

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5197194号  
(P5197194)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013.2.15)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9 / 1 1 3 (2006.01)

G 0 3 G 9 / 1 0 3 5 1

G 0 3 G 9 / 1 0 3 4 1

請求項の数 6 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2008-173123 (P2008-173123)  
 (22) 出願日 平成20年7月2日 (2008.7.2)  
 (65) 公開番号 特開2010-14852 (P2010-14852A)  
 (43) 公開日 平成22年1月21日 (2010.1.21)  
 審査請求日 平成23年6月27日 (2011.6.27)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100085006  
 弁理士 世良 和信  
 (74) 代理人 100100549  
 弁理士 川口 嘉之  
 (74) 代理人 100106622  
 弁理士 和久田 純一  
 (74) 代理人 100131532  
 弁理士 坂井 浩一郎  
 (74) 代理人 100125357  
 弁理士 中村 剛  
 (74) 代理人 100131392  
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性キャリアの製造方法、及び該製造方法により製造された磁性キャリア

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子とを、混合装置を用いて混合する混合工程を有する磁性キャリアの製造方法であって、  
 前記混合装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、前記攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備え、前記回転体を回転させることで、前記微粒子及び前記磁性粒子を混合する混合装置であり、  
 前記混合工程において、

i) 前記微粒子及び前記磁性粒子は、前記回転体と前記ケーシングの内周部との間の空間に対する、前記微粒子と前記磁性粒子の空間充填率が、50%以上、98%以下となるように前記混合装置に投入され、

ii) 前記複数の攪拌手段のうちの一部の攪拌手段により、前記回転体の軸方向の一方に送られる、送りと、前記複数の攪拌手段のうちの他の一部の攪拌手段により、前記回転体の軸方向の前記一方とは逆の方向に戻される、戻し、とを行いながら前記微粒子と前記磁性粒子を混合する、

ことを特徴とする、磁性キャリアの製造方法。

【請求項 2】

前記微粒子の個数平均粒径 (D1) が 0.01 μm 以上、3.00 μm 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の製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記微粒子が、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム及びポリメタクリル酸メチル樹脂粒子からなる群から選ばれる 1 以上の微粒子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の製造方法。

【請求項 4】

前記樹脂組成物が少なくともアクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の磁性キャリアの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された磁性キャリア。

【請求項 6】

前記磁性キャリアは、体積基準の 50% 粒径 ( $D_{50}$ ) が  $15\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $100\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、真比重が  $2.5\text{ g/cm}^3$  以上、 $5.2\text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の磁性キャリア。

10

【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、又は静電記録誘導体である静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する二成分系現像剤に用いられる磁性キャリアの製造方法及び該製造方法により製造された磁性キャリアに関する。

【背景技術】

【0002】

20

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。一方、複写装置本体は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。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。

【0003】

静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、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。二成分系現像方法において、磁性キャリアは摩擦帯電により適量の正又は負の帯電量をトナーに付与し、また、該摩擦帯電の静電引力により磁性キャリア表面にトナーを担持する。

30

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。

【0004】

昨今、現像器の小型化に伴う現像剤容量の減少や出力速度の高速化による現像剤攪拌スピードの高速化等、現像器内での現像剤にかかる負担は増大する傾向にある。

まず出力速度の高速化に対応するためには、磁性キャリアからのトナー離れを良くすることで現像性を向上させる必要がある。何故なら、出力速度の高速化を行った場合、二成分現像剤中の磁性キャリアに担持されたトナーが静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像できる時間が短くなるからである。そのため、高現像性の特徴を持つ二成分現像剤の開発が急務である。

40

【0005】

この課題を解決するために、従来の磁性キャリアの製造方法において、様々な検討が行われてきた。その手段の一つとして、磁性キャリア表面に凹凸を形成する方法がある。これは磁性キャリア表面に凹凸を形成することでトナーと磁性キャリアとが接触する頻度が高くなり、トナーにより均一な帯電付与が可能となり、かつ磁性キャリアからのトナー離れが良好になる。それによって、低電界や高速での現像条件においても高い現像性が得られるため、所望の画像濃度が得られやすい。その一例として、磁性粒子を樹脂成分で被覆する時に微粒子を添加することが挙げられる(特許文献1)。しかし、この様に微粒子を同時添加すると、微粒子が樹脂層内部にも分布するため微粒子が表面に析出しづらい。

50

そのため、磁性キャリア表面改質が不十分であり、現像性の向上は十分得られなかった。またトナースペントに対しても、十分な効果が得られないことがあった。

【 0 0 0 6 】

また、この課題を改良するため、樹脂成分による被覆層を設けた磁性キャリアの表面に微粒子を付着させる磁性キャリアが提案されている（特許文献 2）。この磁性キャリアは、磁性キャリアの凹部に微粒子を埋め込むことで、耐久時における外添剤の付着を抑制している。しかしこの方法では、凹部に外添剤を埋め込んでいるため、磁性キャリア表面が平滑になり、現像性の向上は不十分である。また、微粒子の埋め込みを、機械的衝撃だけで行っているため、遊離した微粒子が完全にはなくなり、画像上に白ポチが現れる画像不良の原因になる場合がある。

10

【 0 0 0 7 】

さらに、機械的衝撃力を用いた粉体処理方法として、回転翼型の装置の利点を生かしつつ、従来になく強力な力を処理物に与える粉体処理方法が提案されている（特許文献 3）。この方法によれば、混合、乾燥処理のみならず、複合化（融合化）、表面改質、平滑化、形状制御（球形化等）などの各処理を行うことができる。しかし、この方法を用いて、現像性やスペント防止といった電子写真技術の特性を示すためには、処理条件や材料等に関する検討が未だ不十分であった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 1 9 9 9 8 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 4 1 5 4 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 7 0 9 5 5 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、出力速度を高速化した場合でも、高現像性を維持し、磁性キャリアへのスペントを防止でき、さらに画像不良も発生しづらい磁性キャリアの製造方法を提供することにある。また、出力速度を高速化した場合でも、高現像性を維持し、磁性キャリアへのスペントを防止でき、さらに画像不良も発生しづらい該製造方法により製造された磁性キャリアを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

30

上記の課題は、下記の本発明の構成により達成される。

[ 1 ] 微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子とを、混合装置を用いて混合する混合工程を有する磁性キャリアの製造方法であって、前記混合装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、前記攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備え、前記回転体を回転させることで、前記微粒子及び前記磁性粒子を混合する混合装置であり、前記混合工程において、

i ) 前記微粒子及び前記磁性粒子は、前記回転体と前記ケーシングの内周部との間の空間に対する、前記微粒子と前記磁性粒子の空間充填率が、5 0 % 以上、9 8 % 以下となるように前記混合装置に投入され、

i i ) 前記複数の攪拌手段のうちの一部の攪拌手段により、前記回転体の軸方向の一方  
向に送られる、送りと、前記複数の攪拌手段のうちの他の一部の攪拌手段により、前記回  
転体の軸方向の前記一方向とは逆の方向に戻される、戻し、とを行いながら前記微粒子と  
前記磁性粒子を混合する、ことを特徴とする、磁性キャリアの製造方法。

40

[ 2 ] 前記微粒子の個数平均粒径 ( D 1 ) が 0 . 0 1 μ m 以上、3 . 0 0 μ m 以下であることを特徴とする [ 1 ] に記載の磁性キャリアの製造方法。

[ 3 ] 前記微粒子が、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム及びポリメタクリル酸メチル樹脂粒子からなる群から選ばれる 1 以上の微粒子であることを特徴とする [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の磁性キャリアの製造方法。

[ 4 ] 前記樹脂組成物が少なくともアクリル系樹脂を含有することを特徴とする [ 1 ] 乃至 [ 3 ] のいずれか一に記載の磁性キャリアの製造方法。

50

[ 5 ] [ 1 ] 乃至 [ 4 ] のいずれか一に記載の製造方法により製造された磁性キャリア。  
[ 6 ] 前記磁性キャリアは、体積基準の 5 0 % 粒径 ( D 5 0 ) が 1 5  $\mu$  m 以上、1 0 0  $\mu$  m 以下であり、真比重が 2 . 5 g / c m <sup>3</sup> 以上、5 . 2 g / c m <sup>3</sup> 以下であることを特徴とする [ 5 ] に記載の磁性キャリア。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の好ましい態様によれば、出力速度を高速化した場合でも、高現像性を維持し、磁性キャリアへのスペントを防止できる磁性キャリアの製造方法が提供可能となった。また、出力速度を高速化した場合でも、高現像性を維持し、磁性キャリアへのスペントを防止でき、さらに画像不良も発生しづらい磁性キャリアの提供が可能となった。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

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。まず、本発明の磁性キャリアの製造方法（以下、本発明の製造方法ともいう）について詳しく説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明の磁性キャリアの製造方法は、微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子とを、混合装置を用いて混合する混合工程を少なくとも有する磁性キャリアの製造方法であって、前記混合装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、前記攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備え、前記回転体を回転させることで、前記微粒子及び前記磁性粒子を混合する混合装置であり、前記混合装置に投入される前記微粒子及び前記磁性粒子は、前記回転体と前記ケーシングの内周部との間の空間に対する、投入される前記微粒子と前記磁性粒子の空間充填率が、5 0 % 以上、9 8 % 以下となるように投入量を調節され、前記微粒子と前記磁性粒子は、前記複数の攪拌部材の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の一方向に送られ、前記複数の攪拌部材の他の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の一方向とは逆の方向に戻され、送り戻しとを行いながら混合されることを特徴とする。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の製造方法に用いられる混合装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、該攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備え、回転体を回転させることで、微粒子及び表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子を混合する混合装置である。

30

【 0 0 1 4 】

上記混合装置の一例を、図 1 及び図 2 ( a ) に示す模式図を用いて説明する。

まず、図 1 中の投入口 5 より、微粒子及び表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子を投入する。

