

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4963420号
(P4963420)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/113 (2006.01)

G03G 9/10 351

G03G 9/107 (2006.01)

G03G 9/10 361

G03G 9/10 331

請求項の数 6 (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2007-26627 (P2007-26627)

(22) 出願日

平成19年2月6日(2007.2.6)

(65) 公開番号

特開2008-191463 (P2008-191463A)

(43) 公開日

平成20年8月21日(2008.8.21)

審査請求日

平成22年2月3日(2010.2.3)

(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

(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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】キャリア及びキャリアの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁性体を含有するキャリアコアと該キャリアコアの表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、

該樹脂被覆層には、カーボンブラック微粒子が含有されており、

該キャリアコアの 500V/cm における比抵抗が 1.0×10^6 乃至 1.0×10^8 • cm であり、

該キャリアの 5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が 0.5 衍以内であり、

該キャリアの円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径 50 % 値が 1.5 乃至 7.0 μm であり、

円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度が 0.960 以上であり、

円相当径 1.5 . 0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 1.5 . 0 個数 % 以下であることを特徴とするキャリア。

【請求項 2】

該キャリアの真比重が 2.5 乃至 4.2 g/cm³ であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリア。

【請求項 3】

該樹脂被覆層は、樹脂 100 部質量部に対して、該カーボンブラック微粒子を 2 乃至 80 質量部含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のキャリア。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のキャリアの製造方法であって、
個数基準の円相当径 50 % 値が 15 乃至 70 μm であり、見かけ密度が 1.5 g / cm^3 以上 2.2 g / cm^3 以下のキャリアコア粒子を用い、
内部に回転羽根を有するスクリーンが内部に配設された処理容器の底部から該キャリアコア粒子および / または被処理キャリア粒子の流動化のための気体を導入し、該処理容器内の該キャリアコア粒子および / または被処理キャリア粒子が、該処理容器の内壁と該スクリーンとの間の空間部を上昇し、該スクリーンの内部を下降する方向に循環する流動層を形成させ、
該スクリーンの内部に沿って下降する該キャリアコア粒子および / または被処理キャリア粒子の凝集を該スクリーンを通過する際に該スクリーンの内部の回転羽根により解碎し、分散する工程と、
該スクリーンを通過したキャリアコア粒子および / または被処理キャリア粒子に樹脂及び溶媒を含む樹脂溶液をスプレーするコーティング工程と、
該コーティング工程におけるキャリアコア粒子への樹脂溶液のコーティング終了後に、該被処理キャリア粒子の温度を該樹脂の T_g 以下の温度まで冷却する工程とを有し、
該コーティング工程において、該樹脂溶液の主溶媒の沸点を T としたとき、給気温度が $T - 60$ 乃至 $T - 20$ の条件でコーティングすることを特徴とするキャリアの製造方法。

【請求項 5】

20

該スクリーンの口径が 0.5 乃至 2.0 mm であることを特徴とする請求項 4 に記載のキャリアの製造方法。

【請求項 6】

該コーティング工程後、流動、転動、振動のいずれかをさせつつ、該被処理キャリア粒子の品温が該樹脂の T_g 乃至 $T_g + 30$ の温度でキュアした後、該被処理キャリア粒子の品温を該樹脂の T_g 以下の温度まで冷却する工程を有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のキャリアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電子写真法又は、静電記録法を用いた画像形成方法に使用する二成分系現像剤用のキャリア及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プリンターや複写機の如き電子写真法を用いた画像形成装置において、画質、耐久性及び高速対応性の観点からトナー及びキャリアを含有する二成分系現像剤が好適に用いられている。二成分系現像剤においては、十分な画像濃度を確保し、かつ、細線再現性を高めるために、以下のような方法が取られている。例えば、感光体に二成分系現像剤の磁気ブラシを接触させ、感光体の周速に対して二成分系現像剤を表面に有する現像スリーブの周速を速くし、交番電界と直流電界を重畠して現像スリーブに印加し、静電潜像を現像する方法が用いられる。

40

【0003】

このような接触二成分現像方法に用いられるキャリアとしては、フェライト、マグネタイト、磁性体分散型樹脂粒子の如きキャリアコア粒子の表面に絶縁性樹脂をコートした樹脂コートキャリアを用いている。これはキャリアに、印加電界に対してある程度以上の耐電圧性を持たせるためである。従って、キャリアコアに用いる材料として、ある程度以上の比抵抗を有するものを用いる場合が多く、さらに樹脂をコートすることによって、比抵抗をコントロールして用いられる。しかしながら、キャリアコアの抵抗およびキャリアの抵抗を上げると現像時にキャリアが電極としての働きを有しなくなるために現像性が低下する場合がある。また、樹脂をコートする他の目的としてキャリアに対するトナースペン

50

トを防止し、耐久性を向上させることが挙げられる。このような樹脂コートキャリアの製造方法としては、浸漬法、乾式法、スプレードライ法、流動層法が用いられている。中でも均一にコートする方法としては、流動層法を用いることが好ましい。

【0004】

例えば、遠心転動させてスプレー コートする方法（特許文献 1 参照）、スプレーノズルの角度、スプレー圧を調整してコートする方法（特許文献 2 参照）、内筒体を具備して効率よく製造する方法（特許文献 3 参照）が挙げられる。

また、流動層におけるスプレー コートによる方法では、コート層中に溶媒が残存する影響で現像剤の寿命を短くする場合もある。そこで、流動層コーティングにおけるスプレー条件や雰囲気温度をコントロールし、コーティング後に減圧乾燥することで残留溶媒の影響を解決する方法（特許文献 4 参照）が提案されている。10

【0005】

しかしながら、流動層を用いるコーティング装置を用いる際には、上述したようにキャリアコア材やコートしている途中でのキャリア同士の造粒による凝集が起こる場合がある。凝集したキャリアが存在する場合、通常は篩い分けにより凝集したキャリアを排除する。この場合、篩い分け工程での凝集キャリアの解碎や篩を通過する比較的小粒径の粒子同士が凝集した凝集キャリアが混入する場合がある。解碎面があるクレーター状の表面を有するキャリア、又は凝集した球形でない異形キャリアは、使用中に現像電界による電荷注入が起こることがある。これにより、キャリアが感光体に付着（以下、「キャリア付着」と称す）したり、静電潜像を乱すことにより白ポチが生じたり、ハーフトーンの均一性を落としたりする場合がある。また、帯電不良を起こす原因となり、カブリの発生や耐久性の維持が出来なくなる場合がある。更には、長時間の使用でキャリアの表面にトナースペントしやすい部位がクレーターの付近に生じる場合が多く、摩擦帯電付与性の変化や現像性の変化が起り、画質が低下した画像となりやすい場合がある。20

【0006】

【特許文献 1】特開 2003 - 280291 号公報

【特許文献 2】特許第 3397483 号明細書

【特許文献 3】特開 2004 - 261789 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 339973 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したキャリア及びその製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明の目的は、二成分系現像剤を感光体と接触させ、交番電界と直流電界を重畠して現像スリープに印加し、静電潜像を二成分系現像剤で現像する二成分現像方式において、現像時のキャリアへの電荷注入を防止する。これによりキャリア付着がなく、ドット再現性に優れ、現像性が高められ、低い交番電界の印加でも高画像濃度を得ることができるキャリア及びその製造方法を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、長期にわたり安定した摩擦帯電付与性を保持し、長期使用後もキャリアへの電荷注入を防止することができ、ドット再現性に優れ、高画像濃度画像を形成できるキャリア及びその製造方法を提供することにある。40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、磁性体を含有するキャリアコアと該キャリアコアの表面に樹脂被覆層とを有するキャリアにおいて、該キャリアの 5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が 0.5 桁以内であり、円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度が 0.960 以上であり、円相当径 15.0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 15.0 % 個数以下にコントロールすることで、二成分系現像剤を感光体50

と接触させ、交番電界と直流電界を重畠して現像スリープに印加し、静電潜像を二成分系現像剤で現像する二成分現像方式において、現像時のキャリアへの電荷注入を防止することができるを見出し本発明に至った。

【0009】

さらには、これらを良好に達成する手段として、キャリアの製造において流動層コーティング方法を適用し、スクリーン及び羽根によりキャリア粒子の凝集を解碎し、分散しながら、スプレーコーティングすることで、個々のキャリアコア粒子に均一にコーティングが施され、さらに、スプレー時の温度コントロールとコーティング工程後も分散しながらキャリアを乾燥し、キュアを行い、取り出し時の温度をコーティング樹脂のT_g以下とすることで、キャリアの凝集を防ぎ、キャリアの1個1個について均一にコーティングを施すことが可能となることを見いだし本発明に至った。 10

【0010】

すなわち、本発明は、磁性体を含有するキャリアコアと該キャリアコアの表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該樹脂被覆層には、カーボンブラック微粒子が含有されており、該キャリアコアの5000V/cmにおける比抵抗が 1.0×10^6 乃至 1.0×10^8 ·cmであり、該キャリアの5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が0.5桁以内であり、該キャリアの円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値が15乃至70μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度が0.960以上であり、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が15.0個数%以下であることを特徴とするキャリアに関する。 20

【0011】

さらに、本発明は、内部に回転羽根を有するスクリーンが内部に配設された処理容器を備えた装置を用いる本発明のキャリアの製造方法であって、個数基準の円相当径50%値が15乃至70μmであり、見かけ密度が1.5g/cm³以上2.2g/cm³以下のキャリアコア粒子を用い、内部に回転羽根を有するスクリーンが内部に配設された処理容器の底部からキャリアコア粒子および/または被処理キャリア粒子の流動化のための気体を導入し、該処理容器内の該キャリアコア粒子および/または被処理キャリア粒子が、該処理容器の内壁と該スクリーンとの間の空間部を上昇し、該スクリーンの内部を下降する方向に循環する流動層を形成させ。 30

該スクリーンの内部に沿って下降する該キャリアコア粒子および/または被処理キャリア粒子の凝集を該スクリーンを通過する際に該スクリーンの内部の回転羽根により解碎し、分散する工程と、

該スクリーンを通過したキャリアコア粒子および/または被処理キャリア粒子に樹脂及び溶媒を含む樹脂溶液をスプレーするコーティング工程と、

該コーティング工程におけるキャリアコア粒子への樹脂溶液のコーティング終了後に、該被処理キャリア粒子の温度を該樹脂のT_g以下の温度まで冷却する工程とを有し、

該コーティング工程において、該樹脂溶液の主溶媒の沸点をTとしたとき、給気温度がT-60乃至T-20の条件でコーティングすることを特徴とする本発明のキャリアの製造方法に関する。 40

【発明の効果】

【0012】

本発明のキャリアを用いる二成分現像剤を用いることによって、該二成分系現像剤を感光体と接触させ、交番電界と直流電界を重畠し、現像する二成分現像方式において、現像時の電荷注入を防止する。これにより、キャリア付着がなく、ドット再現性に優れ、また低い交番電界印加でも高画像濃度を得ることができ、耐久性にも優れる。また、本発明のキャリアの製造方法を用いた場合には、上述のごときキャリアを効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

<本発明のキャリア>

以下、本発明を詳細に説明する。

上述のように、本発明のキャリアは、磁性体を有するキャリアコアと該キャリアコアの表面に樹脂被覆層とを有するキャリアであって、該キャリアの 5000V/cm における比抵抗の10点偏差が0.5桁以内であり、該キャリアの円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における個数基準の円相当径 50% 値が 15 乃至 $70\mu\text{m}$ であり、円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度が 0.960 以上であり、円相当径 15.0 乃至 $100.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 15.0 個数%以下であることを特徴とする。10

【0014】

本発明のキャリアは、キャリアコアの表面に樹脂被覆層を有するキャリアであって、該キャリアの 5000V/cm における比抵抗の10点偏差が0.5桁以内であること、円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度が 0.960 以上であること、円相当径 15.0 乃至 $100.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 15.0 個数%以下であることを特徴とする。これにより、比較的低い抵抗のキャリアコア表面を露出させず、キャリアの1個1個のコート状態のバラツキがなくなり、また、キャリアが凝集した凝集物が少なくなる。したがって、トナーと混合して二成分系現像剤を調製した場合や長期間使用した場合に凝集物がほぐされて生成したキャリアでキャリアコア面が露出することがなく、キャリアへの電荷注入が抑制され、リークが防止され、静電潜像の乱れをなくし、ドットの再現性に優れる。20

