

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-33861

(P2011-33861A)

(43) 公開日 平成23年2月17日(2011.2.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/113 (2006.01)	G03G 9/10 351	2H005
	G03G 9/10 361	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 35 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-180440 (P2009-180440)</p> <p>(22) 出願日 平成21年8月3日 (2009.8.3)</p>	<p>(71) 出願人 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</p> <p>(74) 代理人 100096828 弁理士 渡辺 敬介</p> <p>(74) 代理人 100110870 弁理士 山口 芳広</p> <p>(72) 発明者 堀田 洋二郎 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</p> <p>(72) 発明者 寺内 和男 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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 磁性キャリア、二成分現像剤及び補給用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 高現像性と耐スペント性を両立でき、出力速度の高速化や高耐久性が可能で、長期間の使用や低温低湿環境においても、キャリア付着等の画像不良も発生せず良好な画像が得ることである。

【解決手段】 少なくとも磁性キャリアコア表面に樹脂被覆層を形成した磁性キャリアであって、

該樹脂被覆層は少なくとも樹脂組成物とカーボンブラック粒子とを含有し、

該樹脂被覆層をトルエンで溶解した時の粒子の体積基準の粒度分布測定において最大ピークの粒径 P_v が 0.10 μm 以上 1.00 μm 以下であり、最大ピークの半値幅 H_v が 0.05 μm 以上 0.40 μm 以下であり、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v が 65% 以上 95% 以下を満たすことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

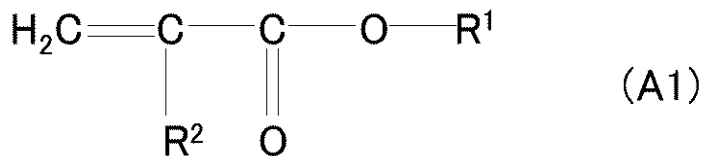
【請求項 1】

少なくとも磁性キャリアコア表面に樹脂被覆層を形成した磁性キャリアであって、
 該樹脂被覆層は少なくとも樹脂組成物とカーボンブラック粒子とを含有し、
 該樹脂被覆層をトルエンで溶解した時の粒子の体積基準の粒度分布測定において、最大ピークの粒径 P_v が $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であり、最大ピークの半値幅 H_v が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.40 \mu\text{m}$ 以下であり、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v が 65% 以上 95% 以下を満たすことを特徴とする磁性キャリア。

【請求項 2】

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくとも下記式 (A1) で表されるモノマーを重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有することを特徴とする請求項 1 に記載の磁性キャリア。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 4 以上 22 以下の炭化水素基を示し、 R^2 は H または CH_3 を示す。)

【請求項 3】

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくとも式 (A1) で表されるモノマーを重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、式 (A1) で表されるモノマーユニットの樹脂に占める割合が 50 質量% 以上 95 質量% 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の磁性キャリア。

【請求項 4】

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくともマクロモノマーと式 (A1) で表されるモノマーとを共重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、

該マクロモノマーユニットは、少なくともアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーを重合することにより得られたマクロモノマー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。

【請求項 5】

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくともマクロモノマーと式 (A1) で表される構造を有するモノマーとを共重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、

マクロモノマーユニットの樹脂に占める割合が 1 質量% 以上 50 質量% 以下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。

【請求項 6】

該磁性キャリアの真密度が、 2.5 g/cm^3 以上 4.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の磁性キャリア。

【請求項 7】

キャリアコアの表面に樹脂被覆層を有する磁性キャリアとトナーとを少なくとも有する二成分系現像剤であり、該磁性キャリアは、請求項 1 乃至 6 のいずれか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 8】

少なくともトナー及び樹脂被覆層を有する磁性キャリアを含有する補給用現像剤を現像器に補給しながら現像し、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必要に応じて現像器から排出す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、

該補給用現像剤はトナー及び磁性キャリアを含み、該磁性キャリア 1 質量部に対して該

10

20

30

40

50

トナーが2乃至50質量部の配合割合で含有されており、

該磁性キャリアは、請求項1乃至6のいずれか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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法において、電子写真感光体、或いは静電記録誘導体である静電潜像担持体上に静電潜像を形成する二成分系現像剤に用いられる磁性キャリア、二成分現像剤及び補給用現像剤である。

【背景技術】

【0002】

近年複写装置やプリンタは、より高速、より高信頼性が厳しく追求されてきている。その結果、現像剤に要求される性能はより高度になり、現像剤の性能向上が達成できなければ、より優れた複写装置本体が成り立たなくなっている。静電荷像を、トナーを用いて現像する方法のうち、トナーを磁性キャリアと混合した二成分系現像剤を使用する二成分系現像方法が高画質を要求されるフルカラー複写機又はプリンタに好適に用いられている。

【0003】

上記二成分系現像剤を構成する磁性キャリアとトナーに対して要求される特性は種々あるが、磁性キャリアに対して特に重要な特性として、適当な帯電性、交番電圧に対する耐圧性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐スペント性、現像性等が挙げられる。その中でも、現像性と耐スペント性に対する性能の向上が求められている。まず現像性に対しては、高速化に対応するための磁性キャリアからのトナー離れを向上させる必要がある。この課題を解決するために、導電性微粒子の分散状態に着目した検討が行なわれてきた。つまり、導電性微粒子を磁性キャリア表面に添加し、磁性キャリアの表面抵抗を下げることで、現像バイアスを印加した際のトナー離れを改善させている。その一例として、カーボンブラックを含有させた導電性複合粒子をキャリア被覆層中に含有させることが行われている（特許文献1）。しかしこの方法だと、現像性向上に対する効果は得られるが、耐スペント性に対しては課題が残る。さらに従来に比べて長寿命を得ようとした場合、導電性複合粒子の脱離が起こり、画像不良が発生してしまうことがある。

【0004】

また、耐スペント性の向上を目的として、導電性粉体を凝集させた状態で存在させた被覆層を持つキャリアが提案されている（特許文献2）。しかしこの提案では、被覆樹脂として熱硬化性のシリコン樹脂が用いられている。熱硬化性樹脂では被覆後の硬化条件によって膜強度や導電性粉体の分散状態は大きく変わってしまう。そのため、微妙な導電性粉体の分散状態の制御が難しく、長期間使用した際にキャリアへの外添剤の付着が起こりやすく帯電付与能の低下や良好な画像が得られにくい。

【0005】

この様に従来手法では、現像性や耐スペント防止という電子写真技術の特性を向上させるためには、処理条件や材料等に関する検討が未だ不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-181935号公報

【特許文献2】特開2002-278168号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、キャリア被覆層中のカーボンブラック粒子の凝集状態を制御することで、高現像性と耐スペント性を両立できる磁性キャリアを得ることにある。それにより、

10

20

30

40

50

高安定、高耐久性の二成分系現像剤を得ることである。また長期間の使用においても、キャリア付着等の画像不良も発生せず良好な画像が得られる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題は、下記の本発明の構成により達成される。

【0009】

< 1 >

少なくとも磁性キャリアコア表面に樹脂被覆層を形成した磁性キャリアであって、該樹脂被覆層は少なくとも樹脂組成物とカーボンブラック粒子とを含有し、

該樹脂被覆層をトルエンで溶解した時の粒子の体積基準の粒度分布測定において最大ピークの粒径 P_v が $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であり、最大ピークの半値幅 H_v が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.40 \mu\text{m}$ 以下であり、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v が 65% 以上 95% 以下を満たすことを特徴とする磁性キャリア。

10

【0010】

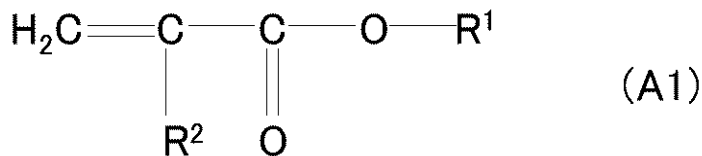
< 2 >

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくとも下記式 (A1) で表されるモノマーを重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有することを特徴とする < 1 > に記載の磁性キャリア。

【0011】

【化1】

20



(式中、 R^1 は炭素数 4 以上 22 以下の炭化水素基を示し、 R^2 は H または CH_3 を示す。)

【0012】

< 3 >

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくとも式 (A1) で表されるモノマーを重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、式 (A1) で表されるモノマーユニットの樹脂に占める割合が 50% 質量% 以上 95% 質量% 以下であることを特徴とする < 2 > に記載の磁性キャリア。

30

【0013】

< 4 >

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくともマクロモノマーと式 (A1) で表されるモノマーとを共重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、

該マクロモノマーユニットは、少なくともアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーを重合することにより得られたマクロモノマーであることを特徴とする < 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の磁性キャリア。

40

【0014】

< 5 >

該樹脂被覆層を形成している樹脂が、少なくともマクロモノマーと式 (A1) で表される構造を有するモノマーとを共重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有し、

マクロモノマーユニットの樹脂に占める割合が 1% 質量% 以上 50% 質量% 以下であることを特徴とする < 4 > に記載の磁性キャリア。

【0015】

< 6 >

50

該樹脂被覆層に含有するカーボンブラック粒子は、平均一次粒子径が10nm以上55nm以下であることを特徴とする<1>乃至<5>のいずれかに記載の磁性キャリア。

【0016】

<7>

該樹脂被覆層に含有するカーボンブラック粒子は、DBP吸油量が20ml/100g以上500ml/100g以下であることを特徴とする<1>乃至<6>のいずれかに記載の磁性キャリア。

【0017】

<8>

該磁性キャリアの真密度が、 2.5 g/cm^3 以上 4.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする<1>乃至<7>のいずれかに記載の磁性キャリア。

10

【0018】

<9>

キャリアコアの表面に樹脂被覆層を有する磁性キャリアとトナーとを少なくとも有する二成分系現像剤であり、該磁性キャリアは、<1>乃至<8>のいずれかに記載の磁性キャリアであることを特徴とする二成分現像剤。

【0019】

<10>

少なくともトナー及び樹脂被覆層を有する磁性キャリアを含有する補給用現像剤を現像器に補給しながら現像し、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必要

