(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5311808号
(P5311808)

(45)発行日　平成25年10月9日(2013.10.9)　(24)登録日　平成25年7月12日(2013.7.12)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/113 (2006.01)　G03G 9/10 361
G03G 15/08 (2006.01)　G03G 9/10 351
G03G 9/10 352
G03G 9/10 354
G03G 15/08 501D

請求項の数 7　(全 27 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-313427 (P2007-313427)
(22)出願日　平成19年12月4日 (2007.12.4)
(65)公開番号　特開2009-139468 (P2009-139468A)
(43)公開日　平成21年6月25日 (2009.6.25)
審査請求日　平成22年12月1日 (2010.12.1)

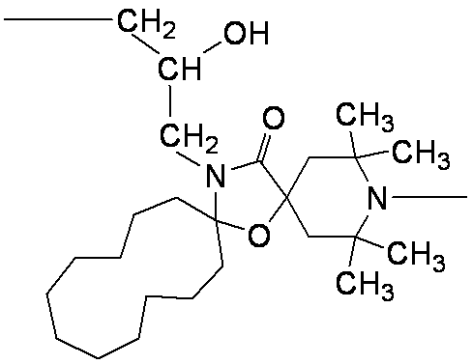
(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100096828
弁理士　渡辺　敬介
(74)代理人　100110870
弁理士　山口　芳広
(72)発明者　石上　恒
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　馬場　善信
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

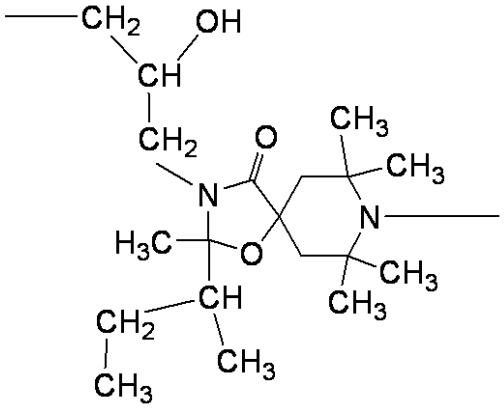
(54)【発明の名称】磁性キャリア及び現像剤担持体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
磁性体コア粒子に樹脂被覆層を設けた磁性キャリアにおいて、
前記樹脂被覆層が、少なくともアミン化合物を含有する樹脂組成物よりなり、
前記アミン化合物が、以下の（ａ）～（ｃ）からなる群より選ばれる重合体であることを特徴とする磁性キャリア。
（ａ）下記（Ａ）の構造の繰り返しからなる重合体
（ｂ）下記（Ｂ）の構造の繰り返しからなる重合体
（ｃ）下記（Ｃ）の構造の繰り返しからなる重合体

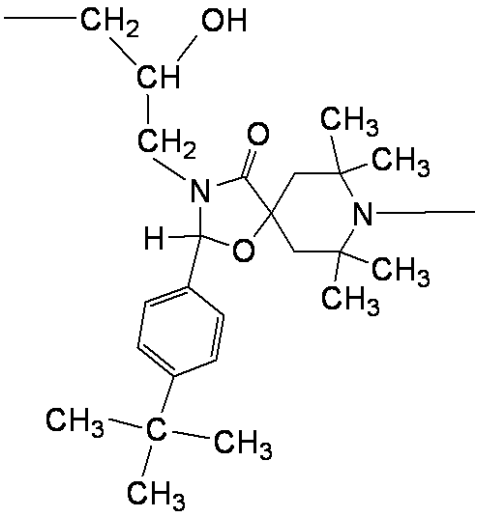
【化１】



(A)



(B)

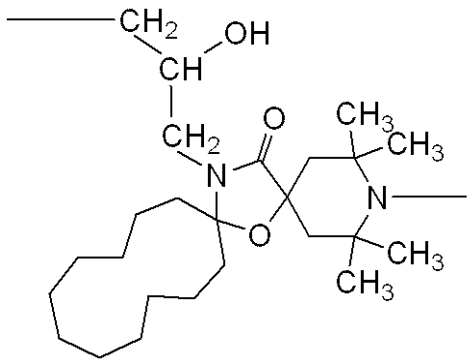


(C)

【請求項２】

前記アミン化合物が、式（２）で示される構造を有するアミン化合物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。

【化２】



式（2）

【請求項３】

前記樹脂被覆層が、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂またはフッ素含有樹脂のいずれかまたはそれら混合物から選ばれた樹脂１００質量部に対して、前記アミン化合物が０．１以上１００．０質量部以下含有されていることを特徴とする請求項１または２に記載の磁性キャリア。

【請求項４】

前記樹脂被覆層が、磁性体コア粒子１００質量部に対して０．３質量部以上５．０質量部以下設けられてい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】

基体表面に樹脂被覆層を設けた現像剤担持体において、

前記樹脂被覆層が、少なくともアミン化合物を含有する樹脂組成物よりなり、

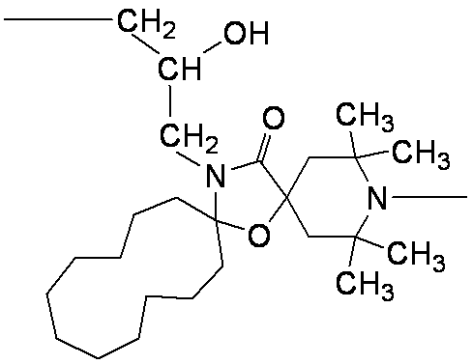
前記アミン化合物が、以下の（ａ）～（ｃ）からなる群より選ばれる重合体であることを特徴とする現像剤担持体。

（ａ）下記（Ａ）の構造の繰り返しからなる重合体

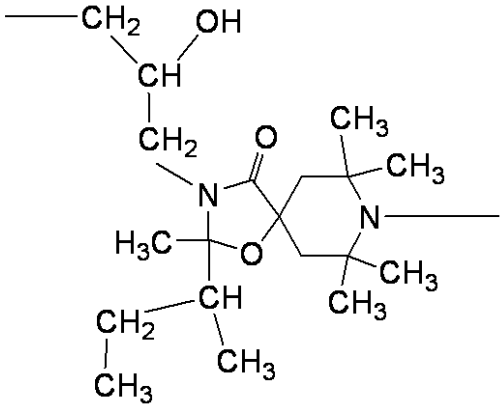
（ｂ）下記（Ｂ）の構造の繰り返しからなる重合体

（ｃ）下記（Ｃ）の構造の繰り返しからなる重合体

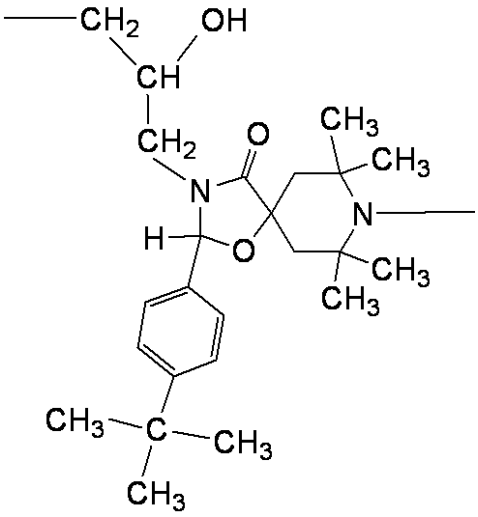
【化３】



(A)



(B)