このとき、ケーシング 1 の内周部と回転体 2 の間に形成される空間 9 に対する、投入される微粒子及び表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子（被処理物）の空間充填率は、5 0 % 以上、9 8 % 以下である場合に、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子表面への微粒子の固着が均一、且つ、迅速に行える。該空間充填率は、7 0 % 以上、9 6 % 以下であることが好ましい。

40

ここで空間充填率とは、[ 投入される被処理物の仕込み量（質量） ] / [ ( ケーシング 1 の内周部と回転体 2 の間の空間 9 の体積 ) × ( 被処理物の固め見掛け密度 ) ] × 1 0 0 で表される。

該空間充填率が 5 0 % 以上である場合には、回転体 2 表面に設けられた攪拌羽根 3 と被処理物との衝突に加えて、被処理物同士の衝突が十分に行えるとともに、ケーシング 1 の内周部と攪拌羽根 3 の微小間隙における混合処理が効率よく行える。又、空間充填率が従来技術（特開 2 0 0 7 - 4 1 5 4 9 号公報に記載された機械的衝撃力による混合法）よりも高くできるので、タクトアップが可能となる。

上記空間充填率が 5 0 % 未満である場合には、被処理物同士の衝突が不十分となり、従来技術（特開 2 0 0 7 - 4 1 5 4 9 号公報に記載された機械的衝撃力による混合法）と

50

混合強度において差異が生じない。そのため、処理物の表面から微粒子の脱離が発生し、結果、白ボチ画像が発生しやすい。

一方、また、処理物の空間充填率が98%を超えると、処理物の混合が困難となったり、装置の運転に要するトルクが多くなったりする傾向にあり、磁性粒子の破損が発生しやすくなる。

#### 【0015】

又、被処理物の投入の仕方としては、微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子は別々に投入してもよく、ミキサーやミルで投入前に予め混合した状態のものを投入してもよい。本発明の製造方法においては、被処理物同士の衝突が十分であることから、被処理物を別々に投入しても良好な処理が可能であることが利点である。

10

#### 【0016】

次に、投入された被処理物は、回転体2表面に設けられた攪拌羽根3により攪拌・混合されながら、ケーシング1の内周部と攪拌羽根3との微小間隙において混合処理された後、排出口6から処理物として排出される。尚、図1においては、回転体2は、下方に位置する攪拌羽根が紙面の前面を通過して上方へと移動する方向に回転する。この際、図2(a)に示す回転体2表面の攪拌羽根3aは、回転体2の軸方向の一方向(投入口5側 排出口6側)に被処理物を送るための送り攪拌機構として働き、図2(a)に示す回転体2表面の攪拌羽根3bは、回転体2の軸方向の一方向とは逆の方向(排出口6 投入口5)に被処理物を送るための戻し攪拌機構として働く。これらの機構により、被処理物は送りと戻しが繰り返され、ケーシング1内での被処理物の移動経路が複雑且つ長くなる。この送りと戻しにより、攪拌羽根3と被処理物の衝突、また被処理物同士の衝突をより十分に生じさせ、ケーシング1の内周部と攪拌羽根3の微小間隙における混合処理をより効率よく行うことができる。その結果、微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子との混合を均一、且つ、迅速に行うことができる。

20

#### 【0017】

また、回転体2表面に設けられた攪拌羽根3の位置関係としては、以下の例のように配置されていることが好ましい。例えば攪拌羽根3bは、投入口5側の端部位置が、投入口5側の隣接する他の攪拌羽根3aの排出口6側の端部位置と、軸方向の位置において、重なっていることが好ましい。つまり、図2(a)において、攪拌羽根3aの端部位置から垂直方向に線を引くと、攪拌羽根3aと隣接する攪拌羽根3bとが幅dだけ重なる位置関係にあることが好ましい。他の攪拌羽根においても位置関係は同様である。攪拌羽根3aと攪拌羽根3bがこの位置関係にあると、被処理物が攪拌羽根3aの端部から攪拌羽根3bの端部へと移動しやすくなり、回転体2の回転に伴い、被処理物の送りと戻しをより効果的に行うことができる。それによって、処理物の表面から微粒子の脱離を抑制することができ、白ボチ画像の発生を抑えることができる。

30

尚、上記攪拌羽根3aと隣接する攪拌羽根3bとが重なる幅dは、回転体の軸方向の長さLに対して0.5%以上、10.0%以下であることが好ましい。

この値が0.5%未満である場合、被処理物の送りと戻しが不十分であり、微粒子の脱離が発生しやすくなる。また10.0%より大きい場合は被処理物に対する負荷が大きくなり、磁性粒子の破損などが起こりやすくなる。

40

#### 【0018】

さらに、攪拌羽根3の形状としては、図2(a)、(b)、(c)に示した形状を用いることができる。図2(a)に示されるように、攪拌羽根3aもしくは3bといった、送り・戻しの攪拌羽根の他に、図2(b)及び(c)に示されるように回転体の軸方向と同方向に配置された攪拌羽根3cを含んでいても良い。また、攪拌羽根3の形状としては、図2(d)に示されるように、パドル形状であってもよい。

上記攪拌羽根の形状、設置角度に関しては、被処理物の粒径、真比重、流動性によって適宜選択すること可能である。

#### 【0019】

上記攪拌羽根3の周速は、攪拌羽根の最外端部において、5m/sec以上、50m/

50

s e c 以下であることが、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子表面への微粒子の固着がより均一に、且つ、より迅速に行えるという点で好ましい。より好ましくは  $10\text{ m/s e c}$  以上、 $20\text{ m/s e c}$  以下である。

攪拌羽根 3 の周速が上記の範囲内であれば、遊離する微粒子の発生をより抑制することが可能である。また、磁性粒子の割れや欠けを発生させることもなく、安定してより良好な処理を行うことができる。

#### 【0020】

上記ケーシング 1 の内周部と攪拌羽根 3 との間隙は、ケーシング 1 の内周部の内径に対して  $0.1\%$  以上、 $15.0\%$  以下であることが、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子表面への微粒子の固着がより均一に、且つ、より迅速に行えるという点で好ましい。より好ましくは、 $0.5\%$  以上、 $12.0\%$  以下である。

10

ケーシング 1 の内周部と攪拌羽根 3 の間隙が上記の範囲内であれば、周速が上記範囲にある場合と同じく、安定してより良好な処理を行うことができる。

#### 【0021】

上記混合装置を用いた上記被処理物の処理時間は、2分以上、60分以下であることが、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子表面に凹凸を形成し、かつ微粒子の固着をより均一に行える点で好ましい。2分より小さいと、微粒子が遊離しやすく部材汚染やチャージダウンが発生することがある。60分より大きくすると、微粒子が該磁性粒子表面に埋め込まれる傾向にあり、該磁性粒子表面に凹凸が形成され難く、現像性に対する効果が小さくなる傾向にある。

20

#### 【0022】

上記混合装置は、上記回転体を冷却又は加熱するための媒体を流す流路と、上記ケーシングを冷却又は加熱するための媒体を流す流路と、該流路の少なくとも一に媒体を導入し、上記微粒子及び上記表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子を含む被混合物の温度を調節する温度調節手段を備えていることが好ましい。

即ち、上記混合装置は、被処理物を冷却又は加熱し、被処理物の温度を制御するために、冷却水、熱水、スチーム、又はオイル等の媒体を流すことのできるジャケット 4 を有している回転体やケーシングを用いることが好ましい。

#### 【0023】

更に、ケーシング 1 の内周部と回転体 2 との間の空間 9 において、上記微粒子及び上記表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子を含む被混合物が混合されるときにの温度  $T(\quad)$  は、下記式 (1) を満たす範囲に制御されることが好ましい。

30

$$T(\quad) = T_g + 20(\quad) \cdots (1)$$

(式中  $T_g$  は、磁性粒子を被覆した樹脂組成物に含まれる樹脂成分のガラス転移温度を示す。)

尚、被混合物が混合されるときにの温度  $T(\quad)$  とは、ケーシング 1 の内周部の内壁表面に装着した温度計 (熱電対を用いた温度計) によって測定された温度をいう。

上記温度  $T(\quad)$  の更に好ましい範囲は、上記樹脂成分の  $T_g$  以下である。

また、上記  $T(\quad)$  は温度の制御の容易さを考慮すると、 $T_g - 20(\quad) \sim T(\quad)$  を満たすことが好ましい。

40

#### 【0024】

従来の混合方法の場合、被混合物の混合処理時の被混合物の温度は、磁性粒子を被覆した樹脂組成物に含まれる樹脂成分の  $T_g$  以上であることが前提であった。従来の方法で混合処理時の被混合物の温度を  $T_g$  以上にするためには、装置全体を加熱する必要があった。該温度を高くすればするほど、被処理物の偏在や滞留により、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の合一が発生することがあった。一方で、該温度を低くすればするほど、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子への微粒子の固着が不十分となり易く、合一と微粒子の固着を両立することが難しい状況であった。

#### 【0025】

これに対して、本発明の方法では、被処理物の空間充填率の規定と、送りと戻しとを行

50

いながら混合することにより、ケーシングの内周部や攪拌部材と被処理物との衝突に加えて、被処理物同士の衝突が効果的に生じることにより熱が発生する。この熱によって、上記温度を  $T_g$  以上に制御することが容易である。また、被処理物同士の衝突が効果的に生じること、上記温度を上記樹脂成分の  $T_g$  以上としても、従来の混合方法と比較して、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子同士の合一をより抑制することができる。