20

に応じて現像器から排出す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、

該補給用現像剤はトナー及び磁性キャリアを含み、該磁性キャリア1質量部に対して該トナーが2乃至50質量部の配合割合で含有されており、

該磁性キャリアは、<1>乃至<9>のいずれか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。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、高現像性と耐スペント性を両立できる磁性キャリアが得られる。それにより、出力速度の高速化や高耐久性が可能となった。また長期間の使用や低温低湿環境においても、キャリア付着等の画像不良も発生せず良好な画像が得られる。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明のキャリアの製造方法に用いられるコーティング装置の一例を示す概略的断面図である。

【図2】本発明の電子写真用キャリアの比抵抗を測定する測定装置の一例を示す模式図である。

【図3】カラーレーザープリンターの概略説明図である。

【図4】本発明を好適に使用できる現像装置の概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

40

【0023】

本発明では、少なくとも磁性キャリアコア表面に樹脂被覆層を形成した磁性キャリアであって、該樹脂被覆層は少なくとも樹脂組成物とカーボンブラック粒子とを含有する必要がある。カーボンブラック粒子は磁性キャリアの抵抗を調整するために添加されている。一般的傾向として、磁性キャリアの抵抗が低すぎると、感光体ドラムと磁性キャリアとの間でリークが発生してしまい画像品質が悪化してしまう。また抵抗が高すぎると、現像時に磁性キャリアからのトナー離れが悪化して現像性が悪化してしまう。

【0024】

従来はこの様に、画像品位を向上させるために磁性キャリアにカーボンブラック粒子を

50

添加して抵抗調整を行ってきた。しかし我々が鋭意検討を行った結果、カーボンブラック粒子の凝集状態をコントロールすることで画像品位のみならず、磁性キャリアの耐スペント性が向上し、特にキャリア表面上へのトナーからの外添剤の蓄積に対しても効果が得られることがわかった。つまり、耐久しても磁性キャリアへのスペントが軽減されることで、磁性キャリアの帯電付与能が長期耐久したのちでも維持され易い。また、カーボンブラック粒子が適度に凝集しているため、低温低湿下においてもチャージアップが発生しづらい。この様に、カーボンブラック粒子の凝集状態をコントロールすることで、長期使用や低温低湿下においても適正にトナーを帯電させることができる磁性キャリアを見出すことができた。

【0025】

具体的には、磁性キャリアをトルエンで溶解した時の粒子の体積基準の粒度分布測定において、最大ピークの粒径 P_v が $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であり、最大ピークの半値幅 H_v が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.40 \mu\text{m}$ 以下であり、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v が 65% 以上 95% 以下満たすことが必要であることを見出した。

【0026】

まず、磁性キャリア中のカーボンブラック粒子の粒度分布の測定方法とは、磁性キャリアをトルエンに溶解させ、磁性キャリアから樹脂被覆層を溶出させる。そして、その溶出させた溶液をレーザー回折粒度分布測定機にてカーボンブラック粒子の粒度分布の測定を行う方法である。

【0027】

本発明では、カーボンブラック粒子の体積基準の粒度分布における最大ピークの粒径 P_v が $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。本発明者らは、 P_v が磁性キャリアにおける抵抗に対して大きく関与していると考えている。つまり、 P_v が $0.10 \mu\text{m}$ 未満である場合は、抵抗調整効果が少なく磁性キャリアの抵抗が高くなり白抜けが発生してしまう。また抵抗調整をするためには多量に添加することが必要になり、放置した際に帯電を顕著に漏えいしてしまい、カブリやトナー飛散が発生してしまう。また P_v が $1.00 \mu\text{m}$ より大きい場合は、カーボンブラック粒子の遊離が発生しやすく画像不良が発生してしまう。好ましくは P_v が $0.20 \mu\text{m}$ 以上 $0.85 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは P_v が $0.20 \mu\text{m}$ 以上 $0.75 \mu\text{m}$ 以下である。

【0028】

また本発明では、カーボンブラック粒子の体積基準の粒度分布における最大ピークの半値幅 H_v が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.40 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。本発明者らは、 H_v が磁性キャリアにおける帯電付与に対して大きく関与していると考えている。つまり、 H_v が $0.05 \mu\text{m}$ 未満である場合、カーボンブラック粒子の分布が均一となりすぎているため磁性キャリア自身がチャージアップしてしまいキャリア付着が発生する。つまり、磁性キャリアがトナーを帯電させる際は、両者が摩擦することでトナーに電荷を持たせている。トナーが帯電する際は、同時に磁性キャリアも電荷を持つことになる。磁性キャリアがその電荷を漏えいしないと、磁性キャリアの電荷が高くなりチャージアップしてしまう。それによりトナーが磁性キャリアから離れづらくなり、現像剤としての流動性が悪化することによりキャリア付着を誘発させる原因となっていると考えている。また H_v が $0.40 \mu\text{m}$ より大きい場合は、磁性キャリア表面で電荷を保持する部分と漏えいする部分がより顕著に分かれてしまう。それによりトナーへの帯電付与能にもバラツキが発生するため、トナーの帯電分布がブロードになってしまう。それによってトナーの現像や転写性にバラツキが起こり、粒状感が目立つ画像になってしまう。好ましくは H_v が $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $0.35 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは H_v が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $0.32 \mu\text{m}$ 以下である。

【0029】

さらに本発明では、カーボンブラック粒子の体積基準の粒度分布における全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v が 65% 以上 95% 以下であることが必要であ

10

20

30

40

50

る。本発明者らはFvが磁性キャリアにおける外添剤の蓄積に対して大きく関与していると考えている。つまり、カーボンブラック粒子は磁性キャリア表面の樹脂被覆層中で凝集した状態で存在しているが、その凝集状態の分布が複数であり、かつその分布が特定の比率であることが外添剤の蓄積を抑制するうえで重要であることを見出した。一般的に、外添剤はトナーと同極性であり、かつ磁性キャリアに比べて抵抗が高い。その外添剤が磁性キャリアに付着すると磁性キャリアの帯電付与能を阻害してしまったり、トナーの現像性を阻害したりする。それを抑制するためには、外添剤を磁性キャリアに付着させないことが必要であり、磁性キャリアコート中のカーボンブラックの凝集状態の分布をコントロールすることが重要である。つまり、Fvが95%より大きい場合は、最大ピーク以外の比率が少なく外添剤が蓄積してしまい、帯電が下がったり現像性が悪化したりしてしまう。また、Fvが65%より小さい場合は、最大ピークの比率が少ないためトナーの帯電分布がブロードになってしまう。それによってトナーの現像や転写性にバラツキが起こり、粒状感が目立つ画像になってしまう。好ましくはFvが70%以上90%以下であり、さらに好ましくはFvが73%以上85%以下である。

【0030】

本発明に用いられるカーボンブラック粒子では、平均一次粒子径が10nm以上55nm以下であることが好ましい。より好ましくは25nm以上50nm以下である。平均一次粒子径が10nmより小さいと、均一な分散が困難であり、磁性キャリアの抵抗制御ができず良好な現像性が得られにくい。また、カーボンブラックの平均一次粒子径が55nmより大きい場合には、カーボンブラックの遊離が発生しやすく、画像不良の原因となる。

【0031】

本発明に用いられるカーボンブラック粒子では、好ましくはpHが7以上であり、より好ましくは7.5以上10.5以下である。pHが7より小さいということは、カルボキシル基等の官能基が多く残存していることを意味し、この場合、カルボキシル基の会合が強くなり、カーボンブラックが偏在しやすくなるため、高温高湿下でのトリボ維持性が悪化してしまう。逆に、極端にpHが高すぎてもカーボンブラックが偏在しやすくなるため、pHは10.5以下であることが更に好ましい。

【0032】

本発明に用いられるカーボンブラック粒子の、好ましい揮発分は1%以下であり、より好ましくは0.8%以下である。揮発分が1%より大きいことは、カーボンブラック表面に多くの官能基が存在していることを意味する。このようなカーボンブラックを使用すると、カーボンブラックが磁性キャリア表面に偏在しやすくなるため、高温高湿下でのトリボ維持性が悪化してしまう。

【0033】

本発明に用いられるカーボンブラック粒子では、DBP吸油量が20ml/100g以上500ml/100g以下であることが好ましく、より好ましくは3020ml/100g以上130ml/100g以下である。吸油量が500ml/100gを超えると、カーボンブラックが偏在しやすくなり、高温高湿下でのトリボ維持性が悪化してしまう。一方、吸油量が20ml/100g未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、磁性キャリアの抵抗調整や行いづらくなるため良好な現像性が得られにくい。

【0034】

本発明に用いられるカーボンブラック粒子では、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下であることが好ましい。より好ましくは30m²/g以上90m²/g以下、さらに好ましくは40m²/g以上90m²/g以下であることが良い。さらに、トルエン抽出量が0.1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.05%以下であることが良い。

【0035】

続いて本発明で用いられる、磁性キャリアコアの樹脂被覆層の説明をする。

10

20

30

40

50

【0036】

キャリアコアの樹脂被覆層の形成に用いられる熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-アクリル酸共重合体、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、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

10

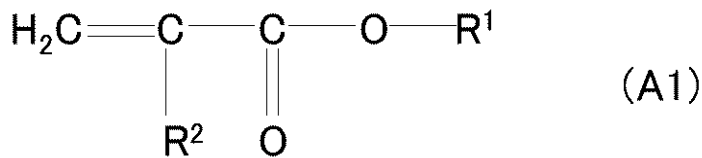
ポリアリレート、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂。より好適に用いることの出来る樹脂としては、Tgが70以上のものが、トナースペントを良好に防止できるために好ましい。

【0037】

本発明においては、樹脂被覆層に少なくとも下記式(A1)で表されるモノマーを重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有することが好ましい。

【0038】

【化2】



20

(式中、R¹は炭素数4以上22以下の炭化水素基を示し、R²はHまたはCH₃を示す。)

【0039】

式(A1)で示される構造を有するモノマーを重合成分として磁性キャリア樹脂被覆層に含有することで、磁性キャリアの帯電付与性を高めることができる。それによって現像剤の帯電安定性を長期間維持しやすい。またカーボンブラック粒子の凝集状態を均一にし