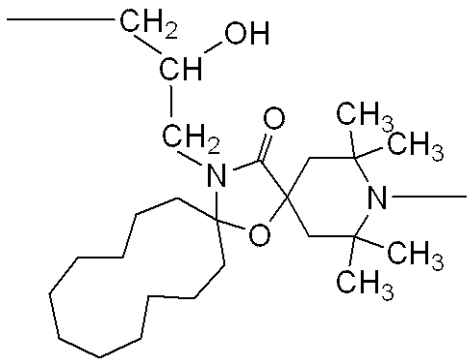


(C)

【請求項６】

前記アミン化合物が、式（２）で示される構造を有するアミン化合物であることを特徴とする請求項５に記載の現像剤担持体。

【化４】



式（2）

【請求項７】

前記樹脂被覆層が、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂またはフッ素含有樹脂のいずれかまたはそれら混合物から選ばれた樹脂１００質量部に対して、前記アミン化合物が０．１以上１００．０質量部以下含有されていることを特徴とする請求項５または６に記載の現像剤担持体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子写真装置に用いられるトナーに対し、摩擦帯電電荷を付与するための摩擦帯電付与部材である磁性キャリア及び現像剤担持体に関する。

【背景技術】

【０００２】

電子写真装置に用いられるトナーは、通常、現像装置に用いられる各種部材と接触することにより摩擦電荷を生ずる。主な部材としては、二成分系現像剤においては磁性キャリアであり、一成分系現像剤においては、現像剤担持体や、現像剤層厚規制ブレード等であり、他にもそれぞれ、現像剤供給部材、撹拌部材、搬送スクリューなども、摩擦帯電に関係し得る。

【０００３】

トナーに適正な電荷を持たせる方法として、摩擦帯電付与部材に種々適切な材料を使用することにより、トナー帯電電荷のバランスをとる方法が数多く提案されている。帯電付与部材の表層によるトナーへの電荷付与を大きくするために、結着樹脂に摩擦帯電付与性の強い、例えば、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、含窒素アクリル樹脂等が用いられる。また結着樹脂中にさらに荷電制御剤や帯電性粒子を含有させる技術が数多く開示されている。

【０００４】

例えば、現像剤担持体上に設けられた樹脂被覆層中に、ビニル重合性モノマーおよび含窒素ビニルモノマーが含まれる共重合体を含有する現像剤担持体を具備した画像形成装置が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

【０００５】

しかし、現像剤担持体とトナーとの離型性が不足し、トナーの現像剤担持体からの飛翔性が低下し、連続使用によって濃度薄などの問題が発生することがある。また、外添剤の現像剤担持体表面への付着量も多く、耐久による帯電変動が大きくなることがある。

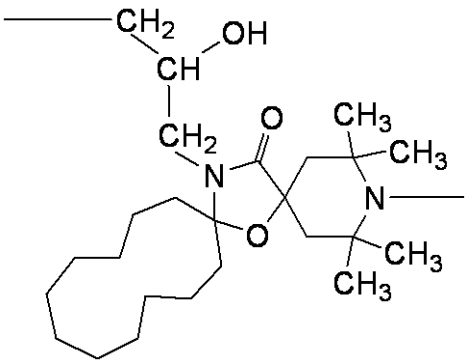
【０００６】

また、キャリア被覆層であるシリコーン樹脂中に酸化防止剤として立体障害アミンを添加した例（例えば、特許文献２参照）があるが、帯電付与能を制御するために添加されたものではない。樹脂層の劣化防止によって帯電安定化の効果はあるが、離型性を制御したものではなく、離型性が不足し、トナーの現像性が悪化することがある。また、多量に添加した場合に膜強度の低下が起こり、膜剥がれ発生し、カブリが発生することがあった。

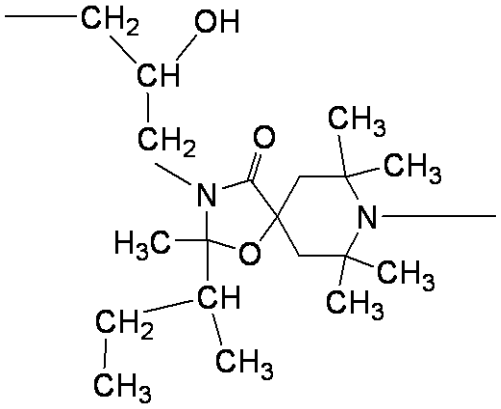
【０００７】

【特許文献１】特開２００３－００５５０７
【特許文献２】特開２００３－００５５０７
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は、従来技術の上記課題を解消したものである。
【０００９】
すなわち、本発明の目的は、常に高い摩擦帯電量を安定的に付与できる磁性キャリア及び現像剤担持体を提供するものである。
【００１０】
更に本発明の目的は、高い帯電量のトナーであっても、効率よく現像できる高い離型性を有する磁性キャリア及び現像剤担持体を提供するものである。
【００１１】
更に本発明の目的は、削れや汚染が少なく、耐久性が良好で長期にわたる画出しにおいても帯電レベルが安定し、画像性能を安定させることのできる磁性キャリア及び現像剤担持体を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、式（１）で示される構造を有するアミン化合物（ジアザジスピロ骨格を有する化合物）を磁性キャリア及び現像剤担持体の樹脂被覆層に含有させることによって、上記要求を満足出来ることを見いだし本発明に至った。
【００１３】
即ち、本発明は、磁性体コア粒子に樹脂被覆層を設けた磁性キャリアにおいて、
前記樹脂被覆層が、少なくともアミン化合物を含有する樹脂組成物よりなり、
前記アミン化合物が、以下の（ａ）～（ｃ）からなる群より選ばれる重合体であることを特徴とする磁性キャリアに関する。
（ａ）下記（Ａ）の構造の繰り返しからなる重合体
（ｂ）下記（Ｂ）の構造の繰り返しからなる重合体
（ｃ）下記（Ｃ）の構造の繰り返しからなる重合体
【００１４】

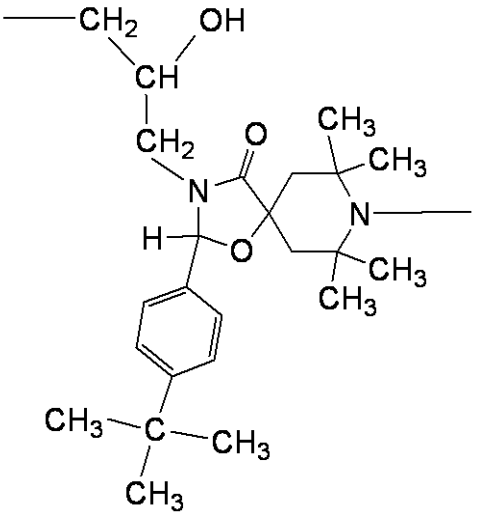
【化１】



(A)



(B)



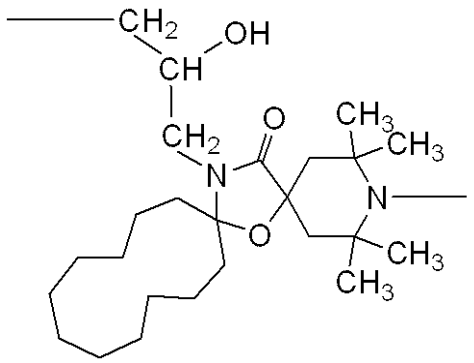
(C)

【００１５】

また、本発明は、前記アミン化合物が、式（２）で示される構造を有するアミン化合物であることを特徴とする磁性キャリアに関する。

【００１６】

【化２】



式（2）

【００１７】

また、本発明は、前記樹脂被覆層が、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂またはフッ素含有樹脂のいずれかまたはそれら混合物から選ばれた樹脂１００質量部に対して、前記アミン化合物が０．１以上１００．０質量部以下含有されていることを特徴と磁性キャリアに関する。