【0026】

さらに、本発明の方法では、上記温度  $T$  ( ) を  $T_g + 20$  ( ) 以下に制御することにより、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子同士の合一の抑制と、微粒子の固着とを高いレベルで両立できる。それでも、上記温度  $T$  ( ) が  $T_g + 20$  ( ) よりも高い場合は、従来の加熱乾式コート法と同様に、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子同士の合一が発生しやすい。また、ケーシングの内周部や攪拌部材表面への上記樹脂成分の融着や固着が発生することもある。

10

【0027】

本発明の方法では、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子表面に微粒子を固着させる。まず、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子を用いるのは、微粒子を該磁性粒子の表面に均一に固着させるためである。該磁性粒子の表面が樹脂組成物で被覆されていない場合は、磁性粒子の表面に凹凸が多く、その状態で微粒子を添加しても凹部に微粒子が溜まり均一に固着させることができない。そのため添加した微粒子が機能しづらく、現像性に対する良好な特性が得られにくい。また、磁性粒子の表面は主に金属成分で構成されており、微粒子が固着しづらく遊離しやすい。そのため、遊離した微粒子が現像剤中に存在し易くなり、白ボチ等の画像不良が発生する場合があります。好ましくない。

20

【0028】

また、本発明の方法においては、微粒子は表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の最表面に固着させることが必要である。表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の最表面に微粒子を存在させることで、得られた磁性キャリアの表面に凹凸を形成することができる。それによって、現像性の向上が可能となる。

本発明の方法により、上記微粒子を、効率よく、且つ、均一に、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の最表面に固着させることが可能となった。本発明の方法の特徴は先述したように、被処理物同士の衝突を十分行うことにあり、結果、微粒子を表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の最表面に固着させることができる。

30

従来の混合方法では、攪拌部材（羽根）を高速回転させることによる機械的せん断力で微粒子を固着させていた。それに対して、この方法は、上記空間充填率を高く設定できるため、被処理物同士の衝突で混合処理が行われる。従って、比重が軽い微粒子と比重の重い上記磁性粒子を混合しても、均一に固着させることが可能である。

磁性粒子と固着させる微粒子との比重の差は小さいほうが好ましい。そのため、磁性粒子としては比重が小さいものを用いるほうが良い。

【0029】

本発明に用いられる微粒子としては、粒子であればどのようなものでも使用可能である。

40

微粒子の材料としては、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、微粒子の材料として、樹脂微粒子（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。

【0030】

50

上記乾式製法シリカは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。製造方法は公知の方法を用いることができる。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は下記式である。

$$(式) : SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

また、上記製造方法において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。

【 0 0 3 1 】

また、上記湿式製法シリカとしては、アルコキシシランが水が存在する有機溶媒中において、触媒により加水分解、縮合反応させて得られるシリカゾル懸濁液から、溶媒除去、乾燥して、粒子化する、公知のゾルゲル法により製造された球状疎水性シリカが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

上記酸化チタンとしては、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物、例えば、チタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化法（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタン微粒子が挙げられる。該酸化チタンの結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

【 0 0 3 3 】

上記酸化アルミニウムとしては、パイヤー法、改良パイヤー法、エチレンクロルヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火焰分解法により得られる酸化アルミニウム微粉体が挙げられる。該酸化アルミニウムの結晶系としては、 $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、 $\delta$ -型、 $\epsilon$ -型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができ、特に、 $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

【 0 0 3 4 】

上記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などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記微粒子は、流動性を向上させるために、下記表面処理剤を用いてその表面を処理してもよい。該処理により表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子とより均一な混合を行うことができる。

表面処理剤としては、カップリング剤やシリコンオイル、脂肪酸金属塩などの処理剤が挙げられる。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を用いて表面処理を行った場合は、親水基側が微粒子表面を覆い、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が導入されたカップリング剤を用いることにより、摩擦帯電量の制御も容易となる。

表面処理の方法は、上記表面処理剤などを溶媒中に溶解、分散させ、その中に微粒子を添加し、攪拌しながら溶媒を除去して処理する湿式方法が挙げられる。また、カップリング剤、脂肪酸金属塩と微粒子を直接混合して攪拌しながら処理を行う乾式方法などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

上記樹脂微粒子の造粒方法としては、重合体を粉碎処理する方法や、乳化重合、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、分散重合等の粒子重合方法等を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

上記微粒子の個数平均粒径（D1）は、0.01 μm以上、3.00 μm以下であるこ



とが好ましい。より好ましい範囲としては、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $2.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

該微粒子の個数平均粒径 ( $D1$ ) が  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  未満であると、固着させても表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の表面に凹凸ができないため、現像性向上に対する効果が弱くなる。一方、微粒子の個数平均粒径 ( $D1$ ) が  $3.00\text{ }\mu\text{m}$  より大きいと、固着されない微粒子の存在が増加し、遊離しやすくなる。また遊離した微粒子によって現像剤の流動性が低下する傾向にあり、帯電が不均一となりやすく、カブリが発生する場合がある。

#### 【0038】

また、上記微粒子の添加量は、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子 100 質量部に対して、 $0.01$  質量部以上、 $2.00$  質量部以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.10$  質量部以上、 $1.50$  質量部以下である。

上記微粒子の添加量が、該磁性粒子 100 質量部に対して、 $0.01$  質量部未満であるとき、該磁性粒子表面の凹凸が少ないことから現像性に対する効果が低下する場合がある。

一方、上記微粒子の添加量が、該磁性粒子 100 質量部に対して、 $2.00$  質量部より多いと、微粒子の遊離が発生しやすく部材汚染やチャージダウンが発生することがある。この原因は、該磁性粒子と微粒子を混合する工程において、均一な混合が難しくなり、遊離した微粒子が飛散し、部材汚染が発生してしまうためと考えられる。

また、該磁性粒子の表面に存在する微粒子が多すぎるために、微粒子が該磁性粒子とトナーの接触を妨害しやすく、トナーに対する帯電付与能が低下する傾向にあり、チャージダウンが発生しやすくなるためと考えられる。

#### 【0039】

続いて、磁性粒子について説明する。本発明に用いられる磁性粒子は表面が少なくとも樹脂組成物で被覆されている。

上記磁性粒子としては、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。

#### 【0040】

磁性粒子の製造方法は、特に限定されないが、例えば、磁性体を用いて製造される。

上記磁性体としては、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粒子である。

#### 【0041】

上記磁性フェライト粒子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磁性フェライト粒子。

#### 【0042】

上記鉄系酸化物の磁性フェライト粒子は、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磁性フェライト粒子を、サブミクロンまで粉碎する。粉碎された磁性フェライト粒子に、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、焼成することで上記磁性粒子を得ることができる。

#### 【0043】

10

20

30

40

50

また、ポーラス状の磁性粒子を得る場合には、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。

#### 【 0 0 4 4 】

上記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、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挙げられる。

#### 【 0 0 4 5 】

これらのうち、フェノール類とアルデヒド類を用い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。

上記フェノール類は、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。

上記アルデヒド類としては以下のものが挙げられる。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。

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。

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、ポリエチレンイ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。

#### 【 0 0 4 6 】

上記のようにして得られた磁性粒子は樹脂組成物で被覆する必要がある。磁性粒子に樹脂組成物を被覆する方法としては、樹脂成分を溶剤に希釈し、磁性粒子に添加する湿式方法や、溶剤を使用しないで樹脂組成物を粒子として磁性粒子に添加する乾式方法がある。

#### 【 0 0 4 7 】

上記湿式方法に使用される溶剤は、各樹脂成分を溶解できるものであればよく、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

10

20

30

40

50

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。

一方、水溶性の樹脂成分またはエマルジョンタイプの樹脂成分である場合には、水を用いればよい。

【0048】

上記磁性粒子に、溶剤で希釈された樹脂成分を添加する方法としては、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、流動床、及び混練法の如き塗布方法により樹脂成分を含浸させ、その後、溶剤を揮発させる方法が挙げられる。

【0049】

一方、乾式法によって磁性粒子の表面に樹脂組成物を被覆することも可能である。乾式方法の場合、樹脂組成物を微粒子状にして混合装置に導入することが好ましい。樹脂組成物の微粒子化には、溶液重合法や乳化重合法、懸濁重合法などの重合法で作られた樹脂組成物の溶媒を除去して微粒子にする方法が挙げられる。また、溶媒に樹脂組成物を溶解し、得られた樹脂溶液をスプレードライ法でドライアップして、樹脂組成物の微粒子として用いることも可能である。上記混合装置としては、ハイブリダイザーやオングミル、メカノミル、クリプトロン等の高速攪拌ができる水平攪拌型の混合装置等が挙げられる。また、本発明の方法に用いられる混合装置を使用しても良い。

【0050】

上記樹脂組成物を磁性粒子の表面に被覆後、焼き付けする場合は、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれの焼き付け方式の装置を用いてもよい。上記装置としては、例えば、固定式又は流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉又はマイクロウェーブによる焼き付け装置などが挙げられる。焼き付けの温度は、使用する樹脂成分により異なるが、融点またはガラス転移点以上の温度は必要であり、また熱硬化性樹脂または縮合型樹脂では、十分硬化が進む温度まで上げる必要がある。

【0051】

上記樹脂組成物としては、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、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、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレ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、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

これらのうち、樹脂組成物は、アクリル系樹脂を含有することが、熱可塑性であることから微粒子の固着を行うために好ましい。

【0052】

本発明に用いる樹脂組成物は、導電性微粒子を含んでいてもよい。該導電性微粒子は、体積抵抗値が  $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$  以下であることがより好ましい。

該導電性微粒子としては、カーボンブラック微粒子、グラファイト微粒子、酸化亜鉛微粒子、および酸化錫微粒子が挙げられる。特に、カーボンブラック微粒子が好ましい。

これらの導電性微粒子は、少ない添加量でその良導電性により、磁性キャリアの比抵抗値を適宜コントロールすることができる。

【0053】

本発明における上記樹脂組成物の添加量としては、磁性粒子100質量部に対して、樹

10

20

30

40

50

脂組成物 20 質量部以下が好ましい。樹脂組成物が 20 質量部を超えると、やはり遊離したままの樹脂組成物が多く残ってしまう傾向にある。該添加量の更に好ましい範囲は、10 質量部以下である。