30

やすいためかFvが高くなる傾向を示し、ガサツキの少ない画像が得られやすい。

【0040】

また、R¹の炭素数4以上の炭化水素基としては、鎖状の炭化水素基であっても、環状の炭化水素基であってもよい。R¹が炭素数4以上の炭化水素基を有する上記式(A1)で示される構造を有するモノマーとしては、例えば以下のものが挙げられる。アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸ヘプタデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロブチル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘプチル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸テトラデシル、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ヘキサデシル、メタクリル酸ヘプタデシル及びメタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロブチル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ジシクロペンテニル及びメタクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられ、これらのモノマーから1種あるいは2種以上を選択してもよい。

40

【0041】

樹脂被覆層を形成している樹脂で、式(A1)で表されるモノマーユニットの樹脂に占

50

める割合が50質量%以上95質量%以下であることが好ましい。割合が50質量%より小さくなると、カーボンブラック粒子のHvが大きくなる傾向であり、粒状感が目立つ画像になりやすい。また95質量%より大きいとHvが小さくなる傾向であり、帯電がチャージアップする傾向が見られる。好ましい範囲としては、55質量%以上85質量%以下であり、さらに好ましい範囲としては60質量%以上80質量%以下である。

【0042】

樹脂被覆層を形成している樹脂は、少なくともマクロモノマーと式(A1)で表されるモノマーとを共重合することにより得られた樹脂を少なくとも含有する。該マクロモノマーユニットは、少なくともアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーを重合することにより得られたマクロモノマーであることが好ましい。

10

【0043】

マクロモノマーと式(A1)で表されるモノマーとを共重合することで、キャリアコアとコート樹脂層との密着性を高めることやカーボンブラック粒子のHvをコントロールしやすい。カーボンブラック粒子の凝集体は式(A1)で表されるモノマーによって均一に分散しやすい、一方マクロモノマーは凝集状態を保持する効果が見られる。そのため両者を含有することで、カーボンの凝集体の分散状態を特定の状態にコントロールしやすい。

【0044】

マクロモノマーユニットの樹脂に占める割合が1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。割合が1質量%未満であると、カーボンブラック粒子のHvが小さくなる傾向にある。また割合が50質量%より大きい場合はHvが大きくなる傾向である。好ましい範囲としては、55質量%以上85質量%以下であり、さらに好ましい範囲としては、60質量%以上80質量%以下である。

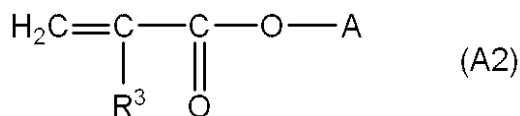
20

【0045】

具体的なマクロモノマーの一例を下記式に示す。

【0046】

【化3】



30

(式中、Aはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、スチレン、アクリロニトリルより選ばれる1種又は2種以上の化合物を重合成分とする重合体を示し、R³はHまたはCH₃を示す。)

【0047】

マクロモノマーの重量平均分子量としては3000以上10000以下が好ましい。密着性を向上させ、カーボンブラック粒子の凝集状態を均一に分散させるためには、重量平均分子量が4000以上7000以下であることがより好ましい。

40

【0048】

また、高湿下での摩擦帯電性を良好にするために、式(A1)で示されるモノマーと、式(A2)で示されるモノマーと、メタクリル酸メチルモノマーとを重合した共重合体であることが好ましい。それぞれの比率は、(A2)の繰り返し回数nが50である場合、モノマー質量比で、(A1):(A2)は、95乃至60:5乃至40の範囲であることが好ましい。また、(A2)の繰り返し回数nが50である場合、(A1):(A2):メタクリル酸メチルは、95乃至30:3乃至30:2乃至40であることが好ましい。

【0049】

樹脂被覆層を形成するための他の樹脂としては、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、無水マレイン

50

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、グリブタール樹脂、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。中でもシリコーン樹脂が離型性を有しているのが好ましい。また、シリコーン樹脂には、カップリング剤を含有しても良い。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤が挙げられる。本発明に好ましく用いられるシランカップリング剤としては、以下のものが挙げられる。

- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
 、 N - - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、
 - クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、
 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド、
 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン(以上トーレ・シリコーン社製)、アリルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、1,3-ジビニルテトラメチルジシラザン、メタクリルオキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド(以上チッソ社製)。

10

20

【0050】

上述した樹脂は、単独でも使用できるが、それぞれを混合して使用してもよい。また、熱可塑性樹脂に硬化剤を混合し硬化させて使用することもできる。

【0051】

また、キャリアの樹脂被覆層中にはカーボンブラック粒子以外の微粒子を含有していても良い。

【0052】

微粒子としては、粒子であればどのようなものでも使用可能である。具体的材料例としては、各種金属化合物(酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛、チタンドープシリカ等の複合酸化物など)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)・カーボンブラック・湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等が挙げられる。また樹脂粒子(ポリメタクリル酸メチル樹脂粒子やメラミン樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子)も用いることができる。

30

【0053】

上記微粒子は、流動性を向上させ磁性キャリアとの均一混合を行うために表面を処理してもよい。

40

【0054】

表面処理剤としては、カップリング剤やシリコーンオイル、脂肪酸金属塩などの処理剤が挙げられる。表面処理を行うことで、例えば、親水基と疎水基を有する化合物であるカップリング剤の場合、親水基側が無機微粒子表面を覆うことで疎水基側が外側になるので、微粒子の疎水化処理がなされ、これにより環境による摩擦帯電量の変動を抑制させることができる。また、アミノ基、フッ素などの官能基を導入したカップリング剤により、摩擦帯電量の制御も容易にできる。

【0055】

また、脂肪酸金属塩としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム

50

【0066】

また該微粒子としては、カーボンブラック粒子と逆極性を示すものの方が好ましい。例えば、カーボンブラック粒子のpHが小さい場合は、カーボンブラック粒子表面にカルボキシル基等の官能基がより多く存在することを意味する。その場合、添加する微粒子としては表面のカチオン性が強い微粒子を用いることで、カーボンブラック粒子の凝集がより安定なものとなるため好ましい。また逆に、pHが大きい場合は、アニオン性が強い表面を用いることが好ましい。この様に微粒子を添加して、その表面にカーボンブラック粒子を吸着させることで、より安定し均一なカーボンブラックの凝集を形成することができ、それが良好な現像性や磁性キャリアへの外添剤の蓄積が抑制できるようになる。

【0067】

磁性キャリアコアとしては、公知のフェライト粒子、マグネタイト粒子、磁性体分散型樹脂キャリアコア等の磁性粒子が使用できる。

【0068】

磁性キャリアコアは、例えば以下に記載するように製造される。

【0069】

磁性キャリアコアは、磁性体を用いて製造される。磁性体としては、鉄、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ルビジウム、ストロンチウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン及びチタンから選ばれる一種または二種以上の元素を含む磁性フェライト粒子、又はマグネタイト粒子が挙げられる。好ましくは、マグネタイト粒子、又は、銅、亜鉛、マンガン、カルシウム、リチウム及びマグネシウムから選ばれる一種または二種以上の元素を少なくとも有する磁性フェライトキャリアコアである。

【0070】

フェライト用磁性体としては以下のものが挙げられる。Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Be-Fe系フェライト、Mn-Mg-Sr-Fe系フェライト、Li-Mg-Fe系フェライト及びLi-Rb-Fe系フェライトの如き鉄系酸化物のフェライト磁性体。

【0071】

鉄系酸化物のフェライトは、それぞれ金属の酸化物、炭酸塩、硝酸塩を湿式あるいは乾式にて混合し、所望のフェライト組成となるよう仮焼成することにより得られる。次いで、得られた鉄系酸化物のフェライトを、サブミクロンまで粉碎する。粉碎されたフェライトに、粒径を調整するための水を20質量%以上50質量%以下加え、結着樹脂として例えばポリビニルアルコール(分子量500以上10,000以下)を0.1質量%以上10質量%以下加えて、スラリーを調製する。このスラリーを、スプレードライヤーを用いて造粒を行い、焼成することでフェライトコアを得ることができる。

【0072】

また、ポーラス状のフェライトコアを得る場合には、造粒時に、空孔密度をコントロールするための炭酸ナトリウムや炭酸カルシウム、及び各種の有機物の如き空孔調整剤を添加する。そしてスラリーを形成し、スプレードライヤーを用いて造粒を行い、焼成することで得ることができる。また、フェライト化反応中の粒子成長を阻害させるような材料を添加することにより、フェライト内部に複雑な空隙を形成することもできる。このような材料としては、酸化タンタル、酸化ジルコニウム等が挙げられる。

【0073】

また、磁性体分散型樹脂キャリアコアを製造するには、例えばビニル系または非ビニル系の熱可塑性樹脂、および磁性体ならびにその他の添加剤を、混合機により十分に混合する。得られた混合物を、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き混練機を用いて溶融・混練する。冷却された溶融・混練物を粉碎して、さらに分級することにより、磁性体分散型樹脂キャリアコアを得ることができる。得られた磁性体分散型樹脂キャリアコアは、さらに熱又は機械的に球形化してもよい。さらに他の方法としては、磁性体分散型樹脂キャリアコアの結着樹脂を形成するためのモノマーを磁性体存在下で重合して得ることもできる。ここで結着樹脂を形成するためのモノマーとしては以下のものが挙げられる。

10

20

30

40

50

ビニル系モノマー、エポキシ樹脂を形成するためのビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂を生成するためのフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂を形成するための尿素とアルデヒド類、メラミンとアルデヒド類が含まれる。

【0074】

フェノール類とアルデヒド類からフェノール樹脂を合成する方法が特に好ましい。この場合は、水性媒体に磁性体およびフェノール類とアルデヒド類を添加し、水性媒体中のフェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で重合させることにより、磁性体分散型樹脂キャリアコアを製造することができる。

【0075】

フェノール樹脂を生成するためのフェノール類は、フェノール（ヒドロキシベンゼン）のほか、フェノール性水酸基を有する化合物であればよい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、*m*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールAの如きアルキルフェノール類；芳香環（例えばベンゼン環）の水素またはアルキル基の水素の一部または全部が、塩素原子や臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類が挙げられる。

10

【0076】

フェノール樹脂を生成するためのアルデヒド類としては以下のものが挙げられる。例えばホルマリン、パラホルムアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド、およびフルフラールであり、より好ましくはホルムアルデヒドである。