【００１８】

また、本発明は、前記樹脂被覆層が、磁性体コア粒子１００質量部に対して０．３質量部以上５．０質量部以下設けられていることを特徴とする磁性キャリアに関する。

【００１９】

また、本発明は、基体表面に樹脂被覆層を設けた現像剤担持体において、

前記樹脂被覆層が、少なくともアミン化合物を含有する樹脂組成物よりなり、

前記アミン化合物が、以下の（ａ）～（ｃ）からなる群より選ばれる重合体であることを特徴とする現像剤担持体に関する。

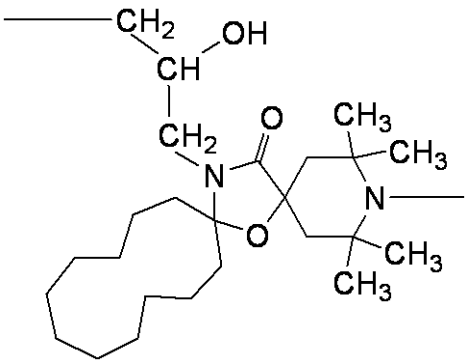
（ａ）下記（Ａ）の構造の繰り返しからなる重合体

（ｂ）下記（Ｂ）の構造の繰り返しからなる重合体

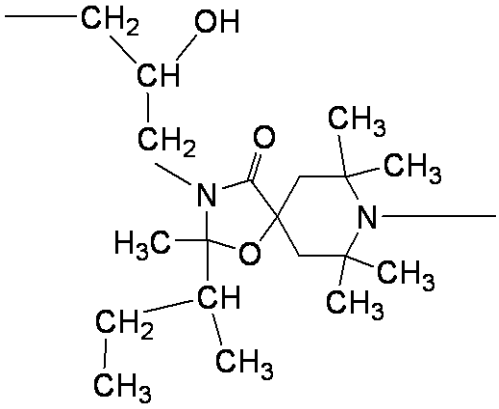
（ｃ）下記（Ｃ）の構造の繰り返しからなる重合体

【００２０】

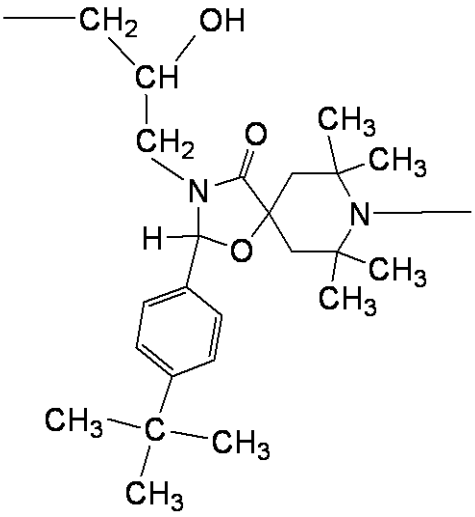
【化３】



(A)



(B)



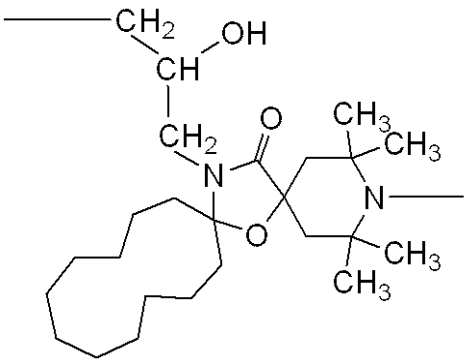
(C)

【００２１】

また、本発明は、前記アミン化合物が、式（２）で示される構造を有するアミン化合物であることを特徴とする現像剤担持体に関する。

【００２２】

【化４】



式（2）

【発明の効果】

【００２３】

本発明によって、常に高い摩擦帯電量を安定的にトナーに付与し、高い帯電量のトナーも効率よく現像できる磁性キャリア及び現像剤担持体が得られる。また、磁性キャリア及び現像剤担持体の樹脂被覆層の削れや汚染が少なく、耐久性が良好で、長期にわたる画出しにおいても帯電量、画像性能を安定化できる磁性キャリア及び現像剤担持体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２４】

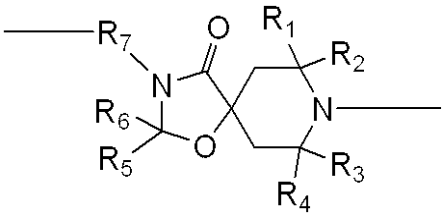
以下に、本発明を詳細に説明する。

【００２５】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体は、少なくとも式（１）で示される構造を有するアミン化合物を含有する樹脂組成物よりなる樹脂被覆層を有することを特徴とする。

【００２６】

【化５】



式（1）

【００２７】

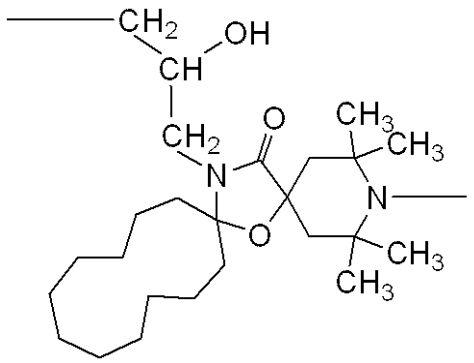
本発明におけるアミン化合物は、上記式中のR_1、R_2、R_3、R_4が、Ｃ５乃至Ｃ７のシクロアルキル基、若しくはＣ１乃至Ｃ１２のアルキル基である。R_5、R_6はそれぞれ独立に水素、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基であるか、又はそれらが結合する炭素とともに５から１３員環を形成するものか、若しくはＣ６乃至Ｃ１８のアリール基、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基が置換したＣ６乃至Ｃ１８のアリール基である。R_7はＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基、Ｃ１乃至Ｃ１８の水酸基を有するアルキル基、若しくはＣ６乃至Ｃ１８のアリール基、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基が置換したＣ６乃至Ｃ１８のアリール基である。

【００２８】

また、本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体は、前記アミン化合物が、式（２）で示される構造を有するアミン化合物であることを特徴とする。

【００２９】

【化６】



式（2）

【００３０】

式（１）に示されるアミン化合物は、立体障害アミン類に分類され、従来から光安定剤（ＨＡＬＳ）として使用されている。立体障害アミン類の帯電性については知られていなかったが、本発明者らは、式（１）に示すアミン化合物を磁性キャリア及び現像剤担持体の被覆樹脂層中に存在させることで高い帯電付与性が発現することを見出した。さらに、式（２）の構造とすることで、被覆樹脂中に高濃度で相溶させることができ、また高い離型性が得られることを見出した。また、本発明のアミン組成物を有する磁性キャリア及び現像剤担持体は、熱的、機械的にも安定であり、耐久性に優れている。さらに、アミン組成物の塩基性が低く、環境依存も小さいことを見出した。したがって、長期にわたり、常に高い摩擦帯電量を安定的にトナーに付与することができる。

【００３１】

アミン化合物としては、４級アンモニウム塩骨格を有する化合物が良好な帯電付与性を有することが知られているが、有機溶剤への溶解性、樹脂への相溶性が不足している。そのため、樹脂から脱離したり、樹脂層が不均一となり、芯材との密着性が低下し、被覆樹脂層が剥離することがある。また、特に、塩として存在するものは、温湿度の影響を大きく受け、帯電付与性の環境変動が大きくなることがある。