#### 【0054】

本発明の磁性キャリアは、上記本発明の製造方法により製造されたことを特徴とする。

また、本発明の製造方法により製造された磁性キャリア（以下、本発明の磁性キャリアともいう）は、体積基準の 50 % 粒径（ $D_{50}$ ）が  $15\ \mu\text{m}$  以上、 $100\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、真比重が  $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$  以上、 $5.2\ \text{g}/\text{cm}^3$  以下であることが好ましい。

本発明の磁性キャリアは、上記体積基準の 50 % 粒径（ $D_{50}$ ）が  $15\ \mu\text{m}$  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  $20\ \mu\text{m}$  以上、 $80\ \mu\text{m}$  以下である。

磁性キャリアの体積基準の 50 % 粒径をコントロールする具体的な手法としては、フェライトキャリアの場合はフェライトコアの焼成条件を変更することや分級すること、また磁性体分散型樹脂粒子の場合は重合条件を変更することや分級することが挙げられる。

#### 【0055】

また、本発明の磁性キャリアにおいて、真比重を  $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$  以上、 $5.2\ \text{g}/\text{cm}^3$  以下とした場合、トナーと磁性キャリアとの真比重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。また、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。さらに、本発明に用いられる微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真比重の差が小さい方が好ましい。該真比重の差が大きいと、上記混合装置を用いて混合する混合工程において、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、表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子への微粒子の均一な固着が行われにくくなり、現像性が低下する傾向にある。該真比重は、 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$  以上、 $4.2\ \text{g}/\text{cm}^3$  以下であることがより好ましい。

上記磁性キャリアの真比重をコントロールする具体的な手法としては、フェライトキャリアの場合はフェライトコアに含まれる軽元素の組成を多くすることや樹脂被覆量を多くすること、また磁性体分散型樹脂粒子の場合は樹脂成分を多くすることが挙げられる。

#### 【0056】

本発明の磁性キャリアの  $240\ \text{kA}/\text{m}$  の印加磁場に対する飽和磁化は  $30\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以上、 $90\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以下であることが好ましく、残留磁化が  $2\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以上、 $20\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以下であることが好ましく、保磁力が  $0.4\ \text{kA}/\text{m}$  以上、 $4.8\ \text{kA}/\text{m}$  以下であることが好ましい。上記飽和磁化は、 $58\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以上、 $78\ \text{Am}^2/\text{kg}$  以下の範囲であることがより好ましい。

上記飽和磁化が  $90\ \text{Am}^2/\text{kg}$  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。

一方、上記飽和磁化が  $30\ \text{Am}^2/\text{kg}$  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易い。

上記残留磁化が  $20\ \text{Am}^2/\text{kg}$  を超える場合、保磁力が  $4.8\ \text{kA}/\text{m}$  を超える場合においては、現像剤の流動性が低下しやすい。一方、残留磁化が  $2\ \text{Am}^2/\text{kg}$  未満である場合、保磁力が  $0.4\ \text{kA}/\text{m}$  未満である場合には、流動性が高過ぎて、トナーへの帯電性が低下する傾向にある。

上記磁性キャリアの磁化量をコントロールする具体的な手法としては、フェライトキャリアの場合はフェライトコアに含まれる組成を調整すること、また磁性体分散型樹脂粒子

の場合は樹脂成分やマグネタイト等の配合量を調整することが挙げられる。

【0057】

また、本発明の磁性キャリアは、電界強度  $5000 \text{ V/cm}$  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。比抵抗値は、 $1.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  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より好ましい。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。一方、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。

上記磁性キャリアの比抵抗値をコントロールする具体的な手法としては、樹脂組成物で被覆する際の被覆量や、被覆する際に公知の抵抗調整剤を添加することでコントロールすることが挙げられる。

【0058】

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。

【0059】

上記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。具体的には以下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。

【0060】

上記トナー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、具体的には以下のものが挙げられる。

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、フィッシュアトロプ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；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、バ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-

10

20

30

40

50

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化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。

#### 【0061】

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。

10

#### 【0062】

上記離型剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上、10質量部以下であることが好ましく、より好ましくは2質量部以上、8質量部以下である。離型剤の添加量が、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て、透明性や帯電特性が低下してしまうからである。

#### 【0063】

上記トナーに用いられる着色剤としては、以下に示す顔料及び／又は染料を用いることができる。

20

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。

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．デイスパースレッド9、C．I．ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C．I．デイ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。

30

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。

#### 【0064】

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。

40

#### 【0065】

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。

#### 【0066】

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質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上、50質量部以下である。

#### 【0067】

50

上記トナーには、必要に応じて電荷制御剤として、有機金属化合物を用いることができる。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。

上記電荷制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し、0.3質量部以上、10質量部以下であることが好ましく、より好ましくは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が低下する傾向にあり、10質量部より多いと環境変動が大きくなる傾向にある。

10

#### 【0068】

上記トナー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を製造する方法、及び溶解懸濁造粒法等が挙げられる。

#### 【0069】

20

上記粉碎方法によるトナーの製造方法について詳細する。

原料混合工程では、トナー内添剤として、結着樹脂、着色剤、及び離型剤等を所定量秤量、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。

上記で配合し、混合したトナー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、バンバリ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、ブス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。

30

トナー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。

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レックス（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 $3\mu m$ 以上、 $11\mu m$ 以下の分級品を得る。

40

#### 【0070】

上記トナーは、流動化剤が含有されていてもよい。

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。

上記流動化剤としては、トナー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。

50

## 【0071】

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%以下であることが好ましく、より好ましくは4質量%以上、13質量%以下である。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。

## 【0072】

本発明において上記二成分系現像剤を調製する方法は、トナー及び磁性キャリアを所定量秤量し、混合装置にて混合する方法が挙げられる。該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。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。

10

## 【0073】

以下に、本発明に関わる測定方法について詳細に述べる。

<回転体とケーシングの内周部との間の空間に対する、投入される微粒子と表面が少なくとも樹脂組成物で被覆された磁性粒子の空間充填率の測定方法>

本発明に用いられる混合装置に回転体等を取り付け混合処理が行える状態にした。そして、混合装置の回転体とケーシングの内周部との間の空間に水を満たし、使用した水の体積 $[cm^3]$ （即ち、該空間の体積 $[cm^3]$ ）を測定した。

次に、混合処理される材料（微粒子及び磁性粒子）を処理時の組成となるように混合し、混合物を作製した。該混合物（被処理物）を、パウダーテスタPT-R（ホソカワミクロン社製）を用い、固め見掛け密度 $(g/cm^3)$ の測定を行った。

20

測定環境は、23、50%RHで行った。また測定は、上記混合物を、目開き150 $\mu m$ の篩を用いて、振幅を1mmで振動させながらちょうど100mlとなるまで混合物を補給しつつ、金属性カップを振幅18mmにて上下往復180回タッピングさせ、タッピング後の混合物から、固め見掛け密度 $P(g/cm^3)$ を計算した。

次いで、下記に示した算出式により空間充填率(%)を得た。

(式)：空間充填率(%) = 上記混合物の仕込み量(質量) / (混合物の固め見掛け密度  $\times$  上記空間の体積)  $\times 100$

本発明の製造方法においては、上記混合物の仕込み量(質量)を変えることで空間充填率(%)を調整することができる。

30

## 【0074】

<磁性粒子、及び磁性キャリアの体積基準の50%粒径(D50)の測定方法>

磁性粒子、及び磁性キャリアの体積基準の50%粒径(D50)は、マイクロトラックMT3300II（日機装社製）を用いて測定を行った。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。測定条件は、下記の条件とした。

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

## 【0075】

<磁性粒子、及び磁性キャリアの真比重の測定>

40

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、ビ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、磁性粒子を得た。一方、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。

真比重の測定法としては、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

50



、5 mm、長さ39.5 mm、容量10 cm<sup>3</sup>のセルに、測定試料を4 g入れた。次いで、試料セル中の測定試料の容積をヘリウムの圧力変化によって測定し、求められた容積と測定試料の質量から真比重を求めた。

#### 【0076】

##### < 微粒子の脱離率の測定方法 >

微粒子の脱離率の測定には、吸引分離式帯電量測定器セパソフト STC-1-C1型（三協バイオテック製）を用いた。サンプルフォルダー（ファラデーゲージ）底に目開き20 μmのメッシュ（金網）を設置し、その上に、1.000 gの磁性キャリアを入れフタをした。この時のサンプルフォルダー全体の質量を秤りW1（g）とした。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4 kPaとした。この状態で1分間吸引し磁性キャリアを吸引除去する。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。脱離率は以下の式で求めた。

（式）：微粒子の脱離率（%）=（W1 - W2）× 100 / W1

#### 【0077】

##### < 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<sup>2</sup>/g）を算出した。

#### 【0078】

##### < 樹脂成分のガラス転移温度（Tg）の測定方法 >

樹脂成分のガラス転移温度（Tg）は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定した。

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た。

具体的には、樹脂成分約10 mgを精秤し、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、測定範囲30～200 の間で、昇温速度10 /minで測定を行った。この昇温過程で、温度40～100 の範囲において比熱変化が得られた。このときの比熱変化が出る前と出た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、樹脂成分のガラス転移温度Tgとした。

#### 【0079】

##### < 磁性キャリアの比抵抗値測定 >

上記磁性キャリアの比抵抗値は、図3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2.4 cm<sup>2</sup>の穴の開いた円筒状のPTFE樹脂容器15、下部電極（ステンレス製）11、支持台座（PTFE樹脂製）14、上部電極（ステンレス製）12から構成される。支持台座14上に円筒状のPTFE樹脂容器15を載せ、試料（磁性キャリア）13を約0.7 g充填し、充填された試料13に上部電極12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0.7 g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。