【0077】

アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は1以上4以下であることが好ましく、1.2以上3以下であることがより好ましい。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1より小さいと、粒子が生成しにくかったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行しにくいために、生成する粒子の強度が弱くなったりする傾向がある。一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が4よりも大きいと、反応後に水系媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

20

【0078】

フェノール類とアルデヒド類との縮合は、塩基性触媒を用いて行うことができる。該塩基性触媒は通常のレゾール型樹脂の製造に使用されている触媒であればよく、該塩基性触媒の例にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミンの如きアルキルアミンが含まれる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は0.02以上0.3以下であることが好ましい。

30

【0079】

キャリアコアへの樹脂被覆用の溶媒として用いられるものとしては、以下のものが挙げられる。例えばトルエン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、テトラヒドロフランである。これらの溶媒は、単独でも併用して用いてもよい。

【0080】

この溶媒に被覆用材料をビーズの如きメディアを用いた分散機にて分散させることが好ましく用いられる。上記分散機としては例えば、サンドミル、グレンミル、バスケットミル、ボールミル、サンドグラインダー、ビスコミル、ペイントシェイカー、アトライター、ダイノミル、パールミルが挙げられる。カーボンブラック粒子の分散機としてはペイントシェイカーがこの中でも好ましい。

40

【0081】

カーボンブラック粒子の均一な凝集を得るためには樹脂被覆層の分散方法が重要である。より均一な凝集状態を得るためには使用するビーズの粒径を細かく、またビーズの材質が硬いものを選択し、さらにより長時間を行う方が良好なカーボンブラック粒子の状態を作り出すことができる。従来の方法ではホモジナイザーを使用してカーボンブラック粒子の分散を行っていた。しかしその方法だと本願の様にカーボン粒子の凝集をコントロールすることが困難である。また、分散時間が長すぎると作製に非常に時間がかかってしまい好ましくない。そのため、本願ではキャリアを被覆するための樹脂組成物と分散方法を工

50

夫することでカーボンブラックの分散を良好な状態にコントロールすることができた。

【0082】

キャリアコア表面への上記共重合体の被覆処理の方法については、特に制限されず、公知の方法で行うことができる。例えば、磁性キャリアコアとコート樹脂溶液を攪拌しながら溶剤を揮発させ、磁性キャリアコア表面にコート樹脂をコートする所謂浸漬法がある。具体的には、万能混合攪拌機（不二パウダル社製）、ナウターミキサ（ホソカワミクロン社製）等が挙げられる。また、流動層を形成しながらスプレーノズルからコート樹脂溶液を吹きつけ、磁性キャリアコア表面にコート樹脂をコートする方法もある。具体的には、スピラコーター（岡田精工社製）、スパイラフロー（フロイント産業社製）が挙げられる。また、コート樹脂を粒子の状態磁性キャリアコアに対して、乾式でコートを行う方法もある。具体的には、ハイブリダイザー（奈良機械製作所社製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ハイフレックスグラル（深江パウテック製）等の装置を用いた処理方法を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0083】

本発明では樹脂被覆中のカーボンブラックの分散状態をコントロールすることが重要であることともに、さらにその分散をできるだけ維持した状態で被覆して磁性キャリアを作製することも重要である。そのための被覆装置としては、浸漬法による被覆処理方法がより好ましい。何故なら流動層による被覆処理だと、被覆処理を行った後に短時間で乾燥が行われカーボンブラック粒子の凝集状態が変化しやすいためである。流動層では、被覆成分が磁性キャリアコアにスプレー状態で噴霧されるため磁性キャリア粒子の凝集が起こりにくい。しかしその反面、被覆の際に被覆成分が急冷され、コントロールされたカーボンの凝集状態を乱してしまう傾向がある。一方で、浸漬法は、被覆樹脂中で磁性キャリアコアを長時間に渡り攪拌し被覆させるためするためカーボンブラック粒子の凝集状態が維持され好ましい。

【0084】

図1は、円錐状の内周壁面に沿って配設した螺旋翼を有する回転軸を、モータにより公転および自転可能に構成した浸漬法による攪拌混合装置の模式図の一例である。

【0085】

攪拌翼として、スクリュウ式の攪拌翼2を用いている。そして攪拌翼2が逆円錐形状の攪拌混合容器8の上部に設けられており、該攪拌翼2が回転（自転）しながら容器2の内周面に沿って旋回（公転）するように構成されている。磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）は、逆円錐形状の攪拌混合容器8の上部に設けられた原料供給口6から供給され、攪拌翼2の自転によって乾燥容器8の内壁面に沿って上部方向に運ばれ、攪拌翼2の終端では、その回転力により周辺にまき散らされる。そして、攪拌翼2の自転と同時に行われる公転により、磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）は水平の円運動を与えられる。攪拌翼2により磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）は上部へ運ばれるため、攪拌混合容器8内下部で空間が生じ、その空間に磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）が重力により落下していく。以上のように攪拌混合容器8内の磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）が下方から上方に持ち上げられながら攪拌と分散が繰り返される。これにより、磁性体分散型樹脂キャリア粒子（コア）が攪拌混合容器8内全体にわたって効率よく攪拌され、粒子に適度なストレスを与えながら均一に被覆することができる。またその後、必要に応じて焼結処理や篩にかけることで粗大粒子を取り除く工程を加えてもよい。

【0086】

磁性キャリアの240 k A / mの印加磁場に対する飽和磁化は30 A m² / k g以上90 A m² / k g以下であり、かつ残留磁化が2 A m² / k g以上20 A m² / k g以下であり、保磁力が0.4 k A / m以上4.8 k A / m以下であることが好ましい。飽和磁化は、58 A m² / k g以上78 A m² / k g以下の範囲であることがさらに好ましい。

【0087】

上記飽和磁化が90 A m² / k gを超える場合においては、磁気ブラシ上の穂立ちが固くなり、攪拌時、現像剤規制ブレードなどへの衝撃が大きくなり易い傾向が見られる。

【0088】

また、上記飽和磁化が $30 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ に満たない場合においては、磁性キャリアの飛散が生じやすくなる。また、上記残留磁化や保磁力が上記の値を外れると、現像器内での現像剤の搬送性が不安定となりやすく、耐久性が劣る傾向が見られる。また上記残留磁化が大きいと補給用現像剤においては、補給容器中での攪拌により、磁性キャリアの偏析が発生するために排出性が不安定になり好ましくない。

【0089】

上記残留磁化が $20 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 超であるか、保磁力が 4.8 k A / m 超である場合においては、現像剤の流動性が悪化しやすい。残留磁化が $2 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 未満であり、保磁力が 0.4 k A / m 未満であると、流動性が高過ぎて十分に帯電しないトナーが生じる可能性がある。

10

【0090】

本発明の製法により得られる磁性キャリアは、体積基準の 50% 粒径 (D_{50}) が $15.0 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であり、真比重が 2.5 g / cm^3 以上 5.2 g / cm^3 以下であることが好ましい。本発明の磁性キャリアは、 D_{50} が $15.0 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることで、現像極での磁気ブラシの密度が最適化されるとともに、トナーの帯電量分布をシャープにすることができるので、高画質化を図ることができる。より好ましくは、 D_{50} が $20.0 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下である。

【0091】

また、真密度を 2.5 g / cm^3 以上 5.2 g / cm^3 以下とした場合、トナーと磁性キャリアとの真密度の差が好適な範囲となり、トナーに対する帯電の付与性をより良好にすることができる。より好ましくは、 2.5 g / cm^3 以上 4.2 g / cm^3 以下である。即ち、現像器内でのトナーと磁性キャリアとの攪拌が最適化されるので、トナーの帯電が迅速に行われるようになる。それによって、長期にわたって良好な画像を得ることができる。

20

【0092】

また粒子の脱離を抑制するためにも、磁性キャリアと微粒子との比重の差が小さい方が好ましい。比重の差が大きいと、混合工程において微粒子が浮遊しやすく、微粒子が混合層内の上層部に偏析しやすくなる。それによって、表面を少なくとも樹脂組成物で被覆した磁性粒子への微粒子の均一な固着が行われず、高い現像性が得られにくくなる。

30

【0093】

また、本発明の製法により得られる磁性キャリアは、電界強度 5000 V / cm における比抵抗値が、 $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{15} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下であることが現像性を高める上で好ましい。比抵抗値が $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ より低くなると、リークの可能性が高まり、樹脂組成物のコート量を多くする必要があり、磁性キャリア粒子の合一を生じやすくなる。比抵抗値が $1.0 \times 10^{15} \cdot \text{cm}$ を超える場合は、低電界強度において現像性が低下する場合がある。

【0094】

続いて、本発明の磁性キャリアと共に用いられるトナーとしては、公知のものが使用でき、粉碎法、重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等のいずれの方法で製造されたものであってもよい。

40

【0095】

トナーの結着樹脂としては公知の樹脂を使用することができる。具体的には次のものが挙げられる。ポリエステル；ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体から得られる高分子化合物；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イ

50

ソブレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体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単量体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などが挙げられる。

【0096】

本発明に用いられる離型剤としては公知のものが使用可能であり、具体的には次のものが挙げられる。

10

【0097】

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、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、オゾケライト、みつろうの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。

【0098】

さらに、離型剤としては、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニルモノマーをグラフトさせたグラフトワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物なども挙げられる。

20

【0099】

上記離型剤の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では、メインピークが分子量350以上2400以下の領域にあることが好ましく、400以上2000以下の領域にあることがより好ましい。このような分子量分布をもたせることによりトナーに好ましい熱特性を付与することができる。

40

【0100】

本発明に用いられる離型剤の添加量としては、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上10質量部以下、好ましくは2質量部以上8質量部以下含有させるとよい。1質量部より少ないと、熔融時にトナー表面に出て離型性を発揮させるには量が少ないため、かなりの熱量及び圧力が必要となるからである。逆に10質量部を超えるとトナー中での離型剤量が多すぎ、透明性や帯電特性が劣ってしまうからである。

【0101】

本発明に用いられるトナーの着色剤としては、以下に示す顔料及び/又は染料を用いることができる。

50

【0102】

マゼンタ用着色顔料としては、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, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0103】

マゼンタ用染料としては、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.ディスパースバイオレット1等の油溶染料、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等の塩基性染料が挙げられる。

10

【0104】

これら顔料又は染料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と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より好ましい。

【0105】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1以上5個以下置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