【0015】

また、従来、キャリアを製造する場合には、凝集物を取り除くために、ある程度の目開きのメッシュを通したり、微粉を除去するために風力分級等の操作を行っていた。しかしながら、キャリアの平均粒径付近の円相当径 15.0 乃至 $100.0\mu\text{m}$ の範囲内における凝集物は取り除くことが困難であった。したがって、キャリアの製造時にキャリアの平均粒径付近の凝集物をなくすためには、コートを施す際に凝集を発生させないことが重要であることを見いだした。本発明においては、キャリアが円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における個数基準の円相当径 50% 値が 15 乃至 $70\mu\text{m}$ であり、円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度が 0.960 以上であること、キャリアの平均粒径に近い粒子径の範囲に相当する円相当径 15.0 乃至 $100.0\mu\text{m}$ の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 という凝集による粒子形状の歪になるキャリア粒子がその範囲に入るキャリア粒子の割合が 15.0 個数%以下となるようにキャリアを製造することを特徴とする。これにより、コートを施す際に凝集が発生せず、上述した性能を発揮できるようになった。また、本発明の製造方法によれば、比較的円形度の高いキャリアを製造することもできるようになり、均一なコートができ、凝集物の生成が抑制されるようになった。また本発明によれば、キャリアが概ね球形である形状により、トナーによるスペントも防止できるようになり、耐久性も改善することができるようになった。30

【0016】

本発明のキャリアは、円相当径 0.5 乃至 $200.0\mu\text{m}$ の範囲内における個数基準の円相当径 50% 値（以下、円相当径 50% 値ともいう）が 15 乃至 $70\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、該円相当径 50% 値はより好ましくは、 20 乃至 $50\mu\text{m}$ であることが、コーティング工程の際に、より凝集が少くなりやすく、均一なキャリアができ、好ましい。円相当径 50% の値が $15\mu\text{m}$ より小さい場合には、コートが均一にできた場合においても、キャリア付着を防止することが困難になりやすく、また、コートを施す場合にスクリーンを通過させるときに凝集物をほぐす効果が低下する場合もある。円相当径 50% の値が $70\mu\text{m}$ を超える場合には、キャリアの磁気ブラシが剛直になりやすく、ドット再現性が低下するようになる。40

なお、本発明におけるキャリアの円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径 50 % 値の調整については、キャリアの製造工程において、キャリアコアを製造するときの造粒条件をコントロールすることで可能となる。例えば、重合法で製造する場合は、溶媒量に対するモノマー量および攪拌速度を調節する。また、フェライトコアを製造する場合には、最終焼成時の造粒時にスプレードライヤーの回転数をコントロールすることにより可能である。

【0017】

円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 の範囲での平均円形度（単に平均円形度ともいう）が 0.960 以上であり、より好ましくは、0.980 以上であることが好ましい。10 耐久時のトナースペントをより防止するためである。0.960 より小さい場合には、凝集が多すぎるか、あるいはキャリアの形状が歪であることになり、耐久時のトナースペントを良好に防止することができなくなる場合がある。

なお、本発明におけるキャリアの円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 の範囲での平均円形度を調整することは、キャリアの製造工程において、キャリアコアを製造するときの造粒条件をコントロールすることで 1 粒子の円形度をある程度制御する。さらにコーティング時における均一なコート性、キャリア同士の凝集を良好に防止することで可能となる。例えば、重合法で製造する場合は、攪拌速度を調節することで平均粒径と形状を調節できる。また、フェライトコアの場合には、最終焼成時の温度をコントロールし合一を防止することにより、1 粒子の円形度を制御できる。さらに、本発明のコーティング時におけるキャリア同士の凝集や合一を防止することにより可能である。20

【0018】

また、円相当径 15.0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合（以下、限定粒子率ともいう）が 15.0 個数 % 以下であることが好ましい。該数値が 15.0 個数 % を超える場合には、凝集が多く、現像剤化したときの現像機内のストレスにより、キャリアの凝集がほぐれて、キャリアコアが露出して、リークや電荷注入によりキャリア付着したり、ドット再現性に劣ったりする場合がある。好ましくは、円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合は 10 個数 % 以下、さらには、6 個数 % 以下であることが好ましい。30

なお、本発明におけるキャリアの円相当径 15.0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合を調整することは、キャリアの製造工程において、コーティング時におけるキャリア同士の凝集や合一を防止することにより可能である。例えば、該キャリアコア粒子および／またはキャリア粒子の凝集をスクリーンを通過する際に生じる機械的な解碎力により解碎し、分散する工程後に該スクリーンを通過したキャリアコアに樹脂溶液をスプレーするコーティング工程を有することにより可能となる。

【0019】

本発明のキャリアは、5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が、底を 1.0 とした場合に 0.5 枝以内であることが重要である。40 比抵抗の 10 点偏差は、以下の手順で算出する。まず、キャリアを任意に取り、5000V/cm におけるキャリアの比抵抗を測定する。そしてサンプリングをランダムに 10 回繰り返し測定し、5000V/cm における比抵抗の上下限の幅を 10 点偏差とする。その比抵抗の 10 点偏差が 0.5 枝以内であることが、キャリアの 1 個 1 個が同様の表面状態であることを示している。さらに、不均一にコートされている粒子が存在しない、あるいはキャリアにキャリアコアの面が出ていない均一な表面をしたキャリアであることを示している。上述したように 5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が 0.5 枝を超える場合には、キャリアの表面が不均一にコートされ、キャリアコアの面が露出していると考えられる。そのため磁気ブラシを形成する際に、キャリアのキャリアコアの面が露出した部分同士が接触する確率が高くなり、それによりリークが起こりやすい。好ましくは、比抵抗の 10 点偏差が 0.2 枝以内50

であることが、より均一性が高く、特に耐久時のトナースペント防止に非常に効果がある。

なお、本発明におけるキャリアの 5000 V / cm における比抵抗の 10 点偏差は、キャリアの 1 個 1 個が同様の表面状態、すなわち均一にキャリアの表面をコートすることにより小さくすることが可能である。キャリアの表面を均一にコートするためには、キャリアの製造時に、例えば、該キャリアコア粒子および / またはキャリア粒子の凝集を機械的な解碎力により解碎し、分散する工程後に樹脂溶液をスプレーするコーティング工程を有することが挙げられる。これにより、凝集したキャリアの解碎面にスプレー コートがなされ、1 個 1 個が均一なコートが施される。さらに、例えば、該コーティング工程において、コーティングする際の温度を調整することにより均一なコートを達成することもできる。これにより、キャリア表面に付着したコート溶液の溶媒蒸発のスピードがコントロールされ、均一な膜を生成するとともにキャリア同士の凝集や合一も軽減できる。また、例えば、コーティング終了後に、該キャリアの温度を特定温度以下の温度まで冷却することにより、均一なコートを施すことも可能である。10

【0020】

<本発明で用いるキャリアコア>

本発明に用いるキャリアコアについて説明する。

本発明に用いられるキャリアコアは、磁性を有する粒子であれば、公知のマグネタイト粒子、フェライト粒子、磁性体分散型樹脂粒子のいずれでもよい。中でもキャリアの真比重が低くなるフェライトや磁性体分散型樹脂粒子がキャリアコアをコートする際の流動層の形成には好適である。さらに、ドット再現性を良好にし、トナーに対するストレス軽減によりトナースペント防止の効果も発現できるために好ましい。具体的には、フェライトは、中空、または、ポーラス形状をしているものが、嵩密度が小さくなり、流動層においてキャリアコア同士の衝撃力が小さくなるために好ましい。中空または、ポーラス形状を得るために、焼成時に温度を低めに調整することにより結晶の成長速度をコントロールする方法や発泡剤や有機微粒子の空孔形成剤を添加し空孔を発生させる方法を用いることができる。この焼成時の雰囲気を還元雰囲気、具体的には酸素濃度を低くコントロールすることで、低抵抗なキャリアコアを得ることができ、キャリアの現像性を高めることができる。20

【0021】

一方、磁性体分散型樹脂粒子の具体的な作製方法としては、以下の方法が挙げられる。例えば、鉄粉、マグネタイト粒子、フェライト粒子の如きサブミクロンの磁性体を熱可塑性樹脂中に分散させるように混練し、所望のキャリア粒径まで粉碎し、必要に応じて熱的または機械的な球形化処理を施して得ることができる。また、磁性体をモノマー中に分散させ、モノマーを重合して樹脂を形成することによりキャリアコアを重合法により作製することも可能である。樹脂としては、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂及びポリエーテル樹脂の如き樹脂が挙げられる。樹脂は、一種であっても、二種以上の混合樹脂であってもよい。特に、フェノール樹脂は、キャリアコアの形状安定性及び強度の点で好ましい。キャリアの真比重及びキャリアコアの比抵抗をコントロールするためには、磁性体の量を増減することで所望のものを得ることができる。具体的には、マグネタイト粒子の場合、キャリアに対して 70 質量 % 以上 95 質量 % 以下添加することが好ましい。40

【0022】

本発明のキャリアの製造方法に用いる上記キャリアコア粒子は、個数基準の円相当径 50 % 値が 15 乃至 70 μm であることが好ましい。これにより、キャリアの円相当径 50 % 値を所望のものとすることができます。なお、上記個数基準の円相当径 50 % 値については、キャリアを特定する際に用いる定義と同義である。また、その測定方法についてもキャリアと同様である。キャリアコア粒子の円相当径 50 % 値の調整は、上述したように、その造粒条件をコントロールすることにより可能である。50

【0023】

本発明のキャリアは、真比重が 2.5 乃至 4.2 g/cm^3 であることが好ましく、 3.0 乃至 3.8 g/cm^3 であることがより好ましい。また、流動層を用いた装置を用いてコートする場合には、キャリアコアは、見かけ密度が 1.5 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下、より好ましくは、 1.7 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下となるものが、良好な流動層を形成し、キャリアコアの分散を良好にするために好ましい。見かけ密度が 1.5 g/cm^3 より低い場合には、流動層が上部まで達する粒子が多くなり、バグフィルターに粒径の小さいキャリアがトラップされたり、落下するまでの時間が粒径によってばらつきを生じて、コートの不均一な粒子を生じる。 2.2 g/cm^3 を超える場合には、流動層を形成する場合、落下するまでの時間が短くなり、十分に溶媒がキャリア表面から除去しきれず、導入管へ戻り、キャリア凝集の原因となる。その凝集を解碎するために回転羽根の速度を速くするとコート樹脂のはがれを生じる場合があり、不均一なコートになる場合がある。キャリアコアがこのような見かけ密度であると、キャリアとしての真比重が 2.5 乃至 4.2 g/cm^3 のものを生成し得る。また、この範囲の真比重を有するキャリアを含む二成分系現像剤は、攪拌し混合されてもトナーへかかる負荷が少なく、キャリアへのトナースペントが抑制される。低電界強度における良好な現像性とキャリア付着の防止を両立させるためにもこの範囲の真比重がキャリアにとって好ましい。

なお、キャリアコアの見かけ密度は、キャリアコア製造時の造粒条件により、形状、粒度分布をコントロールすることで、所望の見かけ密度のキャリアコアを得ることができる。また、本願でいう見かけ密度とは、一定容積の容器にキャリアコアを一定高さの漏斗から落下させて十分に充填し、その内容積を体積としたときの密度を意味する。キャリアコアの見かけ密度は、「規定漏斗から注ぐことができる材料の見掛け密度の求め方」に準じた測定装置によって求めることができる。

例えば、パウダーテスター P T - R (ホソカワミクロン社製)で、見かけ密度を測定できる。

測定においては、目開き $500\mu\text{m}$ の篩を用いて、振幅を 1 mm で振動させながら、内容積 20 ml の容器からこぼれるまでキャリアコア粒子を補給し、そして、容器上面から山になった部分を棒によりすりきりにした後のキャリアコア粒子質量から、見かけ密度(g/cm^3)を計算する。

【0024】

キャリアコアの比抵抗は、電界強度 500 V/cm における比抵抗値が 1.0×10^5 乃至 $1.0 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。より好ましくは、 1.0×10^6 乃至 $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ であることが現像性を高める上で好ましい。比抵抗値が $1.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ より低くなると、リークの可能性が高まり、樹脂のコート量を多くする必要があり、凝集物を生じやすくなる。比抵抗値が $1.0 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 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。本発明のコート製造方法を用いる場合、均一なコーティング性と凝集ができにくいということからキャリアコアの抵抗値が上記範囲のものを使用することで、交番電界の印加を小さくしても十分な現像性が得られ、高い画像濃度が得られる。

本発明のキャリアは、キャリアコアに樹脂溶液をスプレーして樹脂被覆層を形成して得ることができる。

なお、本願のキャリアコアの比抵抗値については、含有させる磁性体の比抵抗(製造時の焼成における雰囲気を酸素濃度を低めて還元雰囲気にコントロールすることで比抵抗を調整できる)、及び含有させる磁性体の量を増減させることによって調製することができる。また、フェライトコアの場合には、最終焼成時の雰囲気を酸素濃度を低めて還元雰囲気にコントロールすることで比抵抗を調整できる。