【００３２】

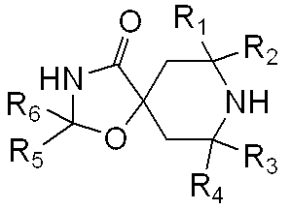
前述の通り、３級アミンや４級アンモニウム塩骨格を有する化合物が良好な帯電付与性を有することが知られているが、本発明のアミン化合物は、３級アミンであるピペリジニル骨格部分を有し、この骨格が帯電付与能を発現させているものと推察される。本発明のアミン組成物　式（１）は、分子内に二つのスピロ環が縮合し、その中に二つの窒素原子を持つジアザジスピロ骨格を有する組成物である。ジアザジスピロ骨格に飽和炭化水素が有することで、アミン化合物でありながら、分子としての極性が下がり、有機溶剤への溶解性、樹脂への相溶性が高くなっていると考えられる。特に脂環式炭化水素とすることで、分子の配向か脂環式炭化水素部分が表層側に配列するなど構造が規制されたためか、離型性の高い磁性キャリア及び現像剤担持体となった。また、アミンの窒素原子が分子鎖に直接組み込まれているためか、塩基性が低くなり、温湿度の影響を受けにくくなり、結果として環境による帯電量差が小さくなったと推察される。

【００３３】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体に用いられるアミン化合物は、例えば、式（３）で示される化合物、若しくはその塩酸塩とエピクロロヒドリンの反応により得ることができる。　具体的には、Ｃ．　Ｆｅｒｒｉ．　Ｒｅａｋｔｉｏｎｅｎ　ｄｅｒ　ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ　Ｓｙｎｔｈｅｓｅ，　ｐ．５０４（１９７８）等に記載されているような製法を用いて合成することができる。

【００３４】

【化７】



式（3）

【００３５】

本発明におけるアミン化合物は、上記式中のR_1、R_2、R_3、R_4が、Ｃ５乃至Ｃ７のシクロアルキル基、若しくはＣ１乃至Ｃ１２のアルキル基である。R_5、R_6はそれぞれ独立に水素、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基であるか、又はそれらが結合する炭素とともに５から１３員環を形成するものか、若しくはＣ６乃至Ｃ１８のアリール基、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基が置換したＣ６乃至Ｃ１８のアリール基である。R_7はＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基、Ｃ１乃至Ｃ１８の水酸基を有するアルキル基、若しくはＣ６乃至Ｃ１８のアリール基、若しくはＣ１乃至Ｃ１８のアルキル基が置換したＣ６乃至Ｃ１８のアリール基である。

【００３６】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体に用いられるアミン化合物の合成は、溶媒中でも溶媒を用いなくても行うことができる。溶媒を用いる場合は、高沸点の非プロトン性溶媒、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン若しくはデカリン等が好ましい。触媒として金属塩、特に、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

【００３７】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体に用いられるアミン化合物は、例えば溶媒も触媒も用いずに、式（１）で示される化合物若しくはその塩酸塩を直接、バルクで反応させることで調製することができる。その場合は、式（１）で示される化合物若しくはその塩酸塩は、１５０℃以上３００℃以下の温度範囲で重合する。好ましくは、１６０℃以上２２０℃以下であり、１８０℃以上２００℃以下で重合することがより好ましい。真空中での溶媒を用いない重合反応が特に適している。反応生成物であるオリゴマー若しくは高分子の分子量は、温度、反応を行う際の出発材料のモル比、反応時間で制御する。

【００３８】

樹脂被覆層の結着樹脂材料としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂及びポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂、または光硬化性樹脂等を使用することができる。これら樹脂を単独か、それぞれを混合して使用することもできる。また、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。

【００３９】

また、本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体は、被覆樹脂が、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂またはフッ素含有樹脂のいずれかまたはそれら混合物から選ばれた樹脂１００質量部に対して、前記アミン化合物が０．１以上１００．０質量部以下含有されていることを特徴とする。

【００４０】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体は、被覆樹脂としてシリコーン樹脂及びフッ素樹脂等の離型性のあるもの、アクリル樹脂等の機械的に優れたものがより好ましい。前記樹脂のいずれかまたはそれら混合物から選ばれた樹脂１００質量部に対して、前記アミン化合物が０．１以上１００．０質量部以下含有されていることで、より一層の帯電付与性や耐久安定性を発現することができる。前記アミン化合物が樹脂１００質量部に対して０

．１質量部未満の磁性キャリア及び現像剤担持体では、添加による帯電付与性の向上がみられない。一方、１００質量部を超えると被膜強度が低下し、長期使用により樹脂被覆層が削れたり剥離したりすることがある。

【００４１】

本発明の磁性キャリアの磁性キャリアコアには、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キャリアコアが使用できる。

【００４２】

本発明に用いることのできる電子写真用キャリアコアは、例えば以下に記載するように製造される。

【００４３】

電子写真用キャリアコアは、磁性体を用いて製造される。磁性体としては、１）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、クロム、チタンの如き元素を含むフェライト粒子、又はマグネタイト粒子が挙げられる。好ましい磁性体としては、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。

【００４４】

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系フェライトの鉄系酸化物のフェライト磁性体。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。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砕する。粉砕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乃至１０，０００）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。

【００４５】

また、磁性体分散型樹脂キャリアコアを製造するには、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・混練物を粉砕して、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。

【００４６】

さらに本発明に使用できる磁性体分散型樹脂キャリアコアは、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が特に好ましい。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。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。

【００４７】

結着樹脂を形成するためのモノマーとしてフェノール類とアルデヒド類を用いる場合は、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、水性媒体中塩基性触媒の存在下に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。

【００４８】

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。

【００４９】

フェノール樹脂を生成するためのアルデヒドとしては以下のものが挙げられる。ホルマリンまたはパラ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、好ましくはホルムアルデヒドである。

【００５０】

アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は１乃至４であることが好ましく、１．２乃至３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。

【００５１】

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。

【００５２】

磁性体コアの樹脂被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコアと被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。被覆材料の処理量は、磁性体コア粒子１００質量部に対し０．３質量部以上５．０質量部以下、好ましくは０．５質量部以上３．０質量部以下であることが好ましい。磁性キャリアは、個数平均粒径が１５以上６０μｍ以下、より好ましくは２５以上５０μｍ以下であることが好ましい。磁性キャリアを構成する磁性粒子を上記の個数平均粒径を有するように調製する方法としては、例えば、篩を用いることによる分級によって行うことが可能である。特に、精度良く分級を行うために、適当な目開きの篩を用いて複数回くり返してふるうことが好ましい。また、メッシュの開口の形状をメッキ等によって制御したものを使うことも有効な手段である。

【００５３】

また、本発明の磁性キャリアの樹脂被覆層に、さらに導電性を有する粒子や荷電制御性を有する粒子を含有させてもよい。

【００５４】

上記導電性を有する粒子としては、比抵抗が1×10^{8}Ωｃｍ以下のものが好ましく、さらには、比抵抗が1×10^{6}Ωｃｍ以下のものがより好ましい。導電性を有する粒子は、具体的には、カーボンブラック、マグネタイト、グラファイト、酸化亜鉛、及び酸化錫から選ばれる少なくとも一種以上の粒子を含有する粒子が好ましい。特に導電性を有する粒子としては、良好な導電性を有するカーボンブラックが、トナーへの帯電付与性（帯電量の立ち上がり）を良好にする上で好ましい。

【００５５】

上記導電性を有する粒子は、個数平均粒径が１μｍ以下であることが、キャリアからの粒子脱落を防止し、また均一な導電サイトとして働く上で好ましい。

【００５６】

また、上記荷電制御性を有する粒子としては、例えば、ポリメチルメタクリレート樹脂の粒子、ポリスチレン樹脂の粒子、メラミン樹脂の粒子、フェノール樹脂の粒子、ナイロン樹脂の粒子、シリカの粒子、酸化チタンの粒子、アルミナの粒子、有機金属錯体の粒子