20

【0106】

イエロー用着色顔料としては、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, 65, 73, 74, 83, 155, 180、C.I.バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0107】

尚、上記着色剤の使用量は結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上60質量部以下、好ましくは0.5質量部以上50質量部以下である。

30

【0108】

本発明に用いられるトナーは、公知の電荷制御剤と組み合わせて使用することもできる。

【0109】

本発明においては、必要に応じて電荷制御剤として、有機金属化合物をトナーに含有して使用することができる。上記有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましい。上記金属としては、2価以上の金属原子が好ましい。2価の金属としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。このうち、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。3価以上の金属としては Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} が挙げられ、好ましいのは Al^{3+} である。上記金属のうち、特に好ましいのは Al^{3+} である。

40

【0110】

本発明に用いられる上記電荷制御剤の添加量としては、結着樹脂100質量部に対し、0.3質量部以上10質量部以下であり、好ましくは0.5質量部以上7質量部以下である。上記電荷制御剤の添加量が、0.3質量部未満であると帯電立ち上がりの効果が得られず、10質量部より多いと環境変動が大きくなる。

【0111】

本発明に用いられるトナー粒子を製造する方法としては、結着樹脂及び着色剤、その他の内添物を溶融混練し、混練物を冷却後、粉碎及び分級する粉碎方法がある。また懸濁重

50

合方法を用いて直接トナー粒子を生成する方法や、単量体には可溶で、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方法がある。又は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ソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法を用いトナー粒子を製造する方法、及び溶解懸濁造粒法等が挙げられる。

【0112】

上記粉碎方法によるトナー粒子の製造方法について詳細する。

【0113】

原料混合工程では、トナー内添剤として、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、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、ナウターミキサー等が挙げられる。

10

【0114】

上記で配合し、混合したトナー粒子の原料を溶融混練して、結着樹脂類を溶融し、その中に着色剤等を分散させる。その溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、バンパリイミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、1軸または2軸押出機が主流となっており、例えば、神戸製鋼所製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型2軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、プス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。

【0115】

トナー粒子の原料を溶融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

20

【0116】

そして一般的には上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉碎され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター等で粉碎される。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボブックス（ホソカワミクロン社製）等の分級機等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 以下の分級品を得る。

【0117】

本発明に用いられるトナーは、流動化剤が含有されていてもよい。

30

【0118】

例えば、粉碎・分級工程を経た後、得られたトナー粒子に流動化剤などをヘンシェルミキサーの如き混合機で混合させると流動性が向上したトナーを得ることができる。

【0119】

上記流動化剤としては、トナー粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。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等のフッ素系樹脂粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらをシラン化合物、及び有機ケイ素化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。

40

【0120】

本発明において二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナーの濃度として、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。トナーの濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【0121】

本発明において補給剤を調整する場合、トナー及び磁性キャリアを所定量秤量し、混合機にて混合する。混合装置の一例としては、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、ナウターミキサー等が挙げられ

50

る。この中でもV型ミキサーが磁性キャリアの分散性、トナーの帯電立ち上がりを考える
と好ましい。

【0122】

補給用現像剤は、磁性キャリア1質量部に対してトナーが2乃至50質量部の割合で配
合されている。上記好ましい範囲としては、磁性キャリア1質量部に対してトナーが3乃
至30質量部。より好ましい範囲としては、磁性キャリア1質量部に対してトナーが4乃
至20質量部とするのが良い。上記トナーの配合割合が2質量部未満であると、二成分系
現像剤の寿命は向上するものの、磁性キャリア量が多いために、現像器中の二成分系現
像剤を取り除く際に、取り除いた劣化二成分系現像剤を回収するための回収手段が複雑にな
り好ましくない。さらに、補給用現像剤収容器内のトナー量が減少して、補給用現像剤収
容器の交換頻度が多くなり、ユーザーの負荷が増えるばかりでなく、コストアップにも
なり好ましくない。一方、上記トナーの配合割合が50質量部を超えると、トナーと磁性キ
ャリアが補給用現像剤収容器内で偏在し、帯電の安定性が得られにくい。

10

【0123】

本発明の補給用現像剤は、いかなる画像形成装置でも用いることができる。本発明の補
給用現像剤を用いることで、さらにはオートリフレッシュ用の補給用現像剤中からの磁性
キャリア補給量が少なくとも、画質低下を押さえることが出来るなどの本発明の効果が十
分に発揮できる。

【0124】

図3に示すカラーレーザープリンタは、複数個の現像器を有し、一旦第2の画像担持体
である中間転写ベルト60に連続的に多重転写し、フルカラープリント画像を得る4連ド
ラム方式(インライン)プリンタである。

20

【0125】

図3において無端状の中間転写ベルト60が、駆動ローラ36a、テンションローラ3
6b及び2次転写対向ローラ36cに懸架され、図中矢印の方向に回転している。現像器
は、上記中間転写ベルト36に直列に、各色に対応し4本配置されている。

【0126】

イエロートナーを現像する現像器内に配置される、感光ドラム31はその回転過程で、
一次帯電ローラ32により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで不図示の画像
露光手段(カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画
素信号に対応して変調されたレーザービームを出力するレーザスキャンによる走査露光系等
)による画像露光33を受けることにより目的のカラー画像の第1の色成分像(イエロー
成分像)に対応した静電潜像が形成される。

30

【0127】

次いで、その静電潜像が第1現像器(イエロー現像器)により第1色であるイエロート
ナーにより現像される。

【0128】

図3において、感光ドラム31上に形成されたイエロー画像は、中間転写ベルト36と
の一次転写ニップ部へ進入する。転写ニップ部では中間転写ベルト36の裏側に可撓性電
極63を接触当接させている。可撓性電極63には各ポートで独立にバイアス印加可能と
するため、一次転写バイアス源63を各現像器に有している。中間転写ベルト36は1色
目のポートでまずイエローを転写し、次いで先述した同様の工程を経た、各色に対応する
感光ドラム31より順次マゼンタ、シアン、ブラックの各色を各ポートで多重転写する。

40

【0129】

中間転写ベルト36上で形成された4色フルカラー画像は、次いで二次転写ローラ38
により、転写材Pに一括転写され、不図示の定着装置によって溶融定着されカラープリン
ト画像を得る。

【0130】

中間転写ベルト36上に残留する二次転写残トナーは、中間転写ベルトクリーナ39で
ブレードクリーニングされ、次作像工程に備える。

50

【0131】

上記転写ベルト36の材質の選定としては、各色ポートでのレジストレーションを良くするため、伸縮する材料は望ましくなく、樹脂系或いは、金属芯体入りのゴムベルト、樹脂+ゴムベルトが望ましい。

【0132】

図3及び4を参照しながら、本発明に用いることが出来るオートリフレッシュ現像方法について説明する。

【0133】

オートリフレッシュ現像方式を用いた図3及び4の現像装置4の現像動作において、トナーと磁性キャリアとを混合した補給用現像剤48が、補給用現像剤貯蔵室R₃から、補給口50をへて、現像装置34に補給される。

10

【0134】

現像動作を繰り返し行った際に、過剰になった現像剤(劣化した磁性キャリア)は、現像装置34に設けられた現像器側現像剤排出口74から溢出され、現像剤中間回収室75から、現像剤回収オーガ76をへて図示されていない現像剤回収容器に排出される。

【0135】

以下に、本発明に関わる測定方法について詳細に述べる。

【0136】

<微粒子の個数平均粒径(D1)測定>

微粒子の粒度分布測定は、樹脂組成物に含有される樹脂成分が可溶性有機溶媒中に溶解し、微粒子が溶液中に分散した状態で行った。測定装置としては、レーザー回折粒度分布計LS-230型(ベックマンコールター製)を用いて少量モジュールを取り付けて測定した。測定の際に用いた光学モデルは、実数部1.5、虚数部0.3とし、溶媒の屈折率は使用した有機溶媒の屈折率を入力した。

20

【0137】

<磁性粒子、及び磁性キャリアの体積基準の50%粒径(D50)測定>

粒度分布測定は、マイクロトラックMT3300II(日機装社製)にて測定を行った。測定には、乾式測定用のTurbotrac試料供給機を装着して行った。粒径は体積基準の50%粒径(D50)を求めた。測定条件としては、下記の様に測定した。

測定回数:1回、測定時間:10秒、ハード設定:MT3000(乾式測定)、粒子屈折率:1.81、粒子形状:非球形、溶媒:AIR、溶媒屈折率:1.00

30

【0138】

<磁性粒子、及び磁性キャリアの真密度測定>

サンプルの準備としては、電子写真用キャリア磁性キャリアはそのまま測定できるが、磁性粒子は磁性キャリアからの分離が必要となる。分離は以下の方法で行った。まず、磁性キャリア100質量部を蓋つきのガラス瓶に量り取り、トルエン200質量部を添加し、振とう機(YS-8D型:(株)ヤヨイ製)にて振とうした。振とう機の振幅条件は200rpm、2分間とした。振とう後は、ピンの外側から磁性粒子をマグネットにて捕集しつつ、トルエン溶液を分離した。これを5回繰り返した後、真空乾燥機にて50、8時間乾燥させ、常温に冷却し、磁性粒子を得、一方でトルエン溶液より、トルエンを除去することにより樹脂組成物を得て、それらを測定試料とした。

40

【0139】

真密度の測定法としては、ヘリウムによるガス置換式の測定法を用いた。測定装置はアキュピック1330(島津製作所社製)を用いた。測定条件は、ステンレス製の内径18.5mm、長さ39.5mm、容量10cm³のセルに、測定サンプルを4g入れる。次いで、試料セル中のサンプルの容積をヘリウムの圧力変化によって測定し、求められた容積とサンプルの質量から真密度を求める。