【0025】

<本発明のキャリアコアの樹脂被覆層>

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、

10

20

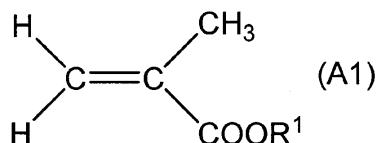
30

40

50

アクリル樹脂、ステレン - 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、パーコロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーコロカーボン樹脂、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、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 以上の中のものが、トナースペントを良好に防止できるために好ましい。さらに
 10 式 (A1) で示される構造を有するモノマーを重合した樹脂であることが好ましい。

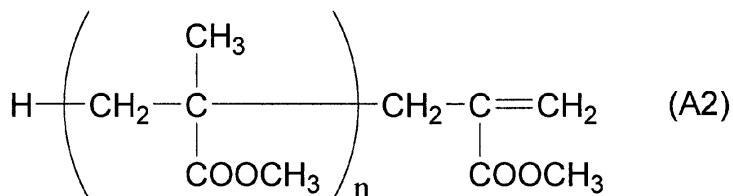
【化1】



(式中、R¹ は炭素数 4 以上 25 以下の炭化水素基を示す)

10

【化2】



(式中、n は繰り返し回数を示し、正の整数を示す)

30

【0026】

さらに式 (A1) と式 (A2) で示される構造を有するモノマーとを重合した共重合体であることが、スプレー塗装したときにより均一にキャリアコアを被覆し得、キャリアコアと樹脂層との密着性を高める上で好ましい。また、高温下での摩擦帶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。

40

【0027】

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、無水マレイン酸とテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素 - メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン - グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂。中でもシリコーン樹脂が離型性を有しているので好ましい。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

50

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、 - メルカブトプロピルトリ
 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)。

【0028】

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。又、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。

また、キャリアの樹脂被覆層中に微粒子を含有していても良い。キャリアコアを被覆する樹脂被覆層における該微粒子の含有量は、被覆樹脂100質量部に対して、微粒子2乃至80質量部の割合で含有されることが好ましい。

【0029】

本発明に用いられるキャリアの樹脂被覆層に含まれる微粒子としては、有機材料および無機材料のいずれの微粒子であってもよい。被覆する際に、微粒子の形状を保持することができる強度を有している架橋樹脂の微粒子及び無機微粒子が好ましい。架橋樹脂の微粒子を形成する架橋樹脂としては、架橋ポリメチルメタクリレート樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂及びナイロン樹脂が挙げられる。また、無機微粒子としては、マグネタイト、ヘマタイト、シリカ、アルミナ、及びチタン含有金属酸化物が挙げられる。特に、上記の無機微粒子は、トナーへの摩擦電荷の付与の促進、チャージアップの低減、又は、トナーとの離型性の向上の点で好ましい。

【0030】

該微粒子は、シリカ微粒子であることがより好ましい。さらに好ましくは、ゾル-ゲル法により製造されたシリカ微粒子であることが良い。ゾル-ゲル法により製造されたシリカ微粒子は、粒度分布が非常にシャープであり、磁性キャリア粒子の表面に均一で微小な微細突起を形成することができるため、磁性キャリアからのトナー離れ、及び、長期間にわたって表面の離型性を維持することができる。ゾル-ゲル法によるシリカ微粒子の製造は、一般的な合成プロセスに準じて行えばよい。例えば、原料であるアルコキシドに、水またはアルコールを加えて、均一な粒子径の粒子が液体に分散した状態の「ゾル」を得る。得られたゾルを加水分解して透明な「ゲル」として、ゲルを乾燥し、加熱処理してアルコールや水分を取り除くことにより、シリカ微粒子を得ることができる。得られたシリカ微粒子は、必要によっては疎水化処理やオイル処理を行うことが、キャリアの水との接触角の値を高くするのに好ましい。特に、疎水化処理された疎水性シリカ粒子であることが好ましい。

【0031】

本発明のキャリアの粒子の樹脂被覆層に含まれる微粒子は、個数基準での粒度分布において、80乃至500nmに最大ピーク粒径を有していることが好ましく、より好ましくは90乃至400nmである。キャリア粒子の表面の微小な凹凸を形成し、現像性を良好にすると同時に流動層コーティングの際にキャリアがスクリーンを通過する際に粒子の脱落を防止し、良好に樹脂被覆層中に存在させるためである。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明の磁性キャリア粒子の樹脂被覆層は、上記微粒子に加えて、さらに導電性微粒子を含んでいてもよい。キャリアコアを被覆する樹脂に含まれる導電性微粒子は、比抵抗値が、 $1 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以上 $1 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以上 $1 \times 10^6 \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下であることがより好ましい。導電性微粒子の比抵抗は、後述のキャリアの比抵抗の測定と同様にして印加電圧を下げた状態で求めることができる。

【0033】

導電性微粒子は、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。特に導電性微粒子としてカーボンブラック微粒子が好ましい。カーボンブラック微粒子は、その粒径をより小さくすることができるので、微粒子による磁性キャリア粒子表面の微細突起の形成を阻害することができなく、キャリアの比抵抗をコントロールすることができる。10

【0034】

導電性微粒子は、最大ピーク粒径が、個数基準での粒度分布において 10 乃至 500 nm であることが好ましく、より好ましくは 20 乃至 200 nm である。導電性微粒子の最大ピーク粒径が、 10 乃至 500 nm であることで、磁性キャリア粒子表面の残留電荷を良好に除去しチャージアップを防ぎ、且つ磁性キャリア粒子からのトナーの脱離を良好に防止することができる。

【0035】

本発明の磁性キャリア粒子の樹脂被覆層は、用いられる樹脂 100 質量部に対して、 2 乃至 80 質量部の微粒子、および、 2 乃至 50 質量部の導電性微粒子を含有することが好ましい。これにより磁性キャリアの比抵抗を下げすぎず、かつ磁性キャリア粒子表面の残留電荷を除去しやすくするためである。20

【0036】

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、単独でも併用してもよく、本発明においては、主成分の溶媒の沸点と流動層を形成する給気気体の給気温度との関係が重要である。本発明では、主成分溶媒の沸点と給気温度の関係が、主溶媒の沸点を T としたとき、給気温度が $T - 60$ 乃至 $T - 20$ であることが、均一な樹脂被覆層を形成するために必要である。給気温度が $T - 60$ 未満であるとコート溶液（樹脂溶液）がキャリアに付着し、流動層で循環する際に乾燥が不十分となり、スクリーンや容器内に樹脂が付着したり、キャリア同士の合一を促進したりする場合がある。 $T - 20$ を越える場合には、コート溶液の乾燥が速すぎて、キャリア表面での樹脂が伸ばされず、かさぶたが折り重なるような樹脂被覆層となり、均一な膜が形成できず、現像性の低下やトナースペントが発生しやすくなる場合がある。被覆用樹脂溶液における樹脂固形分濃度は、 20 質量%以下が好ましく、さらには、 10 質量%以下がキャリア表面での溶媒乾燥速度と樹脂の伸びとのバランスが取れて、均一な膜の形成ができやすく好ましい。さらには、キャリアコア表面が凹凸またはキャリアコアがポーラスである場合には、 5 質量%以下にしてコーティングするのが好ましい。30

【0037】

本発明で好ましく用いられるコーティング装置は、処理容器と、該処理容器の内部に配設された導入管と、キャリア粒子の凝集を機械的な解碎力によって分散するための解碎機構とを備える。また、該装置では、処理容器の底部から流動化気体を導入することにより、処理容器内のキャリア粒子が、処理容器の内壁と導入管との間の空間部を上昇し、導入管の内部を下降する方向に循環する流動層が形成される。そして、導入管の内部に沿って下降するキャリア粒子の凝集が該解碎機構によって分散される構成を有している。40

【0038】

本発明では、このような機械的な解碎力によってキャリア粒子の凝集を分散するための解碎機構として、回転羽根の解碎羽根と所定の間隙を設けて配設されたスクリーンを備え50

たものを用いている。

また、本発明で用いる装置には、該解碎機構を通過したキャリア粒子を遠心力によって、流動化気体の上昇気流に送る回転ローターが配設されている。また、処理容器の内部で流動循環するキャリア粒子に向けてコート溶液を噴霧するスプレーノズルが配設され、その場合、スプレーノズルは、解碎機構を通過したキャリア粒子にコート溶液を噴霧可能に配設することが重要である。

【0039】

本発明のキャリアの製造方法について、詳細に説明する。図1は、本発明のキャリアの製造方法で用いる装置の一例を示す概略図である。

【0040】

処理容器1は、上方部分が下方部分に対して拡がっている円錐筒状、下方部分が円筒状をしており、上部空間にバグフィルター12が設置され、底部にメッシュで構成された気体分散板6が配設されている。気体の流動化は、排気プロワー13により行われ、給気口からヒーター11により熱せられた気体が導入される。また、底部の中心に回転ローター5が配設され、回転ローター5の上方に解碎機構である回転羽根3およびスクリーン2が配設され、スクリーン2の上方に円筒状の導入管4が設置される。さらに、スクリーン2の外側に1個又は複数のスプレーノズル7が配設され、コート溶液8を送液ポンプ9及び圧縮気体装置10により、アトマイズ化したスプレー溶液でコーティングを行う。

【0041】

図2は、図1の装置に好ましく用いられる導入管4及びスクリーン2を示している。
導入管4は、解碎機構であるスクリーン2と共に、処理容器1の側壁に固定され、その上端部は開口している。導入管6はストレート状の円筒形状になっており、スクリーン2は下方が狭くなる様な円錐形状を有する。

【0042】

図3は、スクリーン2に対して所定の間隙を有する回転羽根3の一例を示している。
回転羽根3は、複数枚の羽根より構成され、3枚の羽根から構成されることが良好な解碎のために好ましい。その回転羽根3はスクリーン2の内面と所定の間隙を有しており、回転軸30により、気体分散板6の中心部を貫通して処理容器1の下方に延び、回転自在に支持されている。また、回転軸30と気体分散板6との間はラビリングシールによってシールされている。

【0043】

回転軸30の回転羽根3より下方部位に、スペーサ(図示しない)、エアキャップ(図示しない)、及び回転ローター5が固定される。回転ローター5は、気体分散板6の上面と所定の隙間を有し、気体分散板6の上面を覆うように配設される。

回転軸30は、回転駆動手段(図示しない)に連結され、該回転駆動手段によって回転駆動される。回転軸30の回転に伴い、回転羽根3、エアキャップ(図示しない)、及び回転ローター5が一体となって高速回転する。尚、スクリーン2の下端開口部は、回転羽根3及びエアキャップ(図示しない)との間にラビリングシールを構成する。

スプレーノズル7は、例えば、回転軸30の軸心を中心とする所定半径の円に対して、接線方向にコート溶液を噴霧するように配置される。

【0044】

流動化気体は、気体分散板6を介して処理容器1内に給気される。気体分散板6から処理容器1内に噴出した流動化気体は、回転ローター5の下面と気体分散板6の上面との間の隙間部を通る。そして、回転ローター5の外周と処理容器1の底部の内壁との間の隙間部を上昇し、さらに、導入管4外側と処理容器1の内壁との間の空間部を上昇して、バグフィルター12に達する。そして、バグフィルター12で微粉等を濾過した後、装置外部に排気される。また、導入管4の内部は、回転羽根3の回転によりごく弱い負圧になり、導入管4の上端部では周囲のキャリア粒子を内部に吸引する効果が得られる。

【0045】

図1に示すように、処理容器1内に投入されたキャリア粒子は、回転ローター5の外周

10

20

30

40

50

と処理容器1の底部の内壁との間の隙間部、スクリーン2と処理容器1の内壁との間の空間部、導入管4の外周と処理容器1の内壁との間の空間部を上昇する上昇気流に乗って上昇する。そして、処理容器1内をある程度上昇した後、自重によって下降し、さらに上記の吸引効果を受けて、導入管4の内部に流入する。そして、処理容器内の導入管4内に流入したキャリア粒子は、導入管4内をスクリーン2に沿って下降して、回転羽根3の回転に伴う遠心効果を受け、所定径の穴を有するスクリーン2を通過する際に凝集粒子が解碎されて、1個1個のキャリア粒子に分散される。すなわち、キャリア粒子は処理容器内において機械的な解碎力を受ける。該スクリーンの口径は、処理装置の大きさ、キャリアの入れ目量、キャリア粒径に応じて変えることができるが、良好な解碎力・分散状態を得るために0.5乃至2.0mmの口径であることが好ましい。0.5mmより小さいと目詰まりを起こす場合があったり、コートした樹脂が剥がれを生じる場合がある。2.0mmより大きい場合には、良好な解碎が行われず、最終的に凝集した粒子が存在し、使用時に解碎面が現れ、リークや現像注入する場合もある。