、有機金属塩の粒子、キレート化合物の粒子、モノアゾ金属錯体の粒子、アセチルアセトン金属錯体の粒子、ヒドロキシカルボン酸金属錯体の粒子、ポリカルボン酸金属錯体の粒子、ポリオール金属錯体の粒子が挙げられる。

【００５７】

上記荷電制御性を有する粒子は、個数平均粒径が０．０１以上１．５μｍ以下であることが、均一な帯電サイトとして働く上で好ましい。

【００５８】

本発明の磁性キャリアとトナーとを混合し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。

【００５９】

一方、本発明の現像剤担持体は、基体と基体表面を取り巻いて被覆する樹脂被覆層とからなる。

【００６０】

基体としては、円筒状部材、円柱状部材、ベルト状部材等があるが、ドラムに非接触の現像方法においては金属の円筒管が好ましく用いられる。金属円筒管は主としてステンレススチール、アルミニウムおよびその合金等の非磁性のものが好適に用いられる。また、ドラムに直接接触させる現像方法の場合の基体としては、ウレタン、ＥＰＤＭ、シリコーン等のゴムやエラストマーを含む層構成を有する円筒部材が好ましく用いられる。

【００６１】

本発明の現像剤担持体における樹脂被覆層には、潤滑性物質を分散させてもよい。潤滑性物質としては、例えばグラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、雲母、フッ化グラファイト、銀－セレン化ニオブ、塩化カルシウム－グラファイト、滑石、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等が挙げられる。特にグラファイトが被覆層の導電性を損なわないので好ましく用いられる。これらの潤滑性物質は、個数平均粒径が好ましくは０．２μｍ以上２０μｍ以下、より好ましくは１．０μｍ以上１５μｍ以下のものを使用するのがよい。上記潤滑性物質の添加量としては、結着樹脂１００質量部に対して１０質量部以上１２０質量部以下の範囲で特に好ましい結果を与える。１２０質量部を超える場合は被膜強度の低下及びトナーの帯電量の低下が認められ、１０質量部未満では長期にわたって使用した場合など、被覆層表面にトナーの付着を防止する効果が少なくなる。

【００６２】

また、現像剤担持体の体積抵抗を調整するため、被覆樹脂中に他の導電性微粒子を分散含有させても良い。このような導電性微粒子としては、個数平均粒径２０μｍ以下が好ましく、１０μｍ以下がより好ましい。樹脂表面を平滑にするために１μｍ以下のものを用いる。本発明で使用される導電性微粒子としては、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック；酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリ、酸化アンチモン及び酸化インジウム等の金属酸化物等；アルミニウム、銅、銀、ニッケル等の金属、グラファイト、金属繊維、炭素繊維等が挙げられる。上述した被覆樹脂中の導電性微粒子の添加量としては、結着樹脂１００質量部に対して１００質量部以下の範囲で特に好ましい結果を与える。添加量が１００質量部を超えると被膜強度の低下及びトナーの帯電量の低下が認められる。

【００６３】

本発明の現像剤担持体の樹脂被覆層を形成する方法については、特に限定されない。例えば、現像剤担持体の基材に、本発明の化合物を公知の方法で溶解または分散含有させる。その後、本発明の化合物を含有する分散塗布液をディッピング法、スプレー法、はけ塗り法などの方法で塗布し乾燥させれば、本発明の現像剤担持体が得られる。

【００６４】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体と供に使用されるトナーについて説明する。

【００６５】
本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体を使用する際に用いるトナーは、非磁性、磁性トナーのいずれも有効であり、従来公知の全てのものが含まれる。また、懸濁重合法、乳化凝集重合法、会合重合法又は混練粉砕法により得ることができ、その製造方法は特に限定されるものではない。
【００６６】
すなわち、トナーは結着樹脂中に着色剤を含有させた着色微粒子であり、必要に応じて磁性体を含有してもよい。さらに、効率的な帯電付与を行なわせるために、少量の電荷制御剤を含有させてもよい。また、必要に応じて、コロイダルシリカのような流動化剤、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物や炭化ケイ素などの研磨剤、脂肪酸金属塩などの滑剤などを含有させてもよい。
【００６７】
トナーに用いられる結着樹脂としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、スチレン，α－メチルスチレン，ｐ－クロルスチレンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン－プロピレン共重合体，スチレン－ビニルトルエン共重合体，スチレン－アクリル酸エチル共重合体，スチレン－アクリル酸ブチル共重合体，スチレン－アクリル酸オクチル共重合体，スチレン－ジメチルアミノエチル共重合体，スチレン－メタクリル酸メチル共重合体，スチレン－メタクリル酸エチル共重合体，スチレン－メタクリル酸ブチル共重合体，スチレン－メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン－ビニルメチルエーテル共重合体，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－マレイン酸共重合体，スチレン－マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート，ポリブチルメタクリレート，ポリ酢酸ビニル，ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリビニルブチラール，ポリアクリル酸樹脂，ロジン，変性ロジン，テルペン樹脂，フェノール樹脂，脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂，芳香族系石油樹脂，パラフィンワックス，カルナバワックスなどが、単独或は混合して使用できる。
【００６８】
本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体を使用する際に用いるトナーは着色剤を含有する。フルカラー画像形成用トナーとして用いる場合には、マゼンタ、シアン、イエローの各色用着色剤を含有し、着色剤は、顔料もしくは染料、またはそれらの組み合わせであってもよい。
【００６９】
マゼンタ用着色顔料としては、例えば、以下のものが挙げられる。
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、２３８、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。
【００７０】
トナー粒子は、マゼンタ用着色顔料だけを含んでもよいが、染料と顔料とを組み合わせて含むと、現像剤の鮮明度を向上させ、フルカラー画像の画質を向上させることができる。
【００７１】
マゼンタ用染料としては、例えば、以下のものが挙げられる。
Ｃ．Ｉ．ソルベントレッド１、３、８、２３、２４、２５、２７、３０、４９、８１、８２、８３、８４、１００、１０９、１２１、Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド９、Ｃ．Ｉ．ソルベントバイオレット８、１３、１４、２１、２７、Ｃ．Ｉ．ディスパースバイオレット１の如き油溶染料；Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１、２、９、１２、１３、１４、１５、

１７、１８、２２、２３、２４、２７、２９、３２、３４、３５、３６、３７、３８、３９、４０、Ｃ．Ｉ．ベーシックバイオレット１、３、７、１０、１４、１５、２１、２５、２６、２７、２８の如き塩基性染料。

【００７２】

シアン用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２、３、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１６、１７；Ｃ．Ｉ．アシッドブルー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１～５個置換した銅フタロシアニン顔料。

【００７３】

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。

Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、７、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、２３、６５、７３、７４、８３、９３、９７、１５５、１８０、Ｃ．Ｉ．バットイエロー１、３、２０。

【００７４】

黒色の顔料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックの如きカーボンブラックの他、マグネタイト、フェライトの如き磁性粉が挙げられる。

【００７５】

また、マゼンタ染料及び顔料、イエロー染料及び顔料、シアン染料及び顔料を組み合わせて調色を行い、上記カーボンブラックと併用しても良い。

【００７６】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーは、オイルレス定着方式を採用する電子写真プロセスに用いられることが好ましい。そのため、本発明のトナーは離型剤を含有することが好ましい。

【００７７】

上記離型剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【００７８】

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャー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、またはそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス、ベヘン酸ベヘニルの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

【００７９】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーは、示差走査熱量分析測定におけるトナーの吸熱曲線における温度３０℃以上２００℃以下の範囲に一又は二以上の吸熱ピークを有する。前記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークの温度が５０℃以上１１０℃以下であることが、低温定着性と耐久性の点で、好ましい。