【0140】

<微粒子のBET比表面積の測定方法>

BET法に従って、比表面積測定装置「ジェミニ2375 Ver.5.0」(島津製

50

作所社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いてBET比表面積(m^2/g)を算出する。

【0141】

<磁性キャリア中のカーボンブラック粒子の粒度分布測定方法>
二成分系現像剤から以下の方法で磁性キャリアのみを分離する。

【0142】

上記の現像剤から磁性キャリアを分離する方法は、次のようにして行う。

【0143】

(株)エトワス社製 帯電分離式帯電量測定装置を用いて分離を行う。上記測定装置を用いることで、二成分系現像剤から磁性キャリアを効果的に分離することができる。トナーと磁性キャリアを分離する際、一回に1.5gの現像剤を用いた。スリーブに現像剤をセットし、-4kVの印加電圧を与えながら、1分間、2000rpmにてスリーブ内部の磁石(1000ガウス)を回転させると、円筒(ステンレス製)の内側にトナーのみが飛翔し、スリーブ上に磁性キャリアのみが残る。この磁性キャリアを採取することで、現像剤から磁性キャリアを効果的に回収することができる。

10

【0144】

得られた磁性キャリア0.5gに対して、トルエンを50ml加えて発振周波数50kHz、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散機(例えば「VS-150」(ヴェルヴォクリア社製など)を用いて2分間分散処理を行いカーボンブラック粒子を溶出させる。この溶出液を極小容量試料循環器を取り付けたマイクロトラック粒度分布測定装置MT3000(日機装)にて測定を行った。この測定結果より、最大ピークの粒径Pv(μm)、最大ピークの半値幅Hv(μm)、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率Fv(%)をそれぞれ算出した。

20

【0145】

<磁性キャリアの比抵抗の測定方法>

電子写真用キャリアの比抵抗は、図2に概略される測定装置を用いて測定される。抵抗測定セルAは、断面積 2.4cm^2 の穴の開いた円筒状のPTFE樹脂容器25、下部電極(ステンレス製)21、支持台座(PTFE樹脂製)24、上部電極(ステンレス製)22から構成される。支持台座24上に円筒状のPTFE樹脂容器25を載せ、試料(例えば、キャリア)23を約0.7g充填し、充填された試料23に上部電極22を載せ、試料の厚みを測定する。予め試料のないときの厚みを d' (ブランク)、約0.7g充填したときの実際の試料の厚み d 、試料を充填したときの厚み d' (試料)とすると、試料の厚みは下記式で表せる。

30

$$d = d'(\text{試料}) - d'(\text{ブランク})$$

【0146】

電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによってキャリア及びキャリアコア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26(ケスレー6517 ケスレー社製)及び制御用にコンピュータ27を用いる。

【0147】

測定条件は、磁性成分と電極との接触面積 $S = 2.4\text{cm}^2$ 、上部電極の荷重240gとする。

40

【0148】

電圧の印加条件は、エレクトロメーターの内部プログラムを利用し、まず最大1000V印加可能かどうか(電流のリミッターを超えない範囲)をエレクトロメーター自身が判断し、印加電圧の最大値を自動的に決める。その最大電圧値を5分割した電圧をステップとして30秒間保持させた後の電流値を測定する。例えば、最大印加電圧が1000Vの場合には、1000V、800V、600V、400V、200Vを印加し、それぞれのステップで30秒保持後の電流値を測定する。それをコンピュータにより処理することで、電界強度、比抵抗を算出して、グラフにプロットする。比抵抗、電界強度は、下記式にて求められる。

50

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

【0149】

電子写真用キャリアの 5000 V / cm における比抵抗は、グラフ上 5000 V / cm における比抵抗をグラフから読み取る。グラフ上の 5000 V / cm の縦線と実測した比抵抗のラインの交点をもって、5000 V / cm 時の比抵抗値とする。また、交点が存在しない場合には、測定点の外挿を行い、5000 V / cm の縦線の交点をもって、5000 V / cm 時の比抵抗値とする。

【0150】

< 磁性キャリアの磁化の強さの測定方法 >

磁性キャリアの磁化の強さは、振動磁場型磁気特性測定装置 (Vibrating sample magnetometer) や直流磁化特性記録装置 (B - H トレーサー) で求めることが可能である。後述の実施例においては、振動磁場型磁気特性測定装置 BHV - 30 (理研電子 (株) 製) で以下の手順で測定した。

【0151】

円筒状のプラスチック容器にキャリアを十分に密に充填したものを試料として用い、1000 / 4 (kA / m) の外部磁場における磁化モーメントを測定した。また、該容器に充填したキャリアの実際の質量を測定した。これらより、キャリアの磁化の強さ (Am^2 / kg)、残留磁化 (Am^2 / kg)、保磁力 (kA / m) を求めた。

【0152】

< キャリア及び樹脂組成物の体積分布基準 50 % 粒径 (D50) の測定方法 >

粒度分布測定は、マイクロトラック MT3300EX (日機装社製) にて測定を行った。測定には、乾式測定用の Turbo trac 試料供給機を装着して行った。

【0153】

< トナーの結着樹脂及び磁性キャリア被覆用樹脂の分子量測定 >

トナーの結着樹脂の THF 可溶分の分子量分布は、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。

【0154】

まず、室温で 24 時間かけて、結着樹脂をテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0.2 μm 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。

装置 : HLC8120 GPC (検出器 : RI) (東ソー社製)

カラム : Shodex KF - 801、802、803、804、805、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

試料注入量 : 0.10 ml

【0155】

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。

【0156】

< カーボンブラックの DBP 吸油量の測定 >

JIS 4656 / 1 に準じて測定した。

【0157】

10

20

30

40

50

<被覆樹脂中のカーボンブラック粒子の粒度分布測定方法>

磁性キャリアを被覆するための分散液を極小容量試料循環器を取り付けたマイクロトラック粒度分布測定装置MT3000（日機装）にて測定を行った。この測定結果より、最大ピークの粒径 P_v （ μm ）、最大ピークの半値幅 H_v （ μm ）、全ピーク頻度に対する最大ピークが占める頻度比率 F_v （%）をそれぞれ算出した。

【実施例】

【0158】

以下、具体的製造例及び実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0159】

<磁性キャリアコア1の製造例>

下記に示す材料を用いてキャリアコアを作製した。

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液（37質量%水溶液） 5 質量部
- ・マグネタイト粒子（個数平均粒径0.3 μm ） 85 質量部

上記材料と、30質量%アンモニア水5質量部、水25質量部をフラスコに入れ、混合しながら30分間で90℃まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30℃まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5hPa以下）、60℃の温度で乾燥して、マグネタイト粒子がフェノール樹脂中に分散された磁性微粒子分散型のキャリアコアを得た。体積基準の50%粒径（ D_{50} ）は42 μm であった。これをキャリアコア1とする。

【0160】

<磁性キャリアコア2（多孔質磁性コア）の製造例>

工程1（秤量・混合工程）

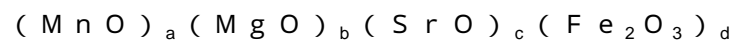
F e ₂ O ₃	59.5 質量%
M n C O ₃	34.5 質量%
M g (O H) ₂	4.5 質量%
S r C O ₃	1.0 質量%

となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、ジルコニア（10mm）のボールを用いた乾式ボールミルで2時間、粉碎・混合した。

【0161】

工程2（仮焼成工程）

粉碎・混合した後、バーナー式焼成炉を用い大気中で950℃で2時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。フェライトの組成は、下記の通りである。



上記式において、 $a = 0.39$ 、 $b = 0.11$ 、 $c = 0.01$ 、 $d = 0.49$

【0162】

なお、上記フェライトは主元素を示す。

【0163】

工程3（粉碎工程）

クラッシャーで0.5mm程度に粉碎した後に、ジルコニア（10mm）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2時間粉碎した。そのスラリーを、ジルコニアのビーズ（1.0mm）を用いた湿式ビーズミルで2時間粉碎し、フェライトスラリーを得た。得られた仮焼フェライト粉碎粒子は、 $D_{50} = 1.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 3.0\mu\text{m}$ であった。

【0164】

工程4（造粒工程）

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。

10

20

30

40

50

【0165】

工程5（本焼成工程）

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、1100で4時間焼成した。

【0166】

工程6（選別工程）

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、多孔質磁性コア粒子1を得た。

【0167】

体積基準の50%粒径（D50）は39μmであった。これをキャリアコア2とする。

10

【0168】

<磁性キャリアコア3（フェライトキャリア）の製造例>

MnOを26.0mol%、MgOを3.0mol%、Fe₂O₃を70.0mol%及びSrCO₃を1.0mol%湿式ボールミルで5時間粉碎、混合し、乾燥させた後、900で3時間保持し、仮焼成を行なった。これを湿式ボールミルで7時間粉碎し、2μm以下とした。このスラリーに分散剤およびバインダー（ポリビニルアルコール）を数重量%添加し、次いでスプレードライヤーにより造粒、乾燥し、体積平均粒径（D50）が40μm程度の造粒品を得た。この造粒品を電気炉にて入れ、窒素ガス中の酸素濃度を2.0vol%に調整した混合ガス中で、1300で3時間保持し、本焼成を行なった。その後、解砕し、さらに篩で篩い分けして、体積平均粒径は40μmの磁性キャリアコア3

20

【0169】

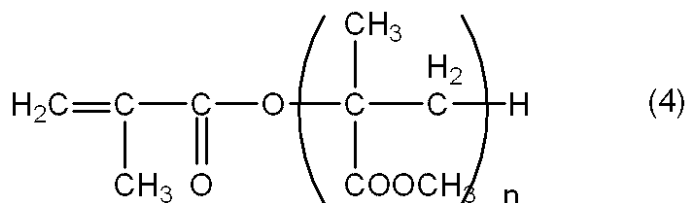
<共重合体1の製造例>

下記式（4）で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基（メタクリロイル基）を有する重量平均分子量5,100のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値n=50）20質量部と、下記式（5）で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー75質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー5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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソパレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液（固形分33質量%）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量は、58,000であった。また、Tgは92であった。これを共重合体1とする。

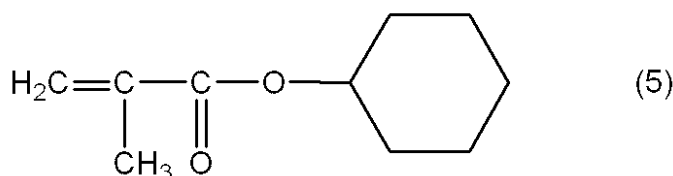
30

【0170】

【化4】



40



【0171】

50

< 共重合体 2 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量5,100のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 50$)2質量部と、式(5)で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー75質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー23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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、45,000であった。また、Tgは90であった。これを共重合体2とする。