【0046】

スクリーン2を通過したキャリア粒子は、回転ローター5の遠心効果によって再び上記の上昇気流に戻される。このようにして、処理容器1内のキャリア粒子は、回転ローター5の外周と処理容器1の底部の内壁との間の隙間部、スクリーン2と処理容器1の内壁との間の空間部、導入管4の外周と処理容器1の内壁との間の空間部を上昇する。そして、導入管4の内部に沿って下降する方向に浮遊循環する流動層が形成される。

【0047】

回転ローター5の遠心効果によって上記の上昇気流に戻されたキャリア粒子は、スクリーン2から出た位置で、スプレーノズル7からコート溶液（樹脂溶液）の噴霧を受ける。スプレーノズル7から噴霧されるコート溶液のミストによってキャリア粒子表面に付着し、コート溶液の噴霧を受けたキャリア粒子は、導入管4の外周と処理容器1の内壁との間の空間部を上昇する際に乾燥を受け、再び導入管4の内部に流入する。回転ローター5の回転数は、回転羽根と同周期である場合、解碎及び遠心効果により上昇気流部位まで運ぶ作用をするため、コーティング時には、ある程度高速回転であることが好ましい。装置の大きさにもよるが、線速3乃至15m/secであることが良好な解碎とコートの剥がれとを両立させるために好ましい。例えば、20cm径の回転ローターであれば、300乃至1500rpm程度である。

【0048】

上記のようにして、解碎 コート溶液噴霧 乾燥というサイクルを連続して行うことによって、凝集が解碎された状態でのキャリア1個1個に対してスプレーコートすることが可能となる。コート溶液8は、送液ポンプ9でスプレーノズル7先端へ運ばれ、圧縮気体10によって、アトマイズ化されてスプレーされる。スプレーノズルの口径は、装置の大きさにもよるが、1.0乃至3.0mmであることが良好なミストを形成するのに好ましい。スプレーの速度は、装置の大きさにもよるが、キャリア入れ目量の0.1乃至0.3質量%/minであることが凝集を発生させず、効率的に均一コートをするために好ましい。例えば、2kg仕込みの場合は、2乃至6g/minである。

スプレー圧は、アトマイズする気体の供給量による。上記スプレー速度の場合、20乃至50Nl（ノルマルリットル）/minである。

【0049】

給気風量は、装置の大きさ、キャリアの比重にもよるが、バグフィルター部分までキャリア粒子が飛翔するとバグフィルターに付着した粒子はコーティングされず、回収時に回収される場合がある。一番高く飛翔するものがバグフィルター付近の程度に流動するようになることが好ましい。処理容器1の容積が0.11m³である場合、0.7乃至1.2m³/min程度である。容積が変わった場合には、容積に比例して、風量を調整する。

【0050】

また、本発明のキャリアの製造方法では、上記コーティング工程後、流動、転動、振動のいずれかをさせつつ、該キャリアの品温がキャリアコア表面に被覆する樹脂のTg乃至

10

20

30

40

50

$T_g + 30$ の温度でキュアする工程、かつキャリアの品温を該樹脂の T_g 以下の温度まで冷却する工程を有することが好ましい。

ここで、上記流動、転動、振動とは、それぞれ、キャリア粒子を下部からの熱風により上下方向に流動させる流動層を形成すること、キャリア粒子の上下方向の渦巻き流が水平面に沿って環状に流動進行する転動流動層を形成すること、及びデッキ上のキャリア粒子を機械振動によって跳躍させる振動流動層を形成することを意味する。上記キュアする際のキャリアの品温がキャリアコア表面に被覆する樹脂の T_g よりも低い場合には樹脂中の残留溶媒が十分除去できず、その影響でトナーとの摩擦帶電性が低下するようになり、該温度が $T_g + 30$ よりも高い場合にはキャリア粒子同士の合一化や合一した粒子の解碎される面が発生し、コアが露出する結果となる。また、キュアした後、キャリアの品温を該樹脂の T_g 以下の温度まで冷却しない場合には、合一した粒子が発生したり、また合一化まではしないが、キャリア表面が微小な部分での凹凸（肌荒れ）を発生する場合がある。従って、流動、転動、振動の強度としては、コーティング時よりも粒子の挙動を緩やかにするように適宜調整することが好ましい。10

【0051】

また、本発明のキャリアの製造方法では、上記コーティング工程後、キャリアを目開き 75 乃至 150 μm のメッシュを通過させる工程を経て製造されることが好ましい。メッシュの目開きは、合一した粒子を取り除く観点から、75 μm 乃至 150 μm であることが好ましい。20

【0052】

<本発明に用いられるトナー>

本発明のキャリアを用いる二成分系現像剤に用いられるトナーの好ましい態様として、以下のトナーが挙げられる。

まず、ポリエステルユニットを主成分とする樹脂および着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーが挙げられる。「ポリエステルユニット」とは、ポリエステルに由来する部分を示し、また「ポリエステルユニットを主成分とする樹脂」とは、樹脂を構成する繰り返し単位の多くが、エステル結合を有する繰り返し単位である樹脂を意味するが、これらは後に詳細に説明される。

【0053】

ポリエステルユニットはエステル系モノマーを縮重合させることにより形成される。エステル系モノマーとしては、多価アルコール成分、および多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、又は 2 以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸エステルの如きカルボン酸成分が挙げられる。30

多価アルコール成分のうち二価アルコール成分としては、以下のものが挙げられる。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、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンゲリコール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A。40

【0054】

多価アルコール成分のうち三価以上のアルコール成分としては、以下のものが挙げられる。ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブ

タントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン。

【0055】

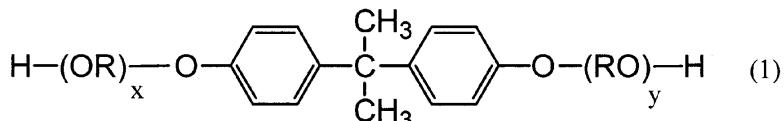
ポリエステルユニットを構成するカルボン酸成分としては、以下のものが挙げられる。フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、炭素数6乃至12のアルキル基で置換された琥珀酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物。

【0056】

トナー粒子に含まれるポリエステルユニットを有する樹脂の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。即ち、下記式(1)で表される構造に代表されるビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸）をカルボン酸成分として、これらを縮重合させることにより得られるポリエステル樹脂である。このポリエステル樹脂は、良好な帯電特性を有する。このポリエステル樹脂の帯電特性は、二成分系現像剤に含まれるカラートナーに含まれる樹脂として用いられた場合に、より有効に働く。

【化3】

10



20

〔式中、Rはエチレン基及びプロピレン基から選ばれる1種以上であり、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2乃至10である。〕

【0057】

また、トナー粒子に含まれるポリエステルユニットを有する樹脂の好ましい例には、架橋部位を有するポリエステル樹脂が含まれる。架橋部位を有するポリエステル樹脂は、多価アルコールと、三価以上の多価カルボン酸を含むカルボン酸成分を縮重合反応させることにより得られる。この三価以上の多価カルボン酸成分の例としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物やエステル化合物が挙げられる。縮重合されるエステル系モノマーに含まれる三価以上の多価カルボン酸成分の含有量は、全モノマー基準で0.1乃至1.9mol%であることが好ましい。

【0058】

さらに、トナー粒子に含まれるポリエステルユニットを有する樹脂の好ましい例としては、(a)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、(b)ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、(c)ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、(d)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、(e)ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物が挙げられる。

【0059】

なお、ハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニットと、アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマー成分を重合して得られるビニル系重合体ユニットとが、エステル交換反応して結合することにより形成される。ハイブリッド樹脂としては、ビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体とするグラフト共重合体あるいはブロック共重合体が挙げられる。

なお、ビニル系重合体ユニットとは、ビニル系重合体に由来する部分を示す。ビニル系

30

40

50

重合体ユニットまたはビニル系重合体は、後述のビニル系モノマーを重合させることで得られる。

【0060】

本発明に用いられるトナーは、直接重合法または水系媒質中より得られるトナー粒子を有するトナーであってもよい。その場合トナーは、直接重合法で製造されてもよいし、あらかじめ乳化微粒子を作り、その後着色剤、離型剤と一緒に凝集させて製造してもよい。後者により製造されるトナー粒子を有するトナーを「水系媒質中より得られるトナー」または「乳化凝集法により得られるトナー」ともいう。

【0061】

トナーは、直接重合法または乳化凝集法により得られる、ビニル系樹脂を主成分とする樹脂を有するトナー粒子を有することが好ましい。該トナー粒子の主成分であるビニル系樹脂は、ビニル系モノマーの重合により製造される。ビニル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。スチレン系モノマー、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、エチレン不飽和モノオレフィン類のモノマー、ビニルエステル類のモノマー、ビニルエーテル類のモノマー、ビニルケトン類のモノマー、N-ビニル化合物のモノマー、他のビニルモノマー。

スチレン系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン。

アクリル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類やアクリル酸及びアクリル酸アミド類。

また、メタクリル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類やメタクリル酸及びメタクリル酸アミド類。

エチレン不飽和モノオレフィン類のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンが挙げられる。

ビニルエステル類のモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルが挙げられる。

ビニルエーテル類のモノマーとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルが挙げられる。

ビニルケトン類のモノマーとしては、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンが挙げられる。

N-ビニル化合物のモノマーとしては、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンが挙げられる。

その他のビニルモノマーとしては、ビニルナフタリン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体又はメタクリル酸誘導体が挙げられる。

これらのビニル系モノマーは単独で又は2つ以上を用いることができる。

【0062】

ビニル系樹脂を製造する際に用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ

10

20

30

40

50

ブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクシリペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,2-ビス(4,4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(t-ブチルペルオキシ)トリアジンの如き過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩、過酸化水素。

【0063】

10

また、ラジカル重合性の三官能以上の重合開始剤の例としては、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)ブタンの如きラジカル重合性多官能重合開始剤が挙げられる。

【0064】

本発明に用いられるトナーは、いずれもオイルレス定着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、本発明の補給用現像剤に用いられるトナーは離型剤を含有することが好ましい。

20

離型剤としては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブロピレン、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antan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。

【0065】

好適な離型剤としては、炭化水素系ワックス及びパラフィンワックスが挙げられる。トナーは示差熱分析測定におけるトナーの吸熱曲線における温度30乃至200の範囲に一又は二以上の吸熱ピークがあり、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークの温度が50乃至110であることが好ましい。このようなトナーを用いると、キャリアとの付着力が大きくなくなることなく、現像性に優れ、かつ低温定着性と耐久性が良好なトナーとなりうる。

30

【0066】

本発明に用いられるトナーにおける離型剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して1乃至15質量部であることが好ましく、3乃至10質量部であることがより好ましい。離型剤の含有量が1乃至15質量部であると、良好な離型性を發揮し、オイルレス定着時に優れた転写性を發揮できる。

【0067】

40

本発明に用いられるトナーは、荷電制御剤を含有していてよい。荷電制御剤としては、有機金属錯体、金属塩、及びキレート化合物が挙げられる。有機金属錯体としては、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。その他には、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も挙げられる。また、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も荷電制御剤として用いることができる。本発明に用いられるトナーに含まれる荷電制御剤は、トナーの帯電立ち上がりを良好にする点から、芳香族カルボン酸の金属化合物であることが好ましい。

【0068】

50

本発明に用いられるトナーにおける荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.1乃至10.0質量部であることが好ましく、0.2乃至5.0質量部であることがより好ましい。トナーが、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して0.1乃至10.0質量部荷電制御剤を有することで、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摩擦帶電量の変化を小さくすることができる。

本発明に用いられるトナーの摩擦帶電量は、特に限定されないが、絶対値が25乃至45mC/Kgであることが好ましい。

【0069】

本発明に用いられるトナー粒子は着色剤を有していてもよい。ここで着色剤は、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。

染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6。

顔料としては、以下のものが挙げられる。ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマメントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG。

また、本発明の現像剤をフルカラー画像形成用現像剤として使用する場合は、トナーはマゼンタ用着色顔料を含むことができる。マゼンタ用着色顔料としては、以下のものを上げることができる。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。

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。マゼンタ用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパースバイオレット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。

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乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料。

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

10

20

30

40

50

、 65、 73、 74、 83、 93、 97、 155、 180、 C.I. バットイエロー-1、 3、 20。

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。

さらに、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用いてもよい。

【0070】

本発明に用いられるトナー粒子における着色剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して1乃至15質量部であることが好ましく、3乃至12質量部であることがより好ましく、4乃至10質量部であることがさらに好ましい。着色剤の含有量がトナー粒子中の着色剤に対して1乃至15質量部である場合には、透明性が維持され、加えて人間の肌色に代表されるような中間色の再現性も向上する。さらにはトナーの帯電性の安定性が向上し、また低温定着性も得られる。

【0071】

本発明に用いられるトナーは、微粒子である外添剤を外添されていてもよい。微粒子を外添されることにより、流動性や転写性が向上しうる。トナー粒子表面に外添される外添剤は、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。外添された無機微粒子は、トナー粒子がキャリアから離れやすくするためのスペーサー粒子として機能するため、その個数平均粒径（個数分布の最大ピーク値）は80乃至200nmであることが好ましい。