【００８０】

示差走査熱量分析測定装置としては、パーキンエルマー社製ＤＳＣ－７、ＴＡインストルメント社製ＤＳＣ２９２０、ＴＡインストルメント社製Ｑ１０００などが挙げられる。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし測定する。

【００８１】

上記離型剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂１００質量部に対して１質量部以上１５質量部以下であることが好ましく、３質量部以上１０質量部以下であることがより好ましい。離型剤の含有量が１質量部以上１５質量部以下であると、オイルレス定着方式を採用したときなどに優れた離型性を発揮できる。

【００８２】
本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーは、荷電制御剤を含有していてもよい。荷電制御剤としては、例えば、有機金属錯体、金属塩、キレート化合物、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類の如きカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体、ビスフェノール類、カリックスアレーンの如きフェノール誘導体が挙げられる。
【００８３】
上記有機金属錯体としては、例えば、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体が挙げられる。
【００８４】
これらのうち、トナーの帯電立ち上がりを良好にする観点から、芳香族カルボン酸の金属化合物であることが好ましい。
【００８５】
上記荷電制御剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上１０．０質量部以下であることが好ましく、０．２質量部以上５．０質量部以下であることがより好ましい。
【００８６】
本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーに含まれる荷電制御剤の量を上記範囲に調整することで、高温高湿から低温低湿までの広範な環境においてトナーの帯電量の変化を小さくすることができる。
【００８７】
本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーは、無機微粒子を含有していてもよい。無機微粒子としては、酸化チタン、酸化アルミナ、およびシリカ微粒子のいずれかの無機微粒子を含むことが好ましい。
【００８８】
上記微粒子の表面は、疎水化処理をされていることが好ましい。疎水化処理は、各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤の如きカップリング剤；脂肪酸及びその金属塩；シリコーンオイル；またはそれらの組み合わせ；等の疎水化処理剤によって処理されることが好ましい。
【００８９】
上記疎水化処理用のチタンカップリング剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。
【００９０】
テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネート。
【００９１】
上記疎水化処理用のシランカップリング剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。
γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（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、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトエリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ｏ－メチルフェニルトリメトキシシラン、ｐ－メチルフェニルトリメトキシシラン。
【００９２】
上記疎水化処理用の脂肪酸及びその金属塩としては、例えば、以下のものが挙げられる

。
ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸の如き長鎖脂肪酸が挙げられる。上記金属塩の金属としては、亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム等が挙げられる。

【００９３】

上記疎水化処理用のシリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルが挙げられる。

【００９４】

上記疎水化処理は、無機微粒子に対して１質量％以上３０質量％以下、より好ましくは３質量％以上７質量％以下の上記疎水化処理剤を添加して、無機微粒子を被覆することにより行われることが好ましい。

【００９５】

疎水化処理された無機微粒子の疎水化の程度は特に限定されないが、例えば、疎水化処理後の無機微粒子のメタノール滴定試験によって滴定された疎水化度（メタノールウェッタビリティー；メタノールに対する濡れ性を示す指標）が４０以上９５以下の範囲であることが好ましい。

【００９６】

上記外添剤のトナー中における含有量は、０．１質量％５．０質量％であることが好ましく、０．５質量％４．０質量％以下であることがより好ましい。また外添剤は、複数種の微粒子の組み合わせでもよい。

【００９７】

本発明の磁性キャリア及び現像剤担持体とともに使用されるトナーは、種々の方法で、球形化処理、表面平滑化処理を施して用いると、転写性が良好となり好ましい。そのような方法としては、撹拌羽根またはブレードなど、およびライナーまたはケーシングなどを有する装置で、例えば、トナーをブレードとライナーの間の微小間隙を通過させる際に、機械的な力により表面を平滑化したりトナーを球形化したりする方法、温水中にトナーを懸濁させ球形化する方法、熱気流中にトナーを曝し、球形化する方法等がある。また、球状のトナーを作る方法としては、水中にトナー結着樹脂となる単量体を主成分とする混合物を懸濁させ、重合してトナー化する方法がある。一般的な方法としては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、離型剤、その他の添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とする。その後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層、例えば水相中に適当な撹拌機を用いて適度な粒径に分散し、さらに重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得る方法もある。

【００９８】

＜磁性キャリアコア及び磁性キャリアの体積基準の平均粒径（Ｄ５０）測定＞

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。

【００９９】

＜磁性キャリアコア及び磁性キャリアの比表面積ＢＥＴの測定＞

まず、必要に応じて、前処理を行い、サンプル調製を行う。例えば、キャリアコアの場合、磁性キャリアを、アセトン、トルエン等の溶媒に溶かし、２４時間静置することにより、コート材成分を完全に溶解させ、その後乾燥し、キャリアコアを得る。また、キャリアコアに用いている磁性微粒子及び／又は非磁性無機化合物は、キャリアコアを、電気炉等で完全に樹脂製分を焼却し、焼却灰成分を得、その後、磁石により、磁性微粒子及び／又は非磁性無機化合物を分離し、それぞれを得ることができる。

【０１００】

これらのサンプルをＢＥＴ法にしたがって、比表面積測定装置Ｔｒｉｓｔａｒ３０００

（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、比表面積を算出する。比表面積の測定前には、試料管に資料を約９ｇ精秤し、室温で、２４時間真空引きを行う。

【実施例】

【０１０１】

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

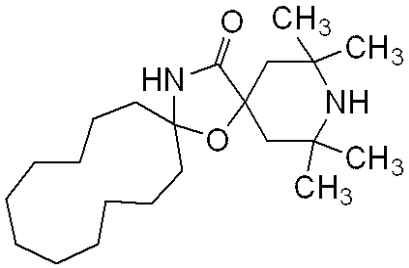
【０１０２】

＜アミン組成物Ａ～Ｃ＞

アミンＡ（式４）にエピクロロヒドリンを加え、２００℃で１２時間加熱することにより、エピクロロヒドリンのエポキシ開環付加反応と、続くオリゴマー化反応の生成物としてアミン組成物Ａを得た。

【０１０３】

【化８】



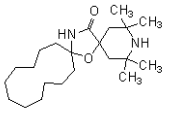
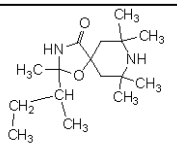
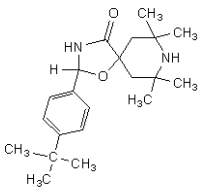
式（4）

【０１０４】

原料を表２に示したアミンＢ、Ｃにかえ、アミン組成物Ｂ、Ｃをアミン組成物Ａと同様に合成した。

【０１０５】

【表１】

	R_1,R_2,R_3,R_4	R_5	R_6	R_7	原料アミン	原料アミン構造式
アミン組成物A	$-CH_3$	$-(CH_2)_{11}-$		$-CH_2-CH(OH)CH_2-$	アミンA	
アミン組成物B	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	$-CH_2CH(OH)CH_2-$	アミンB	
アミン組成物C	$-CH_3$	$-H$	$-C_6H_4C(CH_3)_3$	$-CH_2CH(OH)CH_2-$	アミンC	

【０１０６】

＜現像剤担持体１製造例＞

・カーボンブラック　２質量部

・結晶性グラファイト　８質量部

・スチレン－アクリル樹脂２５％トルエン溶液　１００質量部

・アミン組成物Ａ　１０質量部

上記材料に直径１ｍｍのジルコニアビーズをメディア粒子として加え、サンドミルにて２時間分散し、フルイを用いてビーズを分離し、現像剤担持体塗工液１を得た。この塗工液を用いてスプレー法によりＮＰ－６０３５（キヤノン（株）製）の現像スリーブに被覆層を形成させ、続いて熱風乾燥炉により１５０℃，３０分間加熱して硬化させ現像剤担持体１を作製した。