10

【0172】

< 共重合体 3 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量3900のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 40$)10質量部と、式(5)で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー80質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー10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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、55,000であった。また、Tgは90であった。これを共重合体3とする。

20

【0173】

< 共重合体 4 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量5,100のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 50$)20質量部と、式(5)で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー50質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー30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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、62,000であった。また、Tgは93であった。これを共重合体4とする。

30

【0174】

< 共重合体 5 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量5,100のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 50$)5質量部と、式(5)で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー95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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、43,000であった。また、Tgは89であった。これを共重合体5とする。

40

50

【 0 1 7 5 】

< 共重合体 6 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量3900のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 40$)10質量部と、メタクリル酸ステアリルモノマー80質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー10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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、51,000であった。また、Tgは89であった。これを共重合体6とする。

10

【 0 1 7 6 】

< 共重合体 7 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量3900のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 40$)1質量部と、メタクリル酸ステアリルモノマー80質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー19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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、41,000であった。また、Tgは88であった。これを共重合体7とする。

20

【 0 1 7 7 】

< 共重合体 8 の製造例 >

式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基(メタクリロイル基)を有する重量平均分子量3900のメタクリル酸メチルマクロマー(平均値 $n = 40$)52質量部と、メタクリル酸ステアリルモノマー45質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー3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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、67,000であった。また、Tgは94であった。これを共重合体8とする。

30

【 0 1 7 8 】

< 共重合体 9 の製造例 >

メタクリル酸ステアリルモノマー98質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー2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質量部、メチルエチルケトン100質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル2.5質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で12時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固形分33質量%)を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、40,000であった。また、Tgは88であった。これを共重合体9とする。

40

【 0 1 7 9 】

< 共重合体 10 の製造例 >

メタクリル酸パーフルオロヘキシルモノマー50質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー50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

50

有する四つ口フラスコに加えた。さらにトルエン 90 質量部、メチルエチルケトン 100 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.5 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下 70 で 12 時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液（固形分 33 質量%）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量は、35,000 であった。また、Tg は 85 であった。これを共重合体 10 とする。

【0180】**<共重合体 11 の製造例>**

式（5）で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー 100 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 質量部、メチルエチルケトン 100 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.5 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下 70 で 12 時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液（固形分 33 質量%）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量は、40,000 であった。また、Tg は 89 であった。これを共重合体 11 とする。

10

【0181】**<共重合体 12 の製造例>**

式（4）で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基（メタクリロイル基）を有する重量平均分子量 5,100 のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値 $n = 50$ ）20 質量部と、メタクリル酸パーフルオロヘキシルモノマー 60 質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー 20 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 質量部、メチルエチルケトン 100 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.5 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下 70 で 12 時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液（固形分 33 質量%）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量は、55,000 であった。また、Tg は 91 であった。これを共重合体 12 とする。

20

【0182】**<共重合体 13 の製造例>**

式（4）で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基（メタクリロイル基）を有する重量平均分子量 3900 のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値 $n = 40$ ）52 質量部と、式（5）で示される構造を有するシクロヘキシルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー 45 質量部、及びメタクリル酸メチルモノマー 3 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 質量部、メチルエチルケトン 100 質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル 2.5 質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下 70 で 12 時間保持し、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液（固形分 33 質量%）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量は、68,000 であった。また、Tg は 94 であった。これを共重合体 13 とする。

30

40

【0183】**<カーボンブラック粒子>**

カーボンブラックの製造方法については特に限定されるものではないが、チャンネル法、ファーネス法などで製造されたものが好適に用いられる。今回用いたカーボンブラック粒子の物性について表にまとめる。

【0184】

【表 1】

カーボンブラック粒子の物性値

	1次個数平均粒径 (nm)	DBP吸油量 (ml/100g)
カーボンブラック粒子1	35	150
カーボンブラック粒子2	53	100
カーボンブラック粒子3	21	200
カーボンブラック粒子4	31	18
カーボンブラック粒子5	40	520
カーボンブラック粒子6	9	150
カーボンブラック粒子7	60	80

10

【0185】

< キャリア 1 の製造例 >

・ 共重合体 1 (固形分 33 質量 %)

100.0 質量部

・ カーボンブラック粒子 1

5.0 質量部

20

上記材料を 2 mm のガラスビーズ 80 質量部とともにマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェーカーで 4 時間分散させた (分散条件 1) 。ガラスビーズをナイロンメッシュで濾し分け、分散液を固形分 10 質量 % になるようにトルエンを加えた。

【0186】

次いで図 1 に示した攪拌混合装置に、この被覆用樹脂組成物とキャリアコアとを入れ、60 で 1 時間攪拌した。その後、100 で 2 時間焼結させ、さらに篩いにかけることで磁性キャリア 1 を作製した。

【0187】

得られたキャリアの平均粒径が 40 μm 、真密度は 3.6 g/cm^3 であった。得られたキャリアの物性を表 2 に示す。

30

【0188】

< キャリア 4 乃至 24 の製造例 >

製造方法を表 2 に記載しているように行うこと以外はキャリア 1 と同様にしてキャリア 2 乃至 24 を得た。得られたキャリアの物性を表 2 に示す。

【0189】

ちなみに、樹脂組成物を得る際のカーボンブラックの分散条件 2 とは、ペイントシェーカーで 8 時間分散させること以外は分散条件 1 と同様である。

【0190】

< トナー製造例 >

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 25 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 25 質量部、テレフタル酸 15 質量部、無水トリメリット酸 3 質量部、フマル酸 25 質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。窒素雰囲気下 200 で 3 時間反応を進め、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂のピーク分子量 M_p は 6000、 T_g は 62 であった。

40

【0191】

次に下記に示す材料及び製法を用いて評価用トナーを作製した。

・ 上記ポリエステル樹脂

100 質量部

50

- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5 . 5 質量部
- ・ パラフィンワックス (融点 75) 5 質量部
- ・ 3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 5 質量部

上記の材料をヘンシェルミキサー (F M - 75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合した後、二軸式押出機 (P C M - 30 型、池貝製作所製) にて熔融混練した。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、トナー粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、機械式粉碎機を用いて微粉碎した後、風力分級機により分級し、トナー分級品を得た。

【 0 1 9 2 】

得られたトナー分級品 100 質量部に対して、BET 比表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアナターゼ型の酸化チタンを 1.0 質量部、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ 1.0 質量部を添加し、ヘンシェルミキサー (F M - 75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合して、評価用トナーを得た。得られたトナーの重量平均粒径 (D4) は $6.5 \mu\text{m}$ であった。

10

【 0 1 9 3 】

{ 実施例 1 }

キャリア 1 を 91.0 質量部に対し、トナーを 9.0 質量部加え、V 型混合機 (V - 20、セイシン企業製) により混合しスタート用現像剤を得た。キャリア 1 の 1.0 質量部に対して、トナー 1 の 7.0 質量部を加え、V 型混合機 (V - 20、セイシン企業製) により混合し補給用現像剤 1 とした。

20

【 0 1 9 4 】

この現像剤をキヤノン製複写機 i R C 5 1 8 0 を用いて画像形成出来るようにした。

【 0 1 9 5 】

現像性の評価結果を表 3 に示す。尚、磁性キャリアの物性評価及び現像性評価の基準を以下に示す。

【 0 1 9 6 】

現像性も良好であり、外添剤の蓄積も抑えられ耐久安定性に優れる現像剤が得られた。

【 0 1 9 7 】

{ 評価項目 }

シアン位置の回転可能な現像器に上記現像剤を入れ、現像条件として、常温低湿 (23、5% R H) 環境下で用いた。そして、現像スリーブと感光体の現像極での間隔 (S - D 間) を $350 \mu\text{m}$ 、感光体に対する現像スリーブ周速を 1.7 倍とした。さらに、V p p 1.0 k V として、コントラスト電位 350 V、カブリ取り電圧 (V b a c k) を 150 V とする。そのときの画像濃度を求めた。そのときの帯電量の評価、キャリア付着、リーク (白ポチ) を評価する。画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。初期及び画像 d u t y 5 % (A 4 用紙にベタ部分の面積比) のチャートを用いて 30000 枚耐久後における画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

30

【 0 1 9 8 】

(画像濃度)

定着画像の画像濃度を X - R i t e 500 シリーズを用いて測定する。具体的にはカラーレーザーコピー用紙に、上記条件で、画像を出力し、ベタ画像の部分の画像濃度を測定する。その場合、任意の 5 点を測定し、その平均値をもって、画像濃度とする。操作手順は、X - R i t e 500 シリーズ添付の「基本操作の手引き」に準じて行う。

40

A : = 0.05 以下 (は、耐久前と耐久後の差の絶対値を示す)

B : 0.05 < 0.10

C : 0.10 < 0.15 (ここまで実用レベル)

D : 0.15 < 0.20

E : < 0.20

【 0 1 9 9 】

(キャリア付着)

50

キャリア付着を評価するときのみ、V b a c kを200Vに変更して普通紙上にベタ白画像の画出しを行った。その際、現像部とクリーナー部との間の感光体ドラム上の部分を透明な接着テープを密着させてサンプリングし、1cm×1cm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、1cm²あたりの付着キャリアの個数を算出する。

A : 10個/cm²未満

B : 10以上20個/cm²未満

C : 20以上50個/cm²未満(ここまで実用レベル)

D : 50以上100個/cm²未満

E : 100個/cm²以上

10

【0200】

(白ポチ)

A 4普通紙上にベタ黒画像を5枚連続して出力して、画像に直径が1mm以上の白く抜けている点の個数をカウントして、5枚中のその個数から評価を行う。

A : 1個未満

B : 1以上10個未満

C : 10以上20個未満(ここまで実用レベル)

D : 20以上100個未満

E : 100個以上

20

【0201】

(帯電量)

帯電量を測定する装置として、吸引分離式帯電量測定器セバソフト STC-1-C1型(三協パイオテック製)を用いる。サンプルフォルダー(ファラデーゲージ)底に目開き20μmのメッシュ(金網)を設置し、その上に、現像剤約0.1gを入れフタをする。この時のサンプルフォルダー全体の質量を秤りW1(g)とする。次にサンプルフォルダーを本体に設置し風量調節弁を調整して吸引圧力を2kPaとする。この状態で2分間吸引しトナーを吸引除去する。この時の電荷Q(μC)とする。また、吸引後のサンプルフォルダー全体の質量を秤りW2(g)とする。この現像剤の帯電量(mC/kg)は下式の如く算出される。電荷Qは、キャリアの電荷であり、トナーの電荷としては、逆極性となる。尚、測定は、常温常湿環境下(23、60%)で実施した。現像剤は、現像器のスリーブ上からサンプリングする。