（式） D = d'（試料） - d'（ブランク）

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磁性キャリアの比抵抗値を求めることができる。測定には、エレクトロメーター16（ケスレー6517 ケスレー社製）及び制御用にコンピュータ17を用いる。

測定条件は、磁性キャリアと電極との接触面積S = 2.4 cm<sup>2</sup>、上部電極の荷重240 gとする。

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、まず印加可能な最大電圧の設定を行う。具体的には電圧を走査し、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1000 Vの場合には、1000 V、800 V、600 V、400 V、200

10

20

30

40

50

V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、比抵抗値を算出して、グラフにプロットする。比抵抗値、電界強度は、下記式にて求められる。

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

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

磁性キャリアの5000 V /  $\text{cm}$ における比抵抗値は、グラフ上5000 V /  $\text{cm}$ における比抵抗値をグラフから読み取る。グラフ上の5000 V /  $\text{cm}$ の縦線と実測した比抵抗値のラインの交点をもって、5000 V /  $\text{cm}$ 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 /  $\text{cm}$ の縦線の交点をもって、5000 V /  $\text{cm}$ 時の比抵抗値とする。

10

【0080】

< 微粒子の体積抵抗値の測定法 >

粉体抵抗測定システム ( MCP - PD41 : 三菱化学製 ) に抵抗率計口レスタGP ( 低抵抗用 ) 、ハイレスタHP ( 高抵抗用 ) をそれぞれのサンプルの抵抗に合わせて接続したものをを用いて測定する。サンプルを3g仕込み、1500 kgfの加重をかける。その時の抵抗値及びサンプルの厚みから体積抵抗値を測定した。なお、測定環境は、20 ~ 25、50 ~ 60 % RHとした。

【0081】

< 微粒子の個数平均粒径 ( D1 ) の測定方法 >

20

本発明の無機微粒子の個数平均粒径は電子顕微鏡により判定される。具体的に粒径の測定は、透過型電子顕微鏡 ( TEM ) により20万倍で無機微粒子像を撮影し、その拡大写真を測定対象として行う。任意の1000個の粒子それぞれに対して、長径と短径との測定を行い、その平均値を粒子の粒径とする。さらにその粒径の平均値を微粒子の個数平均粒径とする。

【実施例】

【0082】

以下、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。尚、以下の配合における「部」、「%」は特に説明が無い場合は質量基準である。

30

【0083】

< 磁性粒子の製造例1 >

フェライト成分として、27.0 mol % の  $\text{MnO}$ 、4.0 mol % の  $\text{MgO}$ 、70.0 mol % の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び1.0 mol % の  $\text{SrCO}_3$  を湿式ボールミルで5時間粉碎、混合し、乾燥させた。得られた乾燥品を、900 で3時間保持し、仮焼成を行なった。この仮焼成品を湿式ボールミルで8時間粉碎し、2  $\mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーにバインダー ( ポリビニルアルコール ) を2.0質量%添加し、次いでスプレードライヤー ( 製造元 : 大川原化工機 ) により造粒、乾燥し、体積基準の50%粒径 ( D50 ) が40  $\mu\text{m}$ 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2.0 vol % に調整した混合ガス中で、1300 で5時間保持し、本焼成を行なった。得られた本焼成品を、解砕し、さらに篩 ( 目開き75  $\mu\text{m}$  ) で篩い分けして、体積基準の50%粒径 ( D50 ) が40  $\mu\text{m}$ の磁性粒子1を得た。

40

【0084】

< 磁性粒子の製造例2 >

スプレードライヤーによる造粒と篩い分け条件を変更して体積基準の50%粒径 ( D50 ) を70  $\mu\text{m}$ にすること以外は磁性粒子1と同様にして磁性粒子2を得た。

【0085】

< 磁性粒子の製造例3 >

スプレードライヤーにより造粒と篩い分け条件を変更して体積基準の50%粒径 ( D50 ) を30  $\mu\text{m}$ にすること以外は磁性粒子1と同様にして磁性粒子3を得た。

50

## 【0086】

## &lt;磁性粒子の製造例4&gt;

下記に示す材料を用いて磁性粒子4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 $\mu\text{m}$ ) 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磁性粒子4を得た。体積基準の50%粒径(D50)は40 $\mu\text{m}$ であった。

10

## 【0087】

## &lt;磁性粒子の製造例5&gt;

フェライト成分として、20.0mol%のMgO、58.0mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び10.0mol%のSrCO<sub>3</sub>を湿式ボールミルで5時間粉碎、混合し、乾燥させた。得られた乾燥品を、900℃で3時間保持し、仮焼成を行なった。この仮焼成品を湿式ボールミルで7時間粉碎し、2 $\mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーにバインダー(ポリビニルアルコール)を1.0質量%、空孔調整剤として炭酸水素ナトリウムを2.0質量%添加し、次いでスプレードライヤー(製造元:大川原化工機)により造粒、乾燥し、体積基準の50%粒径(D50)が40 $\mu\text{m}$ 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、1100℃で3時間保持し、本焼成を行なった。得られた本焼成品を、解砕し、さらに篩(目開き75 $\mu\text{m}$ )で篩い分けして、体積基準の50%粒径(D50)が40 $\mu\text{m}$ で表面がポーラスな磁性粒子5を得た。

20

## 【0088】

## &lt;微粒子の製造例&gt;

## [微粒子1(シリカ1)の製造例]

乾式法で合成された比表面積(BET)が300m<sup>2</sup>/gであるシリカ原体100質量部を予めヘキサメチルジシラザン10質量部によって処理し、その後常温から約260℃まで昇温させ加熱処理を行い、シリカ1を得た。BET比表面積は210m<sup>2</sup>/gであった。

30

## 【0089】

## [微粒子2(シリカ2)の製造例]

製造時における火災中の四塩化珪素ガスの滞留時間を変えることにより、BET比表面積が210m<sup>2</sup>/gであるシリカ原体を用いたこと以外はシリカ1と同様にしてシリカ2を得た。BET比表面積は100m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0090】

## [微粒子3(シリカ3)の製造例]

メタノール、水、アンモニア水存在下、35℃に加温し、攪拌しながら、テトラメトキシシランを滴下し、シリカ微粒子の懸濁液を得た。溶媒置換を行い、得られた分散液に疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを室温で添加し、その後、130℃まで加熱して反応させ、シリカ微粒子表面の疎水化処理を行なった。湿式で篩いを通過させ、粗大粒子を除去後、溶媒を除去し、乾燥することにより、シリカ3(ゾルゲルシリカ)を得た。シリカ3のBET比表面積は34m<sup>2</sup>/gであった。

40

## 【0091】

## [微粒子4(シリカ4)の製造例]

反応温度と攪拌速度を適宜変更すること以外は、シリカ3と同様にして、シリカ4(ゾルゲルシリカ)を得た。シリカ4のBET比表面積は18m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0092】

50

## [微粒子5（シリカ5）の製造例]

反応温度と攪拌速度を適宜変更すること以外は、シリカ3と同様にして、シリカ5（ゾルゲルシリカ）を得た。シリカ5のBET比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0093】

## [微粒子6（シリカ6）の製造例]

反応温度と攪拌速度を適宜変更すること以外は、シリカ3と同様にして、シリカ6（ゾルゲルシリカ）を得た。シリカ6のBET比表面積は $1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0094】

## [微粒子7（チタニア1）の製造例]

硫酸法によって得られたBETが $300\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン原体100質量部をトルエンとエタノールとの混合溶媒に溶解させたヘキサメチルジシラザン10質量部によって表面処理を行い、乾燥解砕工程を経てチタニア（酸化チタン）1を得た。チタニア1のBET比表面積は $206\text{ m}^2/\text{g}$ であった。一次粒子の個数平均粒径が $32\text{ nm}$ であった。

【0095】

## [微粒子8（チタニア2）の製造例]

焼成条件を変えることで二酸化チタン原体のBETを $100\text{ m}^2/\text{g}$ に変えること以外はチタニア1と同様にして、チタニア2を得た。チタニア2のBET比表面積は $62\text{ m}^2/\text{g}$ であった。一次粒子の個数平均粒径が $105\text{ nm}$ であった。

【0096】

## [微粒子9（アルミナ）の製造例]

アルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキサイト微粉体を濾過、乾燥、解砕し微粉体を得た。該微粉体を900で30時間加熱処理した後、解砕して、アルミナ微粉体を生成した。トルエン中で、ヘキサメチルジシラザン10質量部によって処理し、これを乾燥及び解砕して、BET比表面積 $55\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ（酸化アルミニウム）を得た。一次粒子の個数平均粒径が $110\text{ nm}$ であった。

【0097】

## [微粒子10（チタン酸ストロンチウム）の製造例]

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた水酸化チタンを含むスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該水酸化チタンを含むスラリーに塩酸を添加して、pHを0.65に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し上澄み液の電気伝導度が $70\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。水酸化チタンに対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに $\text{SrTiO}_3$ 換算で $0.5\text{ mol}/\text{リットル}$ になるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを83まで6.5/時間で昇温し、83に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返した。

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して6.5質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶の表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

得られたスラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウムを得た。

得られたチタン酸ストロンチウムは、粒子形状が概略立方体または直方体であり、BET比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸ストロンチウムであった。一次粒子の個数平均粒径が $108\text{ nm}$ であった。

【0098】

## [微粒子11（PMMA粒子）の製造例]

メチルメタクリレート単量体に架橋剤を加えて懸濁重合によってPMMA（ポリメタクリル酸メチル）粒子を得た。該PMMA粒子のBET比表面積は $15\text{ m}^2/\text{g}$ であり、一次粒子の個数平均粒径が $307\text{ nm}$ であった。