外添剤は、80乃至200nmの平均粒径を有する前記無機微粒子とともに、個数平均粒径（個数分布のピーク値）が50nm以下の微粒子を含有することができ、それによりトナーの流動性を向上させることができる。

【0072】

該外添剤に含まれる無機微粒子の表面は、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によってなされることが好ましい。

外添剤に含まれる無機微粒子の疎水化処理を行うためのチタンカップリング剤としては、以下のものが挙げられる。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オスフェート）オキシアセテートチタネート。

また、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、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。

無機微粒子の疎水化処理を行うための脂肪酸としては、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、ペントデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンantan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。それらの脂肪酸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、リチウムが挙げられる。

疎水化処理を行うためのシリコーンオイルとしては、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。

疎水化処理は、無機微粒子に対して1乃至30質量%（より好ましくは3乃至7質量%）の疎水化処理剤を無機微粒子に添加して、無機微粒子を被覆することにより行われるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

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、処理後の無機微粒子のメタノールウェッタビリティーが40乃至95であることが好ましい。メタノールウェッタビリティーとは、メタノールに対する濡れ性を示すものである。

該外添剤のトナー中における含有量は、0.1乃至5.0質量%であることが好ましく、0.5乃至4.0質量%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。

【0073】

上記キャリア及びトナーの各種物性の測定法について以下に説明する。

【0074】

<キャリア及びキャリアコアの比抵抗、比抵抗の10点平均抵抗値、比抵抗の10点偏差の値>

本発明のキャリア及び本発明のキャリアに用いられるキャリアコアの比抵抗は、図4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^2 の穴を開いた円筒状の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1g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1g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。

[数1]

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

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。

【0075】

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。

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。図5に一例を示す。

比抵抗、電界強度は、下記式にて求められる。

[数2]

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

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

【0076】

図5中には、上記手法で、キャリアの中から5点任意にサンプリングして、測定した値をプロットしている。キャリアの5000V/cmにおける比抵抗は、グラフ上5000V/cmにおける比抵抗をグラフから読み取る。グラフ上の5000V/cmの縦線と実測した比抵抗のラインの交点をもって、5000V/cm時の比抵抗値とする。得られたデータの最大値および最小値の幅の長さを測定する。グラフには、5点の測定結果を示しているが、実際の測定は10点で測定する。そのときの5000V/cmにおける比抵抗の最大になる値と最小になる値との幅の長さを偏差とする。また、グラフ上から1桁の幅の長さを測定し、偏差の幅の長さを1桁の幅の長さで除した値を「5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差」と称する。また、10点の値を加算して、10で除したもの

10

20

30

40

50

キャリア比抵抗値の10点平均値とする。

【0077】

キャリアコアを測定する場合は、キャリアと同様にして、500V/cmにおける比抵抗をグラフ上から読み取ることで、求めることができる。具体的には、(図示しないが、キャリアの比抵抗測定に準じる)グラフ上の500V/cmの縦線と実測した比抵抗のラインの交点をもって、500V/cm時の比抵抗値とする。

キャリアからキャリアコアを取り出す方法としては、以下の方法が挙げられる。キャリアを10g準備し、ビーカーに50mlトルエンを入れる。そして、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散機「VS-150」(ヴェルヴォクリア社製)を用いて2分間分散処理を行い、樹脂被覆層を含む上澄み液を取り除く。この時、キャリアコアが流れないようにすすぐ時は磁石で固定して行った。この操作を5回以上繰り返し、上澄み液が無色透明になることを確認し、その後、50℃で窒素フローしている乾燥機に入れ、24時間乾燥させてキャリアコアを得る。

【0078】

<キャリアの円相当径、円相当径50%値、平均円形度、円形度0.200乃至0.925の粒子の割合(限定粒子率)の測定方法>

キャリアの円相当径、円相当径50%値、平均円形度、円形度0.200乃至0.925の粒子の割合(限定粒子率)は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000型」(シスメックス社製)によって、校正作業時の測定・解析条件で測定できる。

フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000型」(シスメックス社製)の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、1/60秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はCCDカメラで撮像され、撮像された画像は 512×512 の画像処理解像度(一画素あたり $0.37 \times 0.37 \mu\text{m}$)で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積や周囲長等が計測される。

【0079】

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

[数3]

$$C = 2 \times (\pi \times S) / L$$

粒子像が円形の時に円形度は1になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。

各粒子の円形度を算出後、円形度0.200乃至1.000の範囲を800分割し、測定粒子数を用いて平均円形度の算出を行う。

【0080】

具体的な測定方法としては、イオン交換水20mlに、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1ml加えた後、測定試料0.5gを加える。そして、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散機「VS-150」(ヴェルヴォクリア社製)を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とした。その際、分散液の温度が10℃以上40℃以下となる様に適宜冷却する。

【0081】

測定には、標準対物レンズ(10倍)を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用する。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モード

10

20

30

40

50

ードで、トータルカウントモードにて3000個のキャリア粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径0.5μm以上、200.0μm以下に限定し、キャリアの個数基準の円相当径50%値、及び平均円形度を求める。

【0082】

さらに、解析ソフトにより、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲だけを有効にし、その中で円形度0.200乃至0.925の範囲だけを有効にする。その円相当径及び円形度に入っている粒子個数と全体の個数との比より、円形度0.200乃至0.925の粒子の割合を求めることができる。

【0083】

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

【0084】

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。その際、解析粒子径を円相当径0.5μm以上、200.0μm以下に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

【0085】

<キャリアの真比重の測定方法>

本発明のキャリアの真比重は、乾式自動密度計オートピクノメータ(ユアサアイオニクス社製)を用いて測定する。20

セル S Mセル(10mL)

サンプル量 2.0g

この測定方法は、気相置換法に基づいて、固体・液体の真密度を測定するものである。液相置換法と同様、アルキメデスの原理に基づいているが、置換媒体としてHeガスを用いるため、微細孔を有するキャリアコアに対して精度が高い。

【0086】

<トナーの重量平均粒径の測定方法>

本発明に用いられるトナーの重量平均粒径は、測定装置として、コールターマルチサイザーII(ベックマン・コールター社製)を用いて測定する。具体的な測定手順は、コールター社発行のコールターマルチサイザーのカタログ(2002年2月版)、該測定装置の操作マニュアルに記載されているが、以下の通りである。電解液は約1%NaCl水溶液であり、一級塩化ナトリウムを用いて調製されてもよく、またISOTON(登録商標)-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)の市販品であってもよい。30

トナーの重量平均粒径の測定は以下のように行われる。上記電解液100mLに、分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩酸)を0.1mL加え、さらに測定試料(トナー)を2mg加える。試料を懸濁した電解液を発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散機「VS-150」(ヴエルヴォクリーク社製)で1分間分散処理して、測定サンプルとする。

アパー・チャヤーは100μmのアパー・チャヤーとする。試料の体積及び個数を、チャンネルごとに測定して、試料の体積分布と個数分布を算出する。算出された分布から、試料の重量平均粒径を求める。チャンネルとしては、2.00乃至2.52μm；2.52乃至3.17μm；3.17乃至4.00μm；4.00乃至5.04μm；5.04乃至6.35μm；6.35乃至8.00μm；8.00乃至10.08μm；10.08乃至12.70μm；12.70乃至16.00μm；16.00乃至20.20μm；20.20乃至25.40μm；25.40乃至32.00μm；32乃至40.30μmの13チャンネルを用いる。40

【0087】

<本発明のキャリア粒子の樹脂被覆層に含まれてもよい微粒子の最大ピーク粒径(個数平均粒径)の測定方法>50

微粒子の粒径は、キャリアからコート材をトルエンなどコート材が可溶な溶媒に溶かし出した成分を走査電子顕微鏡（50,000倍）により、粒径が5nm以上の粒子をランダムに500個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、500個以上の粒子の粒径分布（カラム幅を5-15, 15-25, 25-35, 35-45, 45-55, 55-65, 65-75, 75-85, 85-95、…のように10nm毎に区切ったカラムのヒストグラムから）のカラムの中心値のピークになる粒径をもって最大ピーク粒径を算出する。

<本発明のキャリアコアの個数平均粒径（円相当径50%値）の測定方法>

キャリアコアの個数平均粒径は、キャリアの平均粒径の測定に準じる。

【実施例】

10

【0088】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0089】

[キャリアAの製造]

マグネタイト微粒子（球形、個数平均粒径250nm、磁化の強さ $65\text{ A m}^2/\text{kg}$ 、 500 V/cm における比抵抗 $3.3 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ ）と、シラン系カップリング剤（3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン）（マグネタイト微粒子の質量に対して3.0質量%の量）とを、容器に導入した。そして、該容器内において温度100以上で高速混合攪拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。

20

・フェノール	10 質量部
・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド37質量%水溶液）	16 質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	84 質量部

上記材料を反応釜に導入し、温度40にしてよく混合した。

その後、攪拌しながら平均昇温速度3/分で、温度85に加熱し、28質量%アンモニア水4質量部および水25質量部を反応釜に加えた。温度85にて保持し、3時間重合反応させて硬化させた。このときの攪拌翼の周速は1.8m/秒とした。

重合反応させた後、温度30まで冷却して水を添加した。上澄み液を除去して得られた沈殿物を水洗し、さらに風乾した。得られた風乾物を、減圧下（5hPa以下）にて、温度60で乾燥して、磁性体が分散された平均粒径 $35\mu\text{m}$ 、平均円形度0.979、 500 V/cm における比抵抗 $7.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度 1.9 g/cm^3 のキャリアコア（a）を得た。

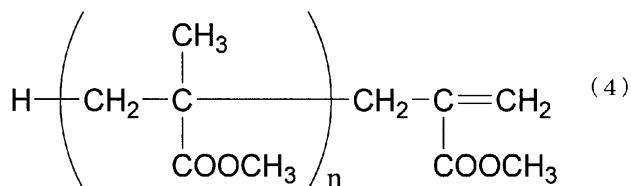
30

【0090】

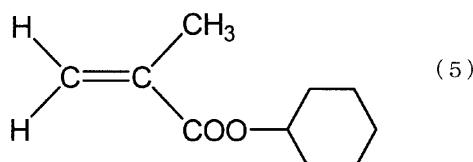
次に下記式(4)で示される構造を有する一方の末端にエチレン性不飽和基を有する重量平均分子量5,000のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値n=50）35質量部と、下記式(5)で示される構造を有するシクロヘキシリルユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシリルモノマー65質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管、及びすり合わせ方式攪拌装置を有する四つ口フラスコに加えた。さらにトルエン90質量部、メチルエチルケトン110質量部、及びアゾビスイソバレニトリル2.0質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下70で10時間保持し、グラフト共重合体溶液（固体分33質量%）を得た。この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、56,000であった。また、Tgは94であった。

40

【化4】



【化5】



10

【0091】

得られたグラフト共重合体溶液30質量部に、疎水化処理することにより得られた疎水性シリカ粒子（個数分布基準の最大ピーク粒径が110nm）1.5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} ・cm）1質量部、およびトルエン200質量部を加えた。そして、ホモジナイザーによりよく混合して、コート溶液（樹脂溶液）1を得た。主溶媒であるトルエンの沸点は、110である。

20

【0092】

次いで、キャリアコア（a）2000gを、図1に示される流動層コーティング装置に入れ、スクリーンの口径直径1.0mm、給気風量 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ とした窒素を導入し、給気温度を温度65とした。回転ローター及び回転羽根の回転数を1000min⁻¹とした。品温が、温度35になった後、スプレーを開始した。スプレーノズルの口径は、直径1.2mmであり、スプレー速度5g/min、80分間スプレーをした。80分後の品温は、温度43であった。スプレーコート終了後、回転ローター及び回転羽根の回転数を300min⁻¹にして、温度を110に上げ、キュアを60分間行った。その後、品温が温度55になるまで冷却し、（ヒーターを切ることで冷風が導入される）装置を止めて、樹脂被覆されたキャリアを取り出した。さらに目開き105μmのメッシュで振動ふるいを行い、キャリアAを得た。メッシュ上の凝集物は、目視では確認できないくらいの程度であった。

30

【0093】

得られたキャリアAは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が0.1桁であり、10点平均の比抵抗値は、 1.1×10^8 ・cmであった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は35μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.989であった。また、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が4.7個数%であった。キャリアAは非常に均一なコートを有していた。キャリアAの真比重は、3.6g/cm³であった。

40

【0094】

[キャリアBの製造]

キャリアコアaを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、給気温度を温度70にし、スプレー速度6g/minに換え、スプレーコート時間を67分にする以外は、キャリアAと同様にしてキャリアBを作製した。コート終了時点での品温は、温度45であった。メッシュ上の凝集物は、若干確認できるくらいの程度であった。