30

$$\text{帯電量 (mC/kg)} = Q / (W1 - W2)$$

A : = 1以下(は、耐久前と耐久後の差の絶対値を示す)

B : 1 < 3

C : 3 < 5(ここまで実用レベル)

D : 5 < 7

E : < 7

【0202】

(磁性キャリアへの外添剤の蓄積量の測定方法)

二成分系現像剤から磁性キャリアを分離するために、(株)エトワス社製 帯電分離式帯電量測定装置を用いる。上記測定装置を用いることで、トナー中の外添剤を余すことなく効果的に分離することができる。トナーと磁性キャリアを分離する際、一回に1.5gの現像剤を用いた。装置のスリーブに現像剤をセットし、-4kVの印加電圧を与えながら、1分間、2000rpmにてスリーブ内部の磁石(1000ガウス)を回転させる。すると、スリーブ外周に5mmの間隔を空けて配置した円筒(ステンレス製)の内側にトナーのみが飛翔し、スリーブ上に磁性キャリアのみが残る。この磁性キャリアをサンプリングし、そのサンプルを蛍光X線にて測定する。その時、外添剤に含まれる金属元素(今回の場合はシリカ)のX線強度を測定する。この測定を、耐久前後の二成分系現像剤について行う。そして、耐久前の二成分系現像剤から磁性キャリアを分離して得られたシリカの蛍光X線強度(Xa)、耐久後の二成分系現像剤から磁性キャリアを分離して得られた

40

50

シリカの蛍光 X 線強度 (X b) とする。磁性キャリアへの外添剤の蓄積量に関しては、 (X b) / (X a) にて評価を行った。

【 0 2 0 3 】

〔 実施例 2 乃至 1 8 〕

磁性キャリア粒子を変更すること以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果は表 3 に示す。

【 0 2 0 4 】

〔 比較例 1 乃至 6 〕

磁性キャリア粒子 1 8 乃至 2 3 に変更すること以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果は表 3 に示す。

【 0 2 0 5 】

【表 2】

キャリアの処方及び物性

キャリア名	磁性キャリア	被覆層					
		樹脂組成物		樹脂組成物構成材料			
				樹脂成分 (固形分33%)		カーボンブラック粒子	
		名称	被覆量 (質量%)	名称	成分比 (質量部)	名称	成分比 (質量部)
キャリア1	キャリアコア1	樹脂組成物1	1.0	共重合体1 CHMA/MMA/MMAM (75/5/20)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア2	キャリアコア1	樹脂組成物2	1.0	共重合体2 CHMA/MMA/MMAM (75/23/2)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア3	キャリアコア1	樹脂組成物3	1.0	共重合体3 CHMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア4	キャリアコア1	樹脂組成物4	1.0	共重合体4 CHMA/MMA/MMAM (50/30/20)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア5	キャリアコア1	樹脂組成物5	1.0	共重合体5 CHMA/MMAM (95/5)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア6	キャリアコア1	樹脂組成物6	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア7	キャリアコア2	樹脂組成物6	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア8	キャリアコア3	樹脂組成物6	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア9	キャリアコア3	樹脂組成物7	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子2	5.0
キャリア10	キャリアコア3	樹脂組成物8	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子3	5.0
キャリア11	キャリアコア3	樹脂組成物9	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子4	5.0
キャリア12	キャリアコア3	樹脂組成物10	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子5	5.0
キャリア13	キャリアコア3	樹脂組成物11	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子6	5.0
キャリア14	キャリアコア3	樹脂組成物12	1.0	共重合体6 SMA/MMA/MMAM (80/10/10)	100	カーボンブラック 粒子7	5.0
キャリア15	キャリアコア3	樹脂組成物13	1.0	共重合体7 SMA/MMA/MMAM (80/19/1)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア16	キャリアコア3	樹脂組成物14	1.0	共重合体8 SMA/MMA/MMAM (45/3/52)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア17	キャリアコア3	樹脂組成物15	1.0	共重合体9 SMA/MMA (98/2)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア18	キャリアコア3	樹脂組成物16	1.0	共重合体10 PFHMA/MMA (50/50)	100	カーボンブラック 粒子1	5.0
キャリア19	キャリアコア3	樹脂組成物17	1.0	共重合体11 CHMA (100)	100	カーボンブラック 粒子4	5.0
キャリア20	キャリアコア3	樹脂組成物18	1.0	共重合体12 PFHMA/MMA/MMAM (60/20/20)	100	カーボンブラック 粒子4	5.0
キャリア21	キャリアコア3	樹脂組成物19	1.0	共重合体10 PFHMA/MMA (50/50)	100	カーボンブラック 粒子4	5.0
キャリア22	キャリアコア3	樹脂組成物20	1.0	共重合体13 CHMA/MMA/MMAM (45/3/52)	100	カーボンブラック 粒子4	5.0
キャリア23	キャリアコア3	樹脂組成物21	1.0	共重合体11 CHMA (100)	100	カーボンブラック 粒子6	5.0
キャリア24	キャリアコア3	樹脂組成物22	1.0	共重合体12 PFHMA/MMA/MMAM (60/20/20)	100	カーボンブラック 粒子7	5.0

10

20

30

40

50

【表 3】

評価結果

	画像濃度 (現像性)	帯電量	キャリア 付着	白ボチ	外添剤蓄積
実施例1	A (0.02)	A (0.8)	A (3)	A (0)	1.2
実施例2	A (0.02)	B (1.8)	A (3)	A (0)	1.3
実施例3	B (0.06)	B (2.1)	A (5)	A (0)	1.2
実施例4	B (0.09)	B (2.3)	A (6)	A (0)	1.4
実施例5	B (0.10)	B (2.6)	A (9)	A (0)	1.5
実施例6	B (0.08)	B (2.4)	B (12)	A (0)	1.3
実施例7	B (0.09)	B (2.8)	B (12)	A (0)	1.3
実施例8	B (0.08)	C (3.4)	B (16)	A (0)	1.7
実施例9	B (0.08)	C (4.2)	B (16)	B (7)	1.4
実施例10	B (0.07)	B (2.8)	B (17)	C (11)	1.7
実施例11	B (0.07)	B (2.4)	B (12)	B (5)	1.4
実施例12	B (0.08)	C (4.4)	B (18)	C (16)	1.5
実施例13	B (0.09)	C (4.7)	B (16)	B (7)	1.3
実施例14	B (0.09)	B (2.6)	B (15)	B (3)	1.4
実施例15	B (0.07)	C (3.4)	C (25)	C (12)	1.7
実施例16	C (0.12)	C (4.1)	B (18)	B (5)	1.7
実施例17	C (0.11)	C (3.2)	C (23)	C (15)	1.7
実施例18	C (0.14)	C (4.6)	C (35)	C (17)	1.9
比較例1	B (0.06)	D (5.4)	A (8)	C (16)	1.9
比較例2	C (0.12)	E (7.4)	B (17)	B (8)	2.5
比較例3	C (0.13)	D (5.8)	B (13)	E (105)	2.2
比較例4	B (0.09)	C (4.1)	B (14)	E (110)	1.8
比較例5	C (0.12)	E (7.4)	A (8)	B (8)	2.5
比較例6	B (0.06)	D (5.4)	B (17)	C (16)	2.3

10

20

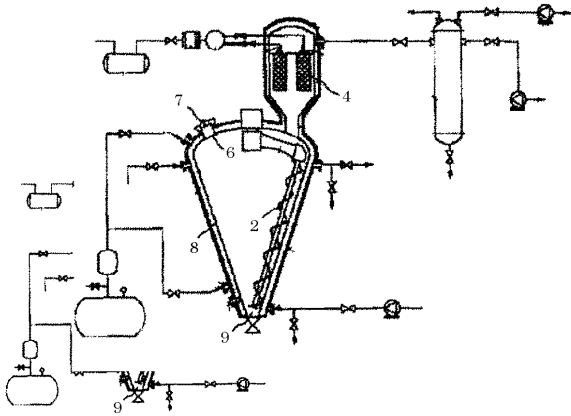
【符号の説明】

【 0 2 0 7 】

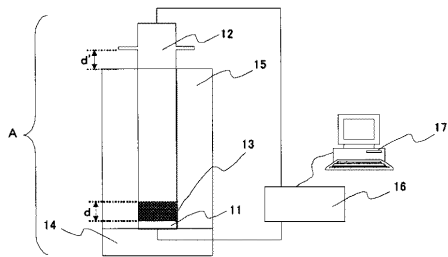
- 4 . バグフィルター
- 6 . 原料供給口
- 7 . 蓋
- 8 . 攪拌混合容器
- 9 . 排出口
- 3 4 . 現像装置
- 4 8 . 補給用現像剤

30

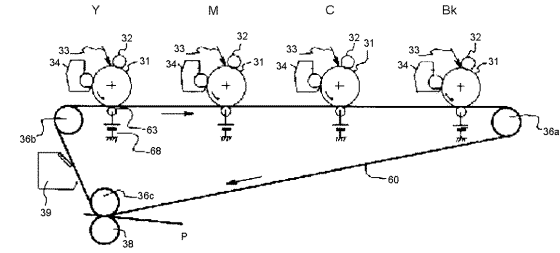
【 図 1 】



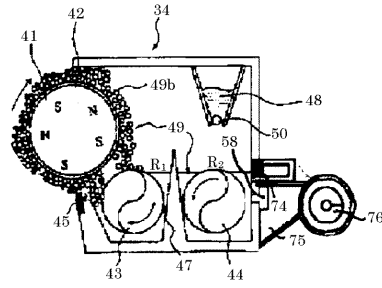
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直樹
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 柳瀬 恵理子
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 梅田 宜良
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 井田 哲也
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

Fターム(参考) 2H005 BA02 BA06 BA07 CA02 CB18 EA05 EA07 EA10 FA01