## 【 0 0 9 9 】

## [ 微粒子 1 2 ( 複合酸化物 ) の製造例 ]

S i C l<sub>4</sub> 及び T i C l<sub>4</sub> を別々の蒸発器中で加熱することにより気化させ、これらの塩化物蒸気を、窒素を用いてバーナーの混合室中に 5 0 : 5 0 の割合で導入する。ここで、これらを水素及び乾燥空気及び / 又は酸素と混合し、バーナーの反応室中で燃焼させ、反応生成物微粒子を得る。その後、反応生成物微粒子を約 1 0 5 に冷却し、引き続き濾過器を用いて捕集する。得られた微粒子を、湿潤空気を用いて 6 0 0 の温度で処理することにより、付着している塩化物を除去して、複合酸化物粒子を得る。この複合酸化物粒子をトルエンとエタノールとの混合溶媒に溶解させたヘキサメチルジシラザン 1 0 質量部によって表面処理を行い、乾燥解砕工程を経て複合酸化物を得た。複合酸化物の B E T 比表面積は 6 0 m<sup>2</sup> / g であり、一次粒子の個数平均粒径が 1 0 1 n m であった。

## 【 0 1 0 0 】

## 【表 1】

表 1 微粒子の物性

	粒子名	B E T 比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	体積抵抗値 (Ω · c m)	個数平均粒径 (n m)
微粒子 1	シリカ 1	210	1. 2E+11	50
微粒子 2	シリカ 2	100	1. 6E+11	10
微粒子 3	シリカ 3	34	5. 1E+09	100
微粒子 4	シリカ 4	18	4. 4E+09	300
微粒子 5	シリカ 5	2	3. 7E+09	1020
微粒子 6	シリカ 6	1	3. 0E+09	2100
微粒子 7	チタニア 1	206	2. 5E+06	32
微粒子 8	チタニア 2	62	7. 1E+07	105
微粒子 9	アルミナ	55	4. 9E+10	110
微粒子 10	チタン酸ストロンチウム	5	7. 4E+08	108
微粒子 11	PMMA 粒子	15	6. 1E+12	307
微粒子 12	複合酸化物	60	3. 5E+09	101

## 【 0 1 0 1 】

## &lt; 磁性キャリア 1 の製造例 &gt;

メタクリル酸メチル ( M M A ) モノマー 1 0 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 9 0 質量部、メチルエチルケトン 1 1 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 8 0 で 8 時間保持し、M M A 重合体溶液を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ ( G P C ) による重量平均分子量は、6 0 , 0 0 0 であった。また、T g は 9 0 であった。

得られた溶液 30 質量部にトルエン 200 質量部を加えて、ホモジナイザーによりよく混合して、コート液を得た。

次いで、1970 質量部の磁性粒子 1 に、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加えた。減圧下 (5 hPa) で 70 に保持して攪拌しながら溶媒を揮発させて、磁性粒子の表面を樹脂で被覆した。

この樹脂で被覆された磁性粒子を、100 で 2 時間攪拌しながら熱処理した。冷却した後、解砕し、さらに目開き 76  $\mu\text{m}$  の篩で粗粒を除去して、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 を得た。

さらに、下記に示した材料及び製法を用いて磁性キャリア 1 を作製した。

- ・表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 100 質量部
- ・シリカ 1 0.5 質量部

10

上記材料を図 1 に示した混合装置を用いて混合を行った。混合条件としては、空間充填率を 75%、攪拌羽根の最外端部の周速を 10 m/sec、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を 3.0 mm、混合処理時間を 20 分間とした。尚、ジャケットには 20 の冷却水を導入した。被混合物が混合されるときに温度の最高温度は 51 であった。得られた磁性キャリア 1 の体積基準の 50% 粒径 ( $D_{50}$ ) は 40  $\mu\text{m}$ 、真比重は 4.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 、シリカ 1 (微粒子) の脱離率は 0.2% であった。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【0102】

< 磁性キャリア 2 の製造例 >

20

メタクリル酸メチルモノマー 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 110 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 80 で 8 時間保持し、MMA 重合体溶液を得た。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、60,000 であった。また、 $T_g$  は 90 であった。

得られた溶液 30 質量部に、カーボンブラック (平均一次粒径 20 nm、体積抵抗値  $9.8 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ ) を 4.5 質量部、さらにトルエン 200 質量部を加えて、ホモジナイザーにより、よく混合して、コート液を得た。

次いで、1970 質量部の磁性粒子 1 に、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加えた。減圧下 (5 hPa) で 70 に保持して攪拌しながら溶媒を揮発させて、磁性粒子の表面を樹脂で被覆した。

30

この樹脂で被覆された磁性粒子を、100 で 2 時間攪拌しながら熱処理した。冷却した後、解砕し、さらに目開き 76  $\mu\text{m}$  の篩で粗粒を除去して、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 2 を得た。

さらに、下記に示した材料及び製法を用いて磁性キャリア 2 を作製した。

- ・表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 2 100 質量部
- ・シリカ 1 0.5 質量部

上記材料を図 1 に示した混合装置を用いて混合を行った。混合条件としては、空間充填率を 75%、攪拌羽根の最外端部の周速を 10 m/sec、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を 3.0 mm、処理時間を 20 分間とした。尚、ジャケットには 20 の冷却水を導入した。被混合物が混合されるときに温度の最高温度は 52 であった。得られた磁性キャリアの  $D_{50}$  が 40  $\mu\text{m}$ 、真比重は 4.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 、シリカ 1 (微粒子) の脱離率は 0.1% であった。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

40

【0103】

< 磁性キャリア 3 の製造例 >

磁性粒子 1 の代わりに磁性粒子 2 を用い、混合装置にハイブリダイザー (奈良機械社製) を用いたこと以外は磁性キャリア 2 と同様に磁性キャリア 3 を作製した。

なお、上記ハイブリダイザーにおける混合条件としては、空間充填率を 75%、攪拌羽

50

【 0 1 0 4 】

シリカ 1 の混合を実施しないこと以外は磁性キャリア 2 と同様に磁性キャリア 4 を作製した。

10

次いで、1970質量部の磁性粒子1に、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加えた。減圧下(5hPa)で70℃に保持して攪拌しながら溶媒を揮発させて、磁性粒子の表面を樹脂で被覆した。

20

【 0 1 0 5 】

## 30

40

【 0 1 0 6 】

すなわち、

- |         |           |
|---------|-----------|
| ・磁性粒子 1 | 1 0 0 質量部 |
| ・シリカ 1  | 0 . 5 質量部 |

50

部との間隙を 3 . 0 m m、混合処理時間を 2 0 分間とした。尚、ジャケットには 2 0 の冷却水を導入した。被混合物が混合されるときに温度の最高温度は 5 1 であつた。得られた磁性キャリア 6 の D 5 0 は 4 0  $\mu$  m、真比重は 4 . 5 g / c m <sup>3</sup>、シリカ 1 (微粒子) の脱離率は 1 0 . 0 % であつた。被覆層の存在がないためか、微粒子の脱離が多く見られた。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

#### 【 0 1 0 7 】

< 磁性キャリア 7 及び 8 の製造例 >

シリカ 1 (微粒子) と表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 の混合工程時に、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 及びシリカ 1 の仕込み量を変えることで空間充填率を変更したこと以外は磁性キャリア 2 と同様にして磁性キャリア 7 及び 8 を作製した。

空間充填率を下げた磁性キャリア 7 は、混合時の被混合物同士の衝突が少なくなるためか、微粒子の脱離が若干多くなった。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

#### 【 0 1 0 8 】

< 磁性キャリア 9 の製造例 >

シリカ 1 (微粒子) と表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 の混合工程時に、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 及びシリカ 1 の仕込み量を変えることで空間充填率を 4 5 % にすること以外は磁性キャリア 2 と同様にして磁性キャリア 9 を作製した。空間充填率が少なすぎるため、シリカ 1 の固着が十分行われず脱離が多く発生した。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

#### 【 0 1 0 9 】

< 磁性キャリア 1 0 の製造例 >

シリカ 1 (微粒子) と表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 の混合工程時に、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 及びシリカ 1 の仕込み量を変えることで空間充填率を 1 0 0 % にすること以外は磁性キャリア 2 と同様にして磁性キャリア 1 0 を作製した。空間充填率が多すぎるため、被混合物同士が衝突しすぎるため、混合時に昇温が発生した。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

#### 【 0 1 1 0 】

< 磁性キャリア 1 1 の製造例 >

乾式被覆方法で表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 を作製し、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 1 にシリカ 1 を固着させて、磁性キャリア 1 1 を作製した。具体的には以下に記載する。

メタクリル酸メチルモノマー 1 0 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 9 0 質量部、メチルエチルケトン 1 1 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 8 0 で 8 時間保持し、MMA 重合体溶液を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ ( G P C ) による重量平均分子量は、6 0 , 0 0 0 であつた。また、T g は 9 0 であつた。

この溶液から溶剤を除去し、得られた固形物をハンマーミルにて粗粉碎することにより、体積基準の 5 0 % 粒径 ( D 5 0 ) が 3 0 0  $\mu$  m である樹脂組成物を得た。

- ・得られた樹脂組成物 1 0 0 質量部
- ・カーボンブラック 1 5 質量部
- ( 平均一次粒径 2 0 n m、体積抵抗値  $9 . 8 \times 1 0^{-2} \cdot \text{cm}$  )

以上の材料を、ヘンシェルミキサーを用いて 2 分間攪拌・混合を行い、樹脂組成物とカーボンブラックの混合物である樹脂組成物 4 を得た。

続いて、下記に示した材料及び製法を用いて表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子を作製した。