【０１０７】

＜磁性キャリア１製造例＞

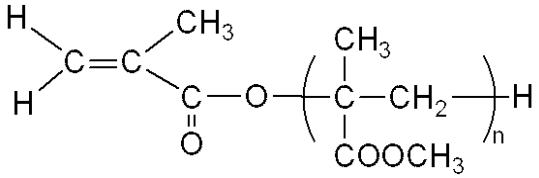
まず、キャリアコア１を作製した。モル比で、Fe_2O_3＝５４モル％、ＣｕＯ＝１６モル％、ＺｎＯ＝３０モル％になるように秤量し、ボールミルを用いて６時間混合を行った。これを９５０℃で２時間仮焼した後、ボールミルにより粉砕を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを１３００℃で１０時間焼結し、粉砕し更に分級して磁性キャリアコア１を得た。得られた磁性キャリアコア１は、個数平均粒子径が３７μｍ、ＢＥＴ比表面積が０．１５（m^2／ｇ）であった。

【０１０８】

下記式（５）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５，０００のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値ｎ＝５０）３５質量部と、下記式（６）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６５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撹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、６４，０００であった。また、Ｔｇは９５℃であった。

【０１０９】

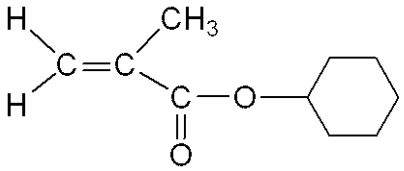
【化９】



式（5）

【０１１０】

【化１０】



式（6）

【０１１１】

得られたグラフト共重合体溶液にトルエンを加え、ホモジナイザーによりよく混合して固形分濃度１０％の樹脂溶液を調製した。グラフト共重合体溶液中の固形分１００質量部に対して、アミン組成物Ａを５．０質量部、カーボンブラック微粒子（個数分布基準の最大ピーク粒径が３０ｎｍ、比抵抗が１．０×10^{-4}Ω・ｃｍ）５．０質量部を加えてホモジナイザーによりよく混合して、キャリアコート液１を得た。次いで、磁性キャリアコア１を、剪断応力を連続して加えながら撹拌しつつ、上記含浸液を徐々に加えた。磁性キャリアコア１を１００質量部に対して、樹脂コート量が１．５質量部となるように、減圧下（５ｈＰａ）で７０℃に保持して撹拌しながら溶媒を揮発させて、キャリアコア１表面を被覆した。

【０１１２】

この樹脂により表面を被覆された磁性キャリアを、１００℃で２．５時間撹拌しながら熱処理した。冷却した後、解砕し、さらに目開き７６μｍの篩で粗粒を除去して、磁性キャリア１を得た。

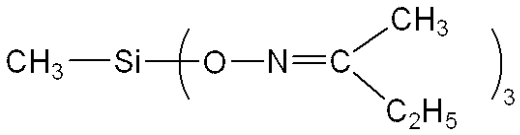
【０１１３】

＜磁性キャリア２製造例＞

まず、シリコーンワニスからキャリア被覆液を調製した。まず、トルエン２０質量部，ブタノール２０質量部，水２０質量部，氷４０質量部を四つ口フラスコにとり、撹拌しながらCH_3SiCl_3　１５モルと（CH_3）$_2SiCl_2$　１０モルとの混合物４０質量部を加え、更に３０分間撹拌した後、６０℃で１時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン－メチルエチルケトン－ブタノール混合溶媒に溶解して固型分１０％のシリコーンワニスを調製した。このシリコーンワニスにシロキサン固型分１００質量部に対して、９０質量部のアミン組成物Ｂ、２．０質量部のイオン交換水および２．０質量部の下記（７）の硬化剤と、３．０質量部の下記アミノシランカップリング剤（８）を同時添加し、キャリアコート液２を作製した。

【０１１４】

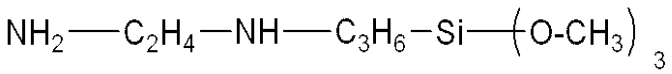
【化１１】



式（7）

【０１１５】

【化１２】



式（8）

【０１１６】

上記のこの被覆溶液を塗布機（岡田精工社製：スピラコーター）により、磁性キャリアコア１　１００質量部に対して、樹脂コート量が１．０質量部となるように塗布しシリコーン樹脂被覆キャリアとして磁性キャリア２を得た。

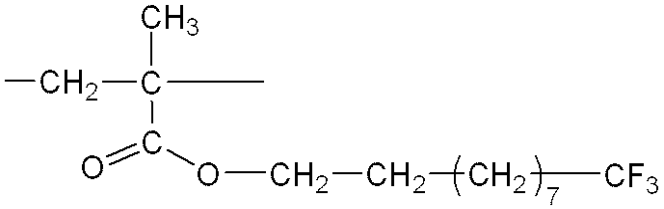
【０１１７】

＜磁性キャリア３製造例＞

一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量５，０００のメチルメタクリレートマクロマー３質量部、下記式（９）で表される構造をユニットとするモノマー２０質量部、メチルメタクリレート７７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撹拌装置を配した４ツ口フラスコに添加し、更にトルエン１００質量部、メチルエチルケトン１００質量部、アゾビスイソバレロニトリル２．４質量部を加え、窒素気流下８０℃で１２時間保ち、グラフト共重合体溶液（固形分３５質量％）を得た。

【０１１８】

【化１３】



式（9）

【０１１９】

このグラフト共重合体溶液の固形分１００質量部に対して、アミン組成物Ｃを０．３質量部、カーボンブラック（個数分布基準の最大ピーク粒径が３０ｎｍ、比抵抗が１．０×10^{-4}Ω・ｃｍ）１．０質量部を加え、樹脂固形分１０％となるようトルエンで希釈した。さらに、３ｍｍのガラスビーズをメディア粒子として加え、サンドミルにて１時間分散

した後、フルイを用いてビーズを分離して、キャリアコート液３とした。上記被覆液を用いた以外は、磁性キャリア１製造例と同様に処理し、磁性キャリア３を得た。

【０１２０】

＜磁性キャリア４製造例＞

アミン組成物Ｃを０．０５質量部とした以外は、磁性キャリア製造例３と同様にして磁性キャリア４を調製した。

【０１２１】

＜磁性キャリア５製造例＞

アミン組成物Ｃを１２０質量部とした以外は、磁性キャリア製造例３と同様にして磁性キャリア５を調製した。

【０１２２】

＜磁性キャリア６製造例＞

アミン組成物Ｃを添加しなかった以外は、磁性キャリア製造例３と同様にして磁性キャリア６を調製した。

【０１２３】

＜磁性キャリア７製造例＞

アミン組成物Ｃの代わりに、メラミン樹脂（個数平均粒径０．２μｍ）９０質量部、磁性キャリアコア１を１００質量部に対して、樹脂コート量が４．０質量部となるように被覆処理した以外は、磁性キャリア製造例３と同様にして磁性キャリア７を調製した。

【０１２４】

＜磁性キャリア８製造例＞

アミン組成物Ｃの代わりに、ＦＣＡ－２０１－ＰＳ（藤倉化成）９０質量部、磁性キャリアコア１を１００質量部に対して、樹脂コート量が３．０質量部となるように被覆処理した以外は、磁性キャリア製造例３と同様にして磁性キャリア８を調製した。