得られたキャリアBは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点

50

偏差が、0.1桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $8.8 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は36 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.980であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が10.1個数%であった。キャリアBの真比重は、3.6 g / cm³であった。

【0095】

[キャリアCの製造]

キャリアコアaを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、スクリーン口径を直径2.0 mmにしたものを使用し、給気温度を温度80 にする以外は、キャリアAと同様にしてキャリアCを作製した。コート終了時点での品温は、温度61 であった。メッシュ上の凝集物を若干確認できた。

得られたキャリアCは、比抵抗測定の結果、5000V / cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.3桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $2.6 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は36 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.976であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が12.5個数%であった。キャリアCの真比重は、3.6 g / cm³であった。

【0096】

[キャリアDの製造]

キャリアコアaを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、スクリーン口径を直径0.4 mmにしたものを使用し、給気風量を0.7 m³ / minとし、給気温度を温度45 とし、スプレーノズルの口径を直径1.0 mmとしたものを使用し、スプレー速度4 g / minに換え、スプレーコート時間を100分にする以外はキャリアAと同様にしてキャリアDを作製した。コート終了時点での品温は、温度45 であった。メッシュ上の凝集物を確認できた。

得られたキャリアDは、比抵抗測定の結果、5000V / cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.6桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $8.0 \times 10^7 \text{ } \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は34 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.970であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が16.3個数%であった。キャリアDの真比重は、3.6 g / cm³であった。

【0097】

[キャリアEの製造]

キャリアコアaを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、給気風量を0.7 m³ / minとし、給気温度を温度95 とする以外はキャリアAと同様にしてキャリアEを作製した。コート終了時点での品温は、温度77 であった。メッシュ上の凝集物を確認できた。

得られたキャリアEは、比抵抗測定の結果、5000V / cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.7桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $7.6 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は36 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.969であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が19.2個数%であった。キャリアEの真比重は、3.6 g / cm³ であった。

10

20

30

40

50

。

【0098】

[キャリアFの製造]

キャリアコアaを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1と流動層コーティング装置を用いて、コートを行った。コート終了時点での品温は、温度44であった。コート終了後、キュア温度を温度110とし、60分間保持した後、温度95で取り出した。さらに目開き105μmのメッシュで振動ふるいを行い、キャリアFを得た。メッシュ上には凝集物が存在していた。

得られたキャリアFは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.9桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $7.4 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ であった。
FPICA-3000による円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は36μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.959であった。また、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が30.1個数%であった。キャリアFの真比重は、3.6g/cm³であった。

。

【0099】

[キャリアGの製造]

マグネタイト微粒子（球形、個数平均粒径250nm、磁化の強さ65Am²/kg、500V/cmにおける比抵抗 $3.3 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ ）と、シラン系カップリング剤（3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン）（マグネタイト微粒子の質量に対して3.0質量%の量）とを、容器に導入した。そして、該容器内において温度100以上で高速混合攪拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。

・フェノール	10 質量部
・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド37質量%水溶液）	16 質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	84 質量部

上記材料を反応釜に導入し、温度40にしてよく混合した。

その後、攪拌しながら平均昇温速度3/分で、温度85に加熱し、28質量%アンモニア水4質量部および水40質量部を反応釜に加えた。温度85にて保持し、3時間重合反応させて硬化させた。このときの攪拌翼の周速は2.2m/秒とした。

重合反応させた後、温度30まで冷却して水を添加した。上澄み液を除去して得られた沈殿物を水洗し、さらに風乾した。得られた風乾物を、減圧下(5hPa以下)にて、温度60で乾燥して、磁性体が分散された平均粒径14μm、平均円形度0.967、500V/cmにおける比抵抗値 $1.2 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度1.7g/cm³のキャリアコア(b)を得た。

キャリアコアbを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1と流動層コーティング装置を用いて、コートを行った。コート終了時点での品温は、温度44であった。さらに目開き105μmのメッシュで振動ふるいを行い、キャリアGを得た。メッシュ上には若干凝集物が存在していた。

得られたキャリアGは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の偏差が、0.4桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $6.5 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ であった。FPICA-3000による円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は、14μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.973であった。また、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が13.8個数%であった。キャリアGの真比重は、3.6g/cm³であった。

【0100】

[キャリアHの製造]

マグネタイト微粒子（球形、個数平均粒径250nm、磁化の強さ65Am²/kg、500V/cmにおける比抵抗 $3.3 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ ）と、シラン系カップリング剤（

10

20

30

40

50

3 - (2 - アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン) (マグネタイト微粒子の質量に対して3.0質量%の量)とを、容器に導入した。そして、該容器内において温度100以上で高速混合攪拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。

・フェノール	10質量部
・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド37質量%水溶液)	16質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	84質量部

上記材料を反応釜に導入し、温度40にしてよく混合した。

その後、攪拌しながら平均昇温速度3/分で、温度85に加熱し、28質量%アンモニア水4質量部および水10質量部を反応釜に加えた。温度85にて保持し、3時間重合反応させて硬化させた。このときの攪拌翼の周速は1.4m/秒とした。

重合反応させた後、温度30まで冷却して水を添加した。上澄み液を除去して得られた沈殿物を水洗し、さらに風乾した。得られた風乾物を、減圧下(5hPa以下)にて、温度60で乾燥して、磁性体が分散された平均粒径74μm、平均円形度0.974、500V/cmにおける比抵抗 $7.2 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度 1.9 g/cm^3 のキャリアコア(c)を得た。

キャリアコアcを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、スクリーンの口径を直径2.0mmにする以外は、キャリアAと同様にしてコートを行った。コート終了時点での品温は、温度43であった。さらに目開き $105 \mu\text{m}$ のメッシュで振動ふるいを行い、キャリアHを得た。メッシュ上には若干凝集物が存在していた。

得られたキャリアHは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.5桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $1.1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は75μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.977であった。また、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が15.3個数%であった。キャリアHの真比重は、 3.6 g/cm^3 であった。

【0101】

[キャリアIの製造]

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50$ モル%、 $\text{CuO} = 26$ モル%、 $\text{ZnO} = 24$ モル%になるよう秤量し、ボールミルを用いて10時間混合を行った。これを温度900で2時間仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを温度1050で15時間焼結し、解碎し更に分級して平均粒径36μm、平均円形度0.931、500V/cmにおける比抵抗 $3.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度 2.4 g/cm^3 のキャリアコア(d)を得た。

キャリアコアdを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、スクリーンの口径を直径1.5mm、給気風量を $1.0 \text{ m}^3/\text{min}$ にする以外は、キャリアAと同様にしてコートを行った。コート終了時点での品温は、温度45であった。さらに目開き $105 \mu\text{m}$ のメッシュで振動ふるいを行い、キャリアIを得た。メッシュ上には凝集物が存在していた。

得られたキャリアIは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.6桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $6.8 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は、36μmであり、円相当径0.5乃至200.0μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.943であった。また、円相当径15.0乃至100.0μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が29.4個数%であった。キャリアIの真比重は、 5.0 g/cm^3 であった。SEMの観察において、特に小粒径側のキャリア粒子がコアの露出しているものが多くみられた。

【0102】

10

20

30

40

50

[キャリア J の製造]

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 70$ モル%、 $\text{MnO} = 20$ モル%、 $\text{MgO} = 10$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて 10 時間混合を行った。これを温度 900 で 2 時間仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを温度 1150 で 15 時間焼結し、解碎し更に分級して平均粒径 35 μm 、平均円形度 0.929、500V/cm における比抵抗 $6.8 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度 2.2 g/cm³ のキャリアコア (e) を得た。

キャリアコア e と、キャリア A と同様のコート溶液 1 を用いて、万能混合攪拌機（不二パウダル社製）を用いて、窒素を導入しながら温度 65 に加熱し、攪拌しつつ、コート溶液 1 を 5 回に分けて投入し、キャリアがさらさらになるまで溶剤を除去した。さらに目開き 105 μm のメッシュで振動ふるいを行い、キャリア J を得た。メッシュ上には凝集物がかなり存在していた。

得られたキャリア J は、比抵抗測定の結果、5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が、1.1 枝であり、10 点平均の比抵抗値は、 $8.8 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000 による円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径 50% 値は、36 μm であり、円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度は 0.935 であった。また、円相当径 15.0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 35.6 個数% であった。キャリア J の真比重は 4.5 g/cm³ であった。SEM の観察において、キャリア粒子が凝集して解碎した後のようなクレーター状のコアの露出しているものが多くみられた。

【 0103 】

[キャリア K の製造]

キャリアコア e を用いて、キャリア A と同様のコート溶液 1 を用いて、給気風量を 0.9 m³/min にする以外は、キャリア A と同様にしてコートを行った。コート終了時点での品温は、温度 45 であった。さらに目開き 105 μm のメッシュで振動ふるいを行い、キャリア K を得た。メッシュ上には凝集物が若干存在していた。

得られたキャリア K は、比抵抗測定の結果、5000V/cm における比抵抗の 10 点偏差が、0.4 枝であり、10 点平均の比抵抗値は、 $3.2 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000 による円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径 50% 値は、37 μm であり、円相当径 0.5 乃至 200.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 1.000 での平均円形度は 0.962 であった。また、円相当径 15.0 乃至 100.0 μm の範囲内における円形度 0.200 乃至 0.925 の粒子の割合が 11.8 個数% であった。キャリア K の真比重は 4.4 g/cm³ であった。SEM の観察において、キャリア J に比較して、コアの露出も少なく、均一にコートがなされていた。

【 0104 】

[キャリア L の製造]

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 70$ モル%、 $\text{MnO} = 20$ モル%、 $\text{MgO} = 10$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて 10 時間混合を行った。これを温度 900 で 2 時間仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを温度 1090 で 8 時間窒素雰囲気下で焼結し、解碎し更に分級してポーラス状であり、平均粒径 35 μm 、平均円形度 0.927、500V/cm における比抵抗 $5.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度 2.0 g/cm³ のキャリアコア (f) を得た。

キャリア A で用いたグラフト共重合体溶液（固形分 33 質量%）50 g をトルエン 300 g に入れ、溶解させた。

次いで、キャリアコア (f) 2000 g を、流動層コーティング装置に入れ、スクリーンの口径直径 1.0 mm、給気風量 0.8 m³/min とした窒素を導入し、給気温度を温度 65 とした。回転ローター及び回転羽根の回転数 1000 min⁻¹ とした。品温が温度 35 になった後、スプレーを開始した。スプレーノズルの口径は、直径 1.2 m

10

20

30

40

50

mであり、スプレー速度5 g / min、70分間スプレーをした。その後、キャリアAで用いたコート溶液1に換え、連続してコートを施しキャリアAと同様にして作製し、キャリアLを得た。コート終了時点での品温は、温度52であった。メッシュ上の凝集物は、若干確認できる程度であった。

得られたキャリアLは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.3桁であり、10点平均の比抵抗値は、 6.3×10^9 cmであった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は、38 μmであり、円相当径0.5乃至200.0 μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.970であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が10.6個数%であった。キャリアLの真比重は、4.2 g/cm³であった。
10

【0105】

[キャリアMの製造]

マグネタイト微粒子(球形、個数平均粒径250 nm、磁化の強さ65 Am²/kg、500V/cmにおける比抵抗 3.3×10^5 cm)と、シラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)(マグネタイト微粒子の質量に対して3.0質量%の量)とを、容器に導入した。そして、該容器内において100以上で高速混合攪拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。

・スチレン	30 質量部
・メタクリル酸メチル	70 質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	400 質量部

上記材料をイオン交換水2500質量部、ポリビニルアルコール40質量部の溶液中に入れ、さらにアゾビスイソバレロニトリル8.0質量部を加えた。TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、6,000 rpmにて攪拌した。窒素気流下温度70で10時間保持し、平均粒径36 μm、平均円形度0.962、500V/cmにおける比抵抗 9.0×10^8 cm、見かけ密度1.5 g/cm³のキャリアコア(g)を得た。

キャリアコアgを用いて、キャリアAと同様のコート溶液1を用いて、回転ローターの速度を800 m⁻¹にし、給気風量を0.6 m³/min、キュアの温度を温度100とする以外はキャリアAと同様にしてキャリアMを作製した。コート終了時点での品温は、温度42であった。
30

得られたキャリアMは、比抵抗測定の結果、5000V/cmにおける比抵抗の10点偏差が、0.2桁であり、10点平均の比抵抗値は、 3.9×10^{10} cmであった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μmの範囲内における個数基準の円相当径50%値は、37 μmであり、円相当径0.5乃至200.0 μmの範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.963であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μmの範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が14.0個数%であった。キャリアMの真比重は、2.7 g/cm³であった。

【0106】

[キャリアNの製造]