- ・磁性粒子 1 9 6 質量 %
- ・上記樹脂組成物 4 4 質量 %



上記材料を図 1 に示した混合装置を用いて磁性粒子 1 の表面への樹脂組成物 4 の被覆を行った。混合条件としては、空間充填率を 80 %、攪拌羽根の最外端部の周速を 10 m / s e c、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を 3 . 0 m m、混合処理時間を 20 分間とした。尚、ジャケットには 15 の冷却水を導入した。

さらに、下記に示した材料及び製法を用いて磁性キャリア 11 を作製した。

- ・ 上記表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 100 質量部
- ・ シリカ 1 0 . 5 質量部

上記材料を図 1 に示した混合装置を用いて混合を行った。混合条件としては、空間充填率を 80 %、攪拌羽根の最外端部の周速を 12 m / s e c、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を 3 . 0 m m、混合処理時間を 20 分間とした。尚、ジャケットには 20 の冷却水を導入した。被混合物が混合されるときに温度の最高温度は 56 であった。得られた磁性キャリア 11 の平均粒径が 40  $\mu$  m、真比重は 4 . 5 g / c m<sup>3</sup>、シリカ 1 (微粒子) の脱離率は 2 . 3 %であった。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【 0 1 1 1 】

< 磁性キャリア 12 ~ 15 の製造例 >

使用する磁性粒子を表 2 に記載したものに变えること以外は、磁性キャリア 11 と同様に磁性キャリア 12 ~ 15 を作製した。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

< 磁性キャリア 16 の製造例 >

シリコーン樹脂 S R 2 4 1 0 (東レダウコーニング(株)製)を、シリコーン樹脂固形分として 10 質量%になるようトルエン 200 質量部で希釈した後、- アミノプロピルトリメトキシシランをシリコーン樹脂に対して 8 質量部添加し、よく混合する。

得られた溶液 1000 質量部に、カーボンブラック(平均一次粒径 20 n m、体積抵抗値  $9 . 8 \times 10^{-2}$   $\cdot$  c m)を 15 質量部加えて、ホモジナイザーによりよく混合して、コート液を得た。

次いで、1970 質量部の磁性粒子 1 に、剪断応力を連続して加えながら攪拌しつつ、上記コート液を徐々に加えた。減圧下(5 h P a)で 70 に保持して攪拌しながら溶媒を揮発させて、磁性粒子の表面を樹脂で被覆した。

この樹脂で被覆された磁性粒子を、100 で 2 時間攪拌しながら熱処理した。冷却した後、解砕し、さらに目開き 76  $\mu$  m の篩で粗粒を除去して、表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子を得た。

さらに、下記に示した材料及び製法を用いて磁性キャリア 16 を作製した。

- ・ 上記表面が樹脂組成物で被覆された磁性粒子 100 質量部
- ・ シリカ 1 0 . 5 質量部

上記材料を図 1 に示した混合装置を用いて混合を行った。混合条件としては、空間充填率を 70 %、攪拌羽根の最外端部の周速を 10 m / s e c、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を 3 . 0 m m、混合処理時間を 20 分間とした。尚、ジャケットには 10 の冷却水を導入した。被混合物が混合されるときに温度の最高温度は 45 であった。得られた磁性キャリア 16 の平均粒径が 40  $\mu$  m、真比重は 4 . 5 g / c m<sup>3</sup>、シリカ 1 (微粒子) の脱離率は 0 . 7 %であった。得られた磁性キャリアの物性を表 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

< 磁性キャリア 17 ~ 27 の製造例 >

混合する微粒子を表 2 に記載したものに変更すること以外は磁性キャリア 16 と同様に行って、磁性キャリア 17 ~ 27 を作製した。得られたキャリアの物性を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

< トナーの製造例 >

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

2.5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2.5質量部、テレフタル酸1.5質量部、無水トリメリット酸3質量部、フマル酸2.5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、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ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定されたピーク分子量(Mp)は6000、Tgは62℃であった。

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
- ・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-tert-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(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で混合した後、二軸式押出機(PCM-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1mm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。得られたトナー分級品100質量部に対して、BET比表面積100m<sup>2</sup>/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130m<sup>2</sup>/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(FM-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6.5μmであった。

【0115】

<実施例1>

91.0質量部の上記磁性キャリア1に対し、上記評価用トナーを9.0質量部加え、V型混合機(V-20、セイシン企業製)により混合し現像剤を得た。この現像剤をキヤノン製複写機iRC5180(評価機)に装填し、下記に記載された評価項目を実施した。

下記評価項目の評価結果を表3に示す。

【0116】

<評価項目>

上記評価機のシアン位置の回転可能な現像器に上記現像剤を入れた。現像条件としては、常温低湿(23℃、5%RH)環境下、現像スリーブと感光体の現像極での間隔(S-D間)を350μm、感光体に対する現像スリーブの周速を1.7倍とした。さらに、Vpp1.0kVとして、コントラスト電位350V、カブリ取り電圧(Vback)を150Vとした。そして、該現像条件で、下記に示す画像濃度、キャリア付着、リーク(白ボチ)、及び帯電量の評価を実施した。なお、評価は、初期、及び、画像duty5%(A4用紙にベタ部分の面積比が5%)のチャートを用いて30000枚耐久出力後において実施した。

【0117】

<画像濃度>

定着画像の画像濃度をX-Rite500シリーズ(X-Rite社)を用いて測定した。具体的にはカラーレーザーコピー用紙(キヤノン社)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した。その場合、任意の5点を測定し、その平均値をもって、画像濃度とした。操作手順は、X-Rite500シリーズ添付の「基本操作の手引き」に準じて行った。評価方法としては、初期の濃度に対する耐久後の濃度変化の差を下記の評価基準にて行った。

(評価基準)

- A: = 0.05以下(は、初期と耐久後の濃度差の絶対値を示す)
- B: 0.05 < 0.10
- C: 0.10 < 0.15(ここまで実用レベル)

D : 0 . 1 5 < 0 . 2 0

E : 0 . 2 0 <

# 【 0 1 1 8 】

## < キャリア付着 >

キャリア付着を評価するときのみ、V b a c kを200 Vに変更して普通紙上にベタ白画像の画出しを行い、初期画像にて評価を行った。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、1 c m × 1 c m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、1 c m<sup>2</sup>あたりの付着キャリアの個数を算出した。

( 評価基準 )

10

A : 1 0 個 / c m<sup>2</sup> 未満

B : 1 0 以上 2 0 個 / c m<sup>2</sup> 未満

C : 2 0 以上 5 0 個 / c m<sup>2</sup> 未満 ( ここまで実用レベル )

D : 5 0 以上 1 0 0 個 / c m<sup>2</sup> 未満

E : 1 0 0 個 / c m<sup>2</sup> 以上

# 【 0 1 1 9 】

## < リーク ( 白ボチ ) >

初期からA4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1 m m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。

( 評価基準 )

20

A : 1 個未満

B : 1 以上 1 0 個未満

C : 1 0 以上 2 0 個未満 ( ここまで実用レベル )

D : 2 0 以上 1 0 0 個未満

E : 1 0 0 個以上

# 【 0 1 2 0 】

## < 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パソフト S T C - 1 - C 1 型 ( 三協パイオテック製 ) を用いた。サンプルフォルダー ( ファラデーゲージ ) 底に目開き20 μ mのメッシュ ( 金網 ) を設置し、その上に、現像剤約0.1 gを入れフタをした。この時のサンプルフォルダー全体の質量を秤りW1 ( g ) とした。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2 k P a とした。この状態で2分間吸引しトナーを吸引除去した。この時の電荷Q ( μ C ) とした。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 ) とした。この現像剤の帯電量 ( m C / k g ) 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。評価方法としては、初期の帯電量に対する耐久後の帯電量変化の差を下記の評価基準にて行った。尚、測定は、常温常湿環境下 ( 2 3 、 6 0 % ) 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した。

30

( 式 ) : 帯電量 ( m C / k g ) = Q / ( W 1 - W 2 )

( 評価基準 )

40

A : = 1 以下 ( は、初期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 <

# 【 0 1 2 1 】

## < 実施例 2 >

磁性キャリア2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。評価結果を表3に示す。現像性も良く、画像濃度も十分得られていた。しかも、磁性キャリア粒子に抵抗調整剤が添加されているためか、帯電量の安定性も良好であった。

50

## 【 0 1 2 2 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

磁性キャリア 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。評価結果を表 3 に示す。ハイブリタイザーでシリカ（微粒子）を混合しても、きちんと固着されずシリカが脱離していた。そのため、画だし評価を行っても初期から白ボチレベルが悪く、耐久評価は中止した。

## 【 0 1 2 3 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

磁性キャリア 4 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）が磁性キャリア粒子表面に存在しないため、所望の画像濃度が得られなかった。

10

## 【 0 1 2 4 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

磁性キャリア 5 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）を磁性粒子の樹脂被覆層に添加したため、微粒子が磁性キャリア粒子表面に多く存在しないため、所望の画像濃度が得られず、さらには帯電量が低下した。

## 【 0 1 2 5 】

## &lt; 比較例 4 &gt;

磁性キャリア 6 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。評価結果を表 3 に示す。樹脂被覆層が存在しないため、シリカ（微粒子）が固着せず白ボチ画像が発生し実用レベルではなかった。さらに帯電量や画像濃度も非常に悪いものであった。

20

## 【 0 1 2 6 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

磁性キャリア 7 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）の固着が十分行われていなかったため、白ボチが若干悪くなったが実用上問題ないレベルであった。

## 【 0 1 2 7 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

磁性キャリア 8 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）が埋没しすぎているためか、画像濃度が若干悪化した実用上全く問題なかった。

30

## 【 0 1 2 8 】

## &lt; 比較例 5 &gt;

磁性キャリア 9 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）の脱離が多く、白ボチ画像が発生し実用レベルではなかった。