【０１２５】

表２に製造した磁性キャリア及び現像剤担持体の材料構成を簡単にまとめた。

【０１２６】

【表２】

	基材	被覆樹脂	アミン組成物	添加部数	その他添加剤
現像剤担持体1	現像ｽﾘｰﾌﾞ	ｽﾁﾚﾝ/ｱｸﾘﾙ	A	10部	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
磁性ｷｬﾘｱ1	ｷｬﾘｱｺｱ1	CHMA/MMA	A	5部	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ
磁性ｷｬﾘｱ2	↑	ｼﾘｺｰﾝ	B	90部	添加なし
磁性ｷｬﾘｱ3	↑	PFMA/MMA	C	0.3部	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ
磁性ｷｬﾘｱ4	↑	↑	↑	0.05部	↑
磁性ｷｬﾘｱ5	↑	↑	↑	120部	↑
磁性ｷｬﾘｱ6	↑	↑	添加なし	なし	↑
磁性ｷｬﾘｱ7	↑	↑	添加なし	なし	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ ﾒﾗﾐﾝ樹脂 90部
磁性ｷｬﾘｱ8	↑	↑	添加なし	なし	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ FCA－201－PS 90部

【０１２７】

＜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３０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２０質量部、テレフタル酸２０質量部、無水トリメリット酸３質量部、フマル酸２７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、

撹拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取りつけ、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２１０℃で３時間反応を進め、ポリエステル樹脂を得た。

【０１２８】

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（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）にて溶融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて１ｍｍ以下に粗粉砕し、トナー粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、機械式粉砕機を用いて微粉砕した後、風力分級機により分級しトナー粒子を得た。さらに、得られたトナー粒子１００質量部に対して、ＢＥＴ比表面積１００m^2／ｇのアナターゼ型の酸化チタンを１．０質量％、ＢＥＴ比表面積１３０m^2／ｇの疎水性シリカ１．０質量％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Ａを得た。得られたトナーの重量平均粒径は６．８μｍであった。

【０１２９】

各コート層の結着性を評価するため、現像剤担持体塗工液１及びキャリアコート液１～７の塗料を０．５ｍｍ厚さの鉄板表面にバーコーターを用いて、塗布厚２５μｍに塗布した。さらに、こうして組成物を塗布した鉄板を２３℃の温度で終夜放置した後、１００℃で１時間熱処理を行った。その後、常温常湿（２３℃　５０％ＲＨ）の環境でさらに終夜放置した後、評価用サンプルとした。

【０１３０】

・密着性評価：塗膜表面をガラス棒でしごき、塗膜の浮き等の状態を目視により観察評価した。Ａ・・・塗膜の浮き等は全く見られない。
Ｂ・・・塗膜にわずかに浮き等が見られる。
Ｃ・・・塗膜に部分的な浮きが見られる。
Ｄ・・・塗膜の相当部分に浮き上がりがみられる。実用上問題がある。

【０１３１】

・膜可撓性評価：塗工面を上面として、鋼板を９０度に塗工していない面側に曲げ、塗膜のひび割れ度合いを目視により観察評価した。
Ａ・・・塗膜が鋼板の屈曲に追随しひび割れなどは生じない。
Ｂ・・・塗膜は鋼板の屈曲に追随するが僅かにひび割れが生ずる。
Ｃ・・・塗膜の鋼板屈曲に対する追随性が低くひび割れが生ずる。
Ｄ・・・塗膜に鋼板屈曲追随性がなく、相当ひび割れが生ずる。実用上問題がある。

【０１３２】

＜実施例１＞

前記現像剤担持体１を、キヤノン社製ＩＲ５０６５の現像装置に組み込み、トナーＡと現像装置を用い、ＩＲ５０６５を用いて、２３℃／５％ＲＨの常温低温（Ｎ／Ｌ）環境と、３０℃／８０％ＲＨの高温高湿（Ｈ／Ｈ）環境にて、画像面積が４０％となるチャートを用いて各１０万枚までの画出し評価を行った。

【０１３３】

＜実施例２＞

上記で得られたキャリア１を９２質量部に対し、トナー１を８質量部加え、常温常湿（２３℃　５０％ＲＨ）の環境において、Ｖ型混合機により混合し、二成分系現像剤とした。

【０１３４】

この現像剤を用い、キヤノン社製カラー複合機ｉＲ　Ｃ５１８０シアン位置の現像器に

現像剤を充填し、２３℃／５％ＲＨの常温低湿（Ｎ／Ｌ）環境と、３０℃／８０％ＲＨの高温高湿（Ｈ／Ｈ）環境でレーザースポット径６００ｄｐｉで画出し評価を行った。そして、現像スリーブと感光体を現像領域において順方向で回転させ、現像スリーブと感光体の現像極での間隔（Ｓ－Ｄ間）を４００μｍ、感光体に対する現像スリーブ周速を１．８倍とした。さらに、Ｖｐｐ１．５ｋＶ、周波数２．０ｋＨｚとして、感光体上のトナーの現像量０．５５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるための必要コントラストをもって、現像性の評価を行う。そのときの感光体上の帯電量を測定する。感光体上のトナーの現像量及び帯電量の測定は、金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集し、その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量Ｑ、捕集されたトナー質量Ｍと、単位質量当たりの帯電量Ｑ／Ｍ（ｍＣ／ｋｇ）を計算し求めた。それぞれの環境で画像面積が４０％となるチャートを用いて、１０万枚の画像出力を行った。初期と１０万枚目の帯電量を測定した。

【０１３５】

尚、画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

【０１３６】

帯電量の評価基準は、以下の通り。

Ａ：Δ＝１以下（Δは、耐久前と耐久後の差の絶対値を示す）

Ｂ：１＜Δ≦３

Ｃ：３＜Δ≦５（ここまで実用レベル）

Ｄ：５＜Δ≦７

Ｅ：Δ＜７

【０１３７】

＜実施例３乃至６、比較例１乃至３＞

表３に記載の磁性キャリア及び現像剤担持体、トナー濃度で評価した以外は、実施例２同様にして評価を行った。評価結果についても、表３にまとめた。

【０１３８】

【表３】

	トナー	帯電付与部材	トナー濃度	膜強度		帯電量変動					
						NL			HH		
				密着性評価	膜可撓性評価	初期帯電量 mC/kg	10万枚後の帯電量 mC/kg	Δ	初期帯電量 mC/kg	10万枚後の帯電量 mC/kg	Δ
実施例1	トナーA	現像剤担持体1	—	A	A	−50	−49	1	−44	−41	3
実施例2	トナーA	磁性キャリア1	8%	A	A	−58	−57	1	−53	−52	1
実施例3	トナーA	磁性キャリア2	12%	B	B	−65	−62	3	−53	−51	2
実施例4	トナーA	磁性キャリア3	8%	A	B	−46	−42	4	−36	−33	3
実施例5	トナーA	磁性キャリア4	8%	A	B	−44	−39	5	−35	−30	5
実施例6	トナーA	磁性キャリア5	12%	C	C	−66	−61	5	−53	−48	5
比較例1	トナーA	磁性キャリア6	6%	B	B	−34	−22	12	−21	−11	10
比較例2	トナーA	磁性キャリア7	6%	D	D	−39	−26	13	−21	−14	7
比較例3	トナーA	磁性キャリア8	6%	D	D	−36	−26	10	−15	−7	8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
G03G 15/08 507L

(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 武藤 知子
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2000-103833（JP, A）
特開平02-176761（JP, A）
特開平07-120977（JP, A）
特開平04-073663（JP, A）
特開2001-343779（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/113
G03G 15/08
CAplus/REGISTRY（STN）