マグネタイト微粒子(球形、個数平均粒径250 nm、磁化の強さ65 Am²/kg、500V/cmにおける比抵抗 3.3×10^5 cm)と、シラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)(マグネタイト微粒子の質量に対して3.0質量%の量)とを、容器に導入した。そして、該容器内において100以上で高速混合攪拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。

・フェノール	10 質量部
・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド37質量%水溶液)	16 質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	84 質量部

上記材料を反応釜に導入し、温度40にしてよく混合した。
50

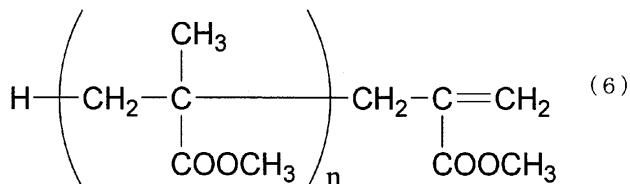
その後、攪拌しながら平均昇温速度3 /分で、温度85に加熱し、28質量%アンモニア水4質量部および水15質量部を反応釜に加えた。温度85にて保持し、3時間重合反応させて硬化させた。このときの攪拌翼の周速は1.7m /秒とした。

重合反応させた後、温度30まで冷却して水を添加した。上澄み液を除去して得られた沈殿物を水洗し、さらに風乾した。得られた風乾物を、減圧下(5hPa以下)にて、温度60で乾燥して、磁性体が分散された平均粒径4.8μm、平均円形度0.970、500V/cmにおける比抵抗 $5.6 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ 、見かけ密度1.9g/cm³のキャリアコア(h)を得た。

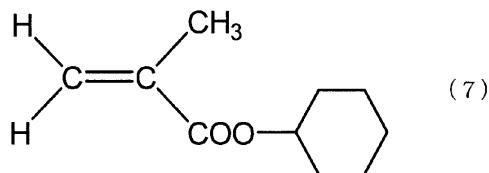
【0107】

次に下記式(6)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)20質量部、下記式(7)で示される構造を有するシクロヘキシリル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リルモノマー80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、窒素気流下温度70で10時間保持し、グラフト共重合体溶液(固体分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、59,000であった。また、Tgは84であった。

【化6】



【化7】



【0108】

得られたグラフト共重合体溶液30質量部に、メラミン粒子(個数分布基準の最大ピーク粒径が250nm)1.5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 $1.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$)1質量部、およびメチルエチルケトン200質量部を加えた。そして、ホモジナイザーによりよく混合して、コート溶液2を得た。主溶媒であるメチルエチルケトンの沸点は、80である。

次いで、キャリアコア(h)2000gを、流動層コーティング装置に入れ、スクリーンの口径直径1.5mm、給気風量 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ とした窒素を導入し、給気温度を温度60とした。回転ローター及び回転羽根の回転数を 1000 min^{-1} とした。品温が温度35になった後、スプレーを開始した。スプレーノズルの口径は、直径1.2mmであり、スプレー速度 5 g/min 、80分間スプレーをした。80分後の品温は、温度40であった。スプレーコート終了後、回転ローター及び回転羽根の回転数を 300 min^{-1} にして、温度を100に上げ、キュアを60分間行い、その後、品温が温度55になるまで冷却し、装置を止めて、樹脂被覆されたキャリアを取り出した。さらに目開き90μmのメッシュで振動ふるいを行い、キャリアNを得た。メッシュ上の凝集物は、ほとんどなかった。

10

20

30

40

50

得られたキャリアNは、比抵抗測定の結果、 5000V/cm における比抵抗の10点偏差が、0.4桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $6.2 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は、50 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.977であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が12.4個数%であった。キャリアNの真比重は 3.6g/cm^3 であった。

【0109】

[キャリアPの製造]

スチレンモノマー30質量部、メタクリル酸メチルモノマー70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100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2.0質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下温度70で10時間保持し、スチレンメタクリル酸メチル共重合体溶液（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、46,000であった。また、Tgは99であった。

得られた共重合体溶液30質量部に、疎水化処理することにより得られたシリカ粒子（個数平均粒径が290nm）1.5質量部、およびトルエン200質量部を加えて、ホモジナイザーによりよく混合して、コート溶液3を得た。主溶媒であるトルエンの沸点は、110である。

キャリアコアaを用いて、コート溶液3を用いて、給気温度を温度80にし、キュア温度を温度120にする以外は、キャリアAと同様にしてキャリアPを作製した。コート終了時点での品温は、温度61であった。メッシュ上の凝集物は、若干確認できるくらいであった。

得られたキャリアPは、比抵抗測定の結果、 5000V/cm における比抵抗の10点偏差が、0.5桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $3.6 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は、36 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.973であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が12.2個数%であった。キャリアPの真比重は 3.6g/cm^3 であった。

【0110】

[キャリアQの製造]

シリコーン樹脂SR2410（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。得られたコート溶液4を用いて、キャリアコアa2000gを流動層装置に入れ、給気温度を温度70、キュア温度を温度100にする以外、キャリアAと同様にしてキャリアを得た。さらに、得られたキャリアをロータリーキルンに移し、窒素フロー下で温度150、2時間のキュアをさらに行い、温度30まで温度を下げた状態で取り出し、キャリアQを得た。

得られたキャリアQは、比抵抗測定の結果、 5000V/cm における比抵抗の10点偏差が、0.4桁であり、10点平均の比抵抗値は、 $3.9 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ であった。FPIA-3000による円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における個数基準の円相当径50%値は、36 μm であり、円相当径0.5乃至200.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至1.000での平均円形度は0.982であった。また、円相当径15.0乃至100.0 μm の範囲内における円形度0.200乃至0.925の粒子の割合が7.8個数%であった。キャリアQの真比重は、 3.6g/cm^3 であつ

10

20

30

40

50

た。

【0111】

(トナーの製造例1)

ビニル系共重合体の材料として、スチレン10質量部、2-エチルヘキシリアルアクリレート5質量部、フマル酸2質量部、-メチルスチレンの2量体5質量部にジクミルパーオキサイド5質量部を滴下ロートに入れた。また、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15質量部、テレフタル酸9質量部、無水トリメリット酸5質量部、フマル酸24質量部及び2-エチルヘキサン酸錫0.2質量部をガラス製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。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、温度130 の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約4時間かけて滴下した。次いで温度200 に昇温を行い、4時間反応せしめて、重量平均分子量78,000,数平均分子量3800の樹脂を得た。
10

・上記樹脂	100質量部
・精製ノルマルパラフィン(最大吸熱ピーク温度80)	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
・C.I.ピグメンブルー15:3	6質量部

上記の処方の材料をヘンシェルミキサ(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で混合した後、温度130 に設定した二軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工(株)製)にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗碎物を得た。得られたトナー粗碎物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物をハイブリダイザー(奈良機械製作所製)処理装置を用い、重量平均粒径5.9 μm、平均円形度0.954のシアノ粒子を得た。
20

得られたシアノ粒子100質量部に、個数分布基準の最大ピーク粒径110nmのシリカ粒子を1.0質量部、個数分布基準の最大ピーク粒径50nmの疎水化度70%酸化チタン粒子を0.9質量部、個数分布基準の最大ピーク粒径20nmの疎水化度98%オイル処理シリカ粒子を0.5質量部添加した。そして、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機製)で混合して、重量平均粒径5.8 μm、平均円形度0.953のシアントナー1を得た。トナーの平均円形度については、キャリアの平均円形度の測定方法と同様の測定方法により求めた。
30

【0112】

(トナーの製造例2)

イオン交換水700質量部に、0.12M-Na₃PO₄水溶液450質量部を投入し、温度60 に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、11,000rpmにて攪拌した。これに1.2M-CaCl₂水溶液70質量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

・スチレン	162質量部
・n-ブチルアクリレート	38質量部
・エステルワックス(最大吸熱ピーク温度72)	20質量部
・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	1質量部
・飽和ポリエステル(テレフタル酸-プロピレンオキサイド 変性ビスフェノールA;酸価15,ピーク分子量6000)	10質量部
・C.I.ピグメントブルー15:3	12質量部

上記材料を温度60 に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、10,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0113】

水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60 で窒素雰囲気下において、
50

T K式ホモミキサーにて11,000 rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度80に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解した後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径7.1 μm、平均円形度0.984のシアン粒子を得た。

得られたシアン粒子100質量部に、個数分布基準の最大ピーク粒径40nmの疎水化度65%酸化チタン粒子を0.5質量部、個数分布基準の最大ピーク粒径30nmの疎水化度95%シリカ粒子を0.8質量部添加し、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機製)で混合して、重量平均粒径7.1 μm、平均円形度0.985のトナー-2を得た。

【0114】

10

<実施例1>

キャリアAの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、タープラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアAを10質量部加えた。

キヤノン製プロダクション複合機imagePRESS C1を用いて画像形成出来るようにした。現像周辺の模式図を図6に示す。補給用現像剤収容容器101から補給用現像剤を現像器102に補給し、現像器内部で過剰になったキャリアを現像器から排出し、現像剤回収容器104に回収する。また、感光体上に現像されたトナーは、中間転写体に転写され、転写されずに感光体上に残ったトナーは、クリーニング装置103によりクリーニングされ、現像剤回収容器104に回収される。図6に示すように静電荷像担持体(感光体)が1個で現像器が複数ある(図示していない)現像システムにおいては、現像器が回転体に具備されている。また、回転する位置を利用して補給用現像剤の補給と過剰になったキャリアの排出を行えるように補給用現像剤供給口、キャリア排出口をそれぞれ設けている。

20

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、常温常湿(23、50%RH)環境下で、レーザースポット径1200dpiを用いた。そして、現像スリープと感光体を現像領域において順方向で回転させ、現像スリープと感光体の現像極での間隔(S-D間)を400 μm、感光体に対する現像スリープ周速を1.7倍とした。さらに、Vpp 0.8 kV、周波数1.8 kHzとして、コントラスト電位300 V、カブリ取り電圧(Vback)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、画質(ドット再現性)の評価、キャリア付着、カブリ、リーク(白ポチ)を評価する。初期及び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

【0115】

30

(1) 画像濃度(初期及び耐久後)

定着画像の画像濃度をX-Rite 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ア用紙に、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-Rite 500シリーズ添付の「基本操作の手引き」に準じて行う。

A : = 0.05以下(は、耐久前と耐久後の差の絶対値を示す)

40

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

(2) ドット再現性(初期及び耐久後)

ハーフトーン画像(30H画像)を形成し、この画像を目視にて観察し、前記画像のドットの再現性について以下の基準に基づき評価した。なお、30H画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hをベタ白とし、FFHをベタ黒とするときのハーフトーン画像である。

A : 全くガサツキを感じなく、なめらかである。

B : ガサツキを余り感じない。

50

C : ややガサツキ感はあるが、実用上問題ないレベルである。

D : ガサツキ感があり、問題である。

E : 非常にガサツキ感がある。

(3) カブリ(初期及び耐久後)

画出し前の普通紙の平均反射率 D_r (%) をリフレクトメータ(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)によって測定する。一方、普通紙上にベタ白画像を V_{back} を 150V にした状態で画出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s (%) を測定する。カブリ(Fog) (%) は下記式から算出する。

$$Fog\% = D_r\% - D_s\%$$

A : 0.4%未満

10

B : 0.4以上1.0%未満

C : 1.0以上2.5%未満(ここまで実用レベル)

D : 2.5以上5.0%未満

E : 5.0%以上

(4) キャリア付着(初期及び耐久後)

キャリア付着を評価するときのみ、 V_{back} 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。

20

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

(5) 白ポチ(初期及び耐久後)

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

30

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

(6) 帯電量(初期及び耐久後)

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シフト STC-1-C1型(三協パイオテク製)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 20 μm 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 W_1 (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 2 kPa 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 W_2 (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。

40

$$\text{帯電量} (\text{mC/kg}) = Q / (W_1 - W_2)$$

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

50

【0116】

本実施例では、画像濃度も十分であり、30H画像におけるドット再現性は、非常に良好であった。また、カブリ、キャリア付着も十分に良好であり、50,000枚出力した結果も、画像濃度も初期と同じ値を示し、帶電性に変化は見られなかった。本実施例で用いた現像剤は現像性に優れており、トナー離れは非常に良好であった。さらに、ドット再現性、カブリも良好な結果が得られた。キャリア付着も初期から耐久にかけて発生せず、白ポチも初期から耐久にかけても発生しなかった。

キャリアの製造例を表1に、キャリアの物性を表2に、現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0117】

<実施例2>

キャリアBの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアBを10質量加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、A4ベタ黒画像5枚中に白ポチが1個あったが、その他は実施例1と同様に良好な結果が得られた。

該現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0118】

<実施例3>

キャリアCの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアCを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、カブリが若干実施例1に比較すると劣ったが良好な結果であり、A4ベタ黒画像5枚中白ポチも見られたが、その他は実施例1と同様に良好な結果が得られた。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0119】