## 【 0 1 2 9 】

## &lt; 比較例 6 &gt;

磁性キャリア 10 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。評価結果を表 3 に示す。シリカ（微粒子）の混合時の混合強度が強すぎシリカが埋没したために、所望の画像濃度が得られなかった。また帯電量も低下する傾向にあった。

40

## 【 0 1 3 0 】

## &lt; 実施例 5、6、及び 7 &gt;

磁性キャリア 11、12、及び 13 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。評価結果を表 3 に示す。磁性キャリア粒子の粒径を大きくすると微粒子が脱離する傾向を示すが、磁性キャリア 12 まで大きくしても実用上問題ないレベルであった。逆に粒径を小さくするとキャリア付着が若干悪化する傾向を示すが実用上は問題ないレベルであった。

## 【 0 1 3 1 】

50

## &lt; 実施例 8、及び 9 &gt;

磁性キャリア 14、及び 15 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。磁性キャリアの真比重を小さくして固着させる微粒子に近づくことで、微粒子と磁性キャリアが混合されやすくなり微粒子の脱離が抑えられた。また、磁性キャリア 15 の方が若干キャリア付着が悪化する傾向であったが、磁性キャリア 14、及び 15 とともに良好な結果が得られた。

【 0 1 3 2 】

## &lt; 実施例 10 ~ 21 &gt;

磁性キャリアを表 3 に記載されたもの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 1 3 3 】

【表 2 - 1】

表2 キャリアの処方及び物性

キャリア名	磁性粒子	被覆層			微粒子との混合工程							D50 ( $\mu\text{m}$ )	真比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	微粒子 脱離率 (%)	
		樹脂組成物		樹脂組成物構成材料	微粒子		混合方法	充填率 (体積%)	周速 ( $\text{m}/\text{sec}$ )	混合時間 ( $\text{min}$ )	冷却水温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )				混合時の最 高温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
		名称	被覆量 (質量%)	名称	成分比 (質量部)	名称									
磁性キャリア1	磁性粒子1	樹脂組成物1	1.5	MMA樹脂	100	シリカ1	0.5	図1の装置	75	10	20	51	40	4.5	0.2
磁性キャリア2	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	75	10	20	52	40	4.5	0.1
磁性キャリア3	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	ハイフリタizer	10	50	20	45	40	4.5	15.0
磁性キャリア4	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	-	-	-	-	-	-	-	40	4.5	0.0
磁性キャリア5	磁性粒子1	樹脂組成物3	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック シリカ1	100 15 6	-	-	-	-	-	-	-	40	4.5	0.0
磁性キャリア6	磁性粒子1	-	-	-	-	シリカ1	0.5	図1の装置	75	10	20	51	40	4.5	10.0
磁性キャリア7	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	50	10	20	40	40	4.5	2.0
磁性キャリア8	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	95	10	20	60	40	4.5	0.4
磁性キャリア9	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	45	10	20	35	40	4.5	5.0
磁性キャリア10	磁性粒子1	樹脂組成物2	1.5	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	100	10	20	65	40	4.5	0.5
磁性キャリア11	磁性粒子1	樹脂組成物 4 (粉体)	4	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	80	12	20	56	40	4.5	2.3
磁性キャリア12	磁性粒子2	樹脂組成物 4 (粉体)	4	MMA樹脂 カーボンブラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	80	12	20	52	70	4.3	3.5

10

20

30

40

【表 2 - 2】

磁性キャリア13	磁性粒子3	樹脂組成物 4 (粉体)	4	MMA樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	80	12	20	20	59	30	4.4	1.7
磁性キャリア14	磁性粒子4	樹脂組成物 4 (粉体)	4	MMA樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	80	12	20	20	50	40	3.6	0.7
磁性キャリア15	磁性粒子5	樹脂組成物 4 (粉体)	4	MMA樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	80	12	20	20	51	40	3.8	0.8
磁性キャリア16	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ1	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.7
磁性キャリア17	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ2	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	1.3
磁性キャリア18	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ3	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.5
磁性キャリア19	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ4	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.9
磁性キャリア20	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ5	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	1.8
磁性キャリア21	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	シリカ6	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	2.3
磁性キャリア22	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	チタニウム 71	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	1
磁性キャリア23	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	チタニウム 72	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.6
磁性キャリア24	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	アルミナ	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.8
磁性キャリア25	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	チタン酸ストロン チウム	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	1.4
磁性キャリア26	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	複合酸化物	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	0.5
磁性キャリア27	磁性粒子1	樹脂組成物5	1.5	シリコン樹脂 カーボンプラック	100 15	PMMA粒子	0.5	図1の装置	70	10	20	20	45	40	4.5	1

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

表3 評価結果

	画像濃度	帯電量			キャリア 付着	白ポチ
		判定	初期	耐久後		
実施例1	B	B	-31.2	-30.0	A	A
実施例2	A	B	-28.5	-27.2	A	A
比較例1	粒子の脱離が多く評価できず					
比較例2	E	B	-32.8	-30.7	A	A
比較例3	D	C	-30.2	-26.9	A	A
比較例4	D	E	-23.5	-15.7	B	E
実施例3	A	B	-31.4	-28.8	A	C
実施例4	B	A	-30.4	-29.7	A	A
比較例5	B	B	-28.7	-27.5	A	D
比較例6	E	C	-29.6	-25.8	A	B
実施例5	A	B	-30.4	-27.7	A	B
実施例6	A	C	-31.6	-27.5	A	C
実施例7	B	B	-30.5	-28.0	B	B
実施例8	A	A	-31.5	-31.0	A	A
実施例9	A	B	-31.2	-29.3	B	A
実施例10	B	C	-28.7	-24.5	B	B
実施例11	C	C	-28.4	-24.9	A	B
実施例12	B	C	-26.8	-23.4	A	A
実施例13	B	C	-27.4	-23.6	A	B
実施例14	B	C	-26.7	-22.0	B	C
実施例15	C	C	-28.4	-23.6	B	C
実施例16	C	B	-29.7	-26.9	A	C
実施例17	B	B	-28.7	-26.0	A	B
実施例18	C	C	-26.4	-22.9	A	B
実施例19	B	C	-32.4	-28.7	A	C
実施例20	B	C	-27.8	-23.9	A	B
実施例21	B	C	-33.8	-29.1	A	B

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図1】本発明の磁性キャリアの製造方法に用いることができる混合装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の磁性キャリアの製造方法に用いることのできる混合装置に使用される攪拌羽根の構成を示す模式図である。

【図3】本発明の磁性キャリアの比抵抗値を測定する装置の概略的断面図である。

【符号の説明】

【0136】

1：ケーシング

2：回転体

3a：軸方向に対して角度（送り）を有する攪拌羽根

3b：軸方向に対して3aと逆の角度（戻し）を有する攪拌羽根

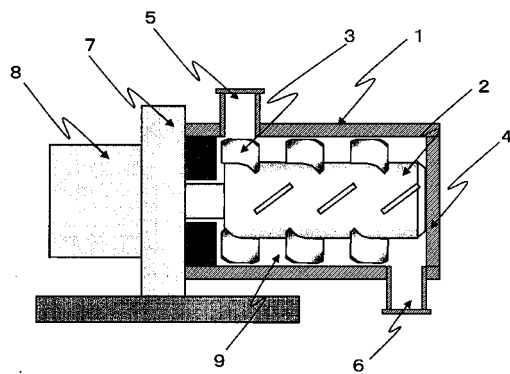
3c：軸方向に対して平行角度を有する攪拌羽根



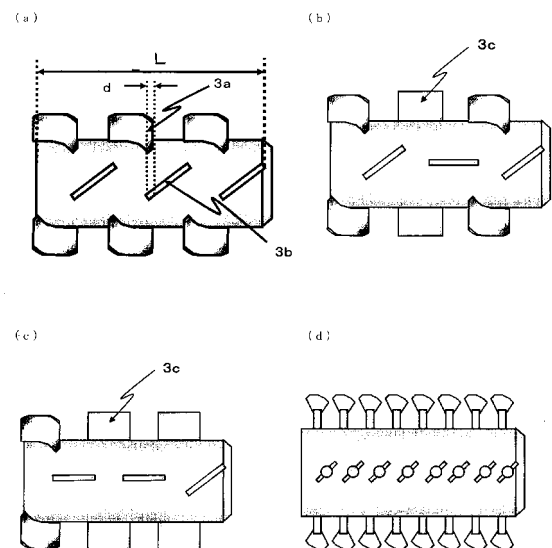
- d : 攪拌羽根端部の重なり幅  
 4 : ジャケット  
 5 : 投入口  
 6 : 排出口  
 7 : 支持体  
 8 : 駆動部  
 11 : 下部電極  
 12 : 上部電極  
 13 : 試料  
 14 : 支持台座  
 15 : P T F E 樹脂容器  
 16 : エレクトロメーター  
 17 : コンピュータ  
 A : 抵抗測定セル  
 D : 試料の高さ [ d ' ( 試料 ) - d ' ( ブランク ) ]

10

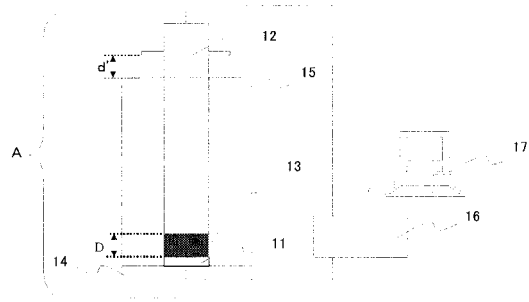
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (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
- (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 馬場 善信  
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
- (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
- (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 板倉 隆行  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 森内 正明

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

G 0 3 G      9 / 0 8      -      9 / 1 0