<比較例1>

キャリアDの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアDを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、電荷注入によると思われるキャリア付着が発生し、また白ポチも見られた。耐久によりキャリア付着、白ポチは軽減されたが、補給用現像剤からの新しいキャリアが供給されることで、キャリア付着、白ポチとともに完全には良化しなかったと考えられる。耐久中にキャリア凝集塊がほぐされて、電荷注入を引き起こしたものと考えられる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0120】

<比較例2>

キャリアEの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアEを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、耐久後にキャリア付着が発生し、また白ポチが発生した。これは、耐久中にキャリア凝集塊がほぐされて、電荷注入を引き起こしためであると思われる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0121】

<比較例3>

キャリアFの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対し

10

20

30

40

50

て、キャリアFを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、初期から白ポチが発生した。これはキャリアコアが露出することによる電荷注入が起こったためであると考えられる。また、耐久後においても、キャリア付着と白ポチが発生した。これは、キャリア凝集塊が多く存在し、耐久により現像器内でそれがほぐされて、電荷注入を引き起こしたためであると思われる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0122】

<比較例4>

キャリアGの85質量部に対し、トナー1を15質量部加え、タープラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の95質量部に対して、キャリアGを5質量部加えた。10

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、画像濃度、現像性に優れ、ドット再現性にも優れていたが、キャリア付着が初期に見られ、白ポチも若干見られた。キャリアが小粒径のために完全に均一にコートが施せなく、キャリアコアが露出している部分が若干存在したためであると考えられる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0123】

<比較例5>

キャリアHの95質量部に対し、トナー1を5質量部加え、タープラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の85質量部に対して、キャリアHを15質量部加えた。20

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、白ポチやカブリが見られた。これは、キャリアの製造時においてキャリアが大粒径のために回転羽根とスクリーンとの間隙でストレスを受け、キャリアのコートが均一になされず、剥がれなども発生したことによるためであると思われる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0124】

<比較例6>

キャリアIの93質量部に対し、トナー1を7質量部加え、タープラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアIを10質量部加えた。30

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、初期において、カブリ、キャリア付着が若干起こり、白ポチが見られた。また、耐久においては、ドット再現性やカブリが悪化し、白ポチが見られた。これは、キャリアの比重が大きいため現像器内でのストレスにより、キャリア凝集塊がほぐされたためであると思われる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0125】

<比較例7>

キャリアJの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、タープラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアJを10質量部加えた。40

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、カブリ、白ポチの評価が非常に悪かった。これはキャリアが均一にコートされていないことによると考えられる。また、耐久でもカブリ、白ポチが見られた。これは、キャリア凝集塊がほぐされ、電荷注入によると思われる。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0126】

<実施例4>

キャリアKの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、タープラーミキサーにより50

2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアKを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、実施例1に比べると性能的には若干劣ったが、実用的には問題ないレベルであり、耐久においても問題はなかった。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0127】

<実施例5>

キャリアLの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアLを10質量部加えた。10

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0128】

<実施例6>

キャリアMの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアMを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、耐久において帯電量が低くなったのに対して画像濃度が高くはならなかった。実施例1と比較すると現像性が若干劣ると思われるが、実用的には問題ないレベルであり、耐久においても良好な結果が得られた。20

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0129】

<実施例7>

キャリアNの93質量部に対し、トナー1を7質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1を90質量部に対して、キャリアNを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、ドット再現性は、実施例1に対して初期、耐久において若干劣ったが、その他は良好な結果が得られた。また、耐久においても良好な結果が得られた。30

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0130】

<参考例8>

キャリアPの92質量部に対し、トナー1を8質量部加え、ターブラーミキサーにより2分間混合し、現像剤とする。また、補給用現像剤として、トナー1の90質量部に対して、キャリアPを10質量部加えた。

この現像剤を用いて、実施例1と同様に試験を行った。その結果、白ポチが若干発生した。これは、コート剤を変更したことによると考えられる均一コート性が若干劣ったためであると考えられる。また、耐久においても若干のスペントによる画質低下などが見られたが、総じて良好な結果が得られた。40

現像剤の試験結果を表3に記載する。

【0132】

【表1】

	キャリア キャラア	コア キャラア	コート液 コート液	コード樹脂 Tg	主溶媒 沸点 (°C)	スクリーン 目開き (mm)	スプレー ノズル口径 (mm)	スプレー速度 (g/min)	吸気風量 (m ³ /min)	吸気温度 (°C)	品温 (°C)	羽根回転 速度 (min ⁻¹)	キュア温度 (°C)	取り出し 温度(°C)	メッシュ 目開き (μm)
実施例1	A	a	1	94	110	1.0	1.2	5	0.8	65	43	1000	110	55	105
実施例2	B	a	1	94	110	1.0	1.2	6	0.8	70	45	1000	110	55	105
実施例3	C	a	1	94	110	2.0	1.2	5	0.8	80	61	1000	110	55	105
比較例1	D	a	1	94	110	0.4	1.0	4	0.7	45	31	1000	110	55	105
比較例2	E	a	1	94	110	1.0	1.2	5	0.8	95	77	1000	110	55	105
比較例3	F	a	1	94	110	1.0	1.2	5	0.8	65	44	1000	110	95	105
比較例4	G	b	1	94	110	1.0	1.2	5	0.8	65	44	1000	110	55	105
比較例5	H	c	1	94	110	2.0	1.2	5	0.8	65	43	1000	110	55	105
比較例6	I	d	1	94	110	1.5	1.2	5	1	65	45	1000	110	55	105
比較例7	J	e	1	94	110	—	—	—	—	—	—	—	110	55	105
実施例4	K	e	1	94	110	0.9	1.2	5	1	65	45	1000	110	55	105
実施例5	L	f	1	94	110	0.8	1.2	5	0.8	65	52	1000	100	55	105
実施例6	M	g	1	94	110	1.0	1.2	5	0.6	65	42	800	100	55	105
実施例7	N	h	2	84	80	1.5	1.2	5	0.8	60	40	1000	100	55	90
参考例8	P	a	3	99	110	1.5	1.2	5	0.8	65	43	1000	120	55	90

【表2】

	キャリア	キャリアコア	比抵抗値の10点偏差(桁)	円相当径50%値(μm)	平均円形度	限定粒子率	キャリア真比重	キャリア比抵抗10点平均値	キャリアコア見かけ密度(g/cm ³)	キャリアコア比抵抗
実施例1	A	a	0.1	35	0.989	4.7	3.6	1.1E+08	1.9	7.0E+07
実施例2	B	a	0.1	36	0.980	10.1	3.6	8.8E+08	1.9	7.0E+07
実施例3	C	a	0.3	36	0.976	12.5	3.6	2.6E+08	1.9	7.0E+07
比較例1	D	a	0.6	34	0.970	16.3	3.6	8.0E+07	1.9	7.0E+07
比較例2	E	a	0.7	36	0.969	19.2	3.6	7.6E+08	1.9	7.0E+07
比較例3	F	a	0.9	36	0.959	30.1	3.6	7.4E+08	1.9	7.0E+07
比較例4	G	b	0.4	14	0.973	13.8	3.6	6.5E+08	1.7	1.2E+08
比較例5	H	c	0.5	75	0.977	15.3	3.6	1.1E+10	1.9	7.2E+06
比較例6	I	d	0.6	36	0.943	29.4	5.0	6.8E+09	2.4	3.0E+08
比較例7	J	e	1.1	36	0.935	35.6	4.5	8.8E+07	2.2	6.8E+07
実施例4	K	e	0.4	37	0.962	11.8	4.4	3.2E+10	2.2	6.8E+07
実施例5	L	f	0.3	38	0.970	10.6	4.2	6.3E+09	2.0	5.0E+06
実施例6	M	g	0.2	37	0.963	14.0	2.7	3.9E+10	1.5	9.0E+08
実施例7	N	h	0.4	50	0.977	12.4	3.6	6.2E+09	1.9	5.6E+07
参考例8	P	a	0.5	36	0.973	12.2	3.6	3.6E+11	1.9	7.0E+07

【表3】

	キャリア	トナー	トナー濃度	補給用現像剤のトナー濃度	初期				50000枚耐久後				
					帶電量	画像濃度	ドット再現性	カブリ	キャリア付着	白ボチ	帶電量	画像濃度	ドット再現性
実施例1	A	1	8	90	-42	1.59	A	A(0.2)	A(0)	A(0)	-41	1.60	A
実施例2	B	1	8	90	-41	1.58	A	A(0.3)	A(5)	B(1)	-39	1.58	A
実施例3	C	1	8	90	-42	1.57	A	B(0.4)	A(7)	B(2)	-40	1.56	A
比較例1	D	1	8	90	-40	1.55	A	B(0.6)	D(56)	D(33)	-38	1.58	A
比較例2	E	1	8	90	-40	1.54	B	C(1.0)	D(80)	D(86)	-36	1.58	B
比較例3	F	1	8	90	-41	1.54	B	C(1.5)	D(89)	E(150)	-38	1.56	B
比較例4	G	1	15	95	-32	1.59	A	A(0.3)	D(57)	B(2)	-33	1.59	A
比較例5	H	1	5	85	-49	1.47	B	C(1.0)	A(2)	D(21)	-44	1.55	C
比較例6	I	1	7	90	-50	1.52	C	C(1.6)	C(33)	D(64)	-44	1.61	D
比較例7	J	1	8	90	-47	1.49	C	D(2.5)	C(45)	E(263)	-45	1.51	C
実施例4	K	1	8	90	-43	1.54	B	B(0.7)	B(11)	B(2)	-40	1.57	B
実施例5	L	1	8	90	-42	1.57	A	A(0.3)	A(2)	A(0)	-40	1.58	A
実施例6	M	1	8	90	-38	1.55	B	B(0.4)	B(10)	B(2)	-36	1.56	B
実施例7	N	1	7	90	-44	1.53	B	B(0.4)	A(3)	A(0)	-41	1.53	C
参考例8	P	1	8	90	-42	1.50	A	A(0.3)	A(9)	B(4)	-44	1.48	B
										B(0.9)	A(2)	B(2)	

【図面の簡単な説明】

【0133】

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

【図2】図1に示す流動層コーティング装置中の導入管およびスクリーンの一例を表す概略的鳥瞰図である。

【図3】図1に示す流動層コーティング装置中の回転羽根の一例を表す概略的鳥瞰図である。

【図4】本発明のキャリア、本発明に用いられる磁性体、カーボンブラック等の比抵抗を測定する装置の概略的断面図である。

【図5】図4で示す装置により測定した比抵抗の測定結果を示すグラフの一例である。

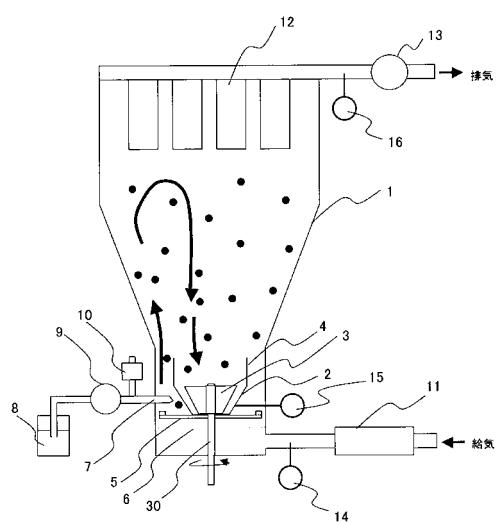
【図6】補給容器及び現像器周辺の概略模式図である。

【符号の説明】

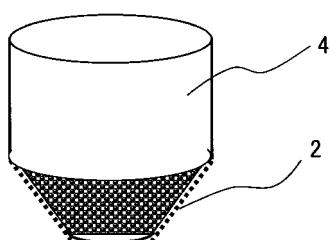
【0 1 3 4】

1	処理容器	10
2	スクリーン	
3	回転羽根	
4	導入管	
5	回転ローター	
6	気体分散板	
7	スプレーノズル	
8	コート溶液	
9	送液ポンプ	
10	圧縮気体装置	
11	ヒーター	
12	バグフィルター	20
13	排気プロワー	
14	給気温度計	
15	品温温度計	
16	排気温度計	
21	下部電極	
22	上部電極	
23	サンプル	
24	下部電極台座	
25	ホルダ	
26	エレクトロンメーター	30
27	処理コンピュータ	
A	抵抗測定セル	
d	サンプル高さ	
101	補給用現像剤容器	
102	現像器	
103	クリーニングユニット	
104	回収現像剤容器	

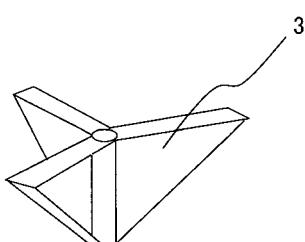
【図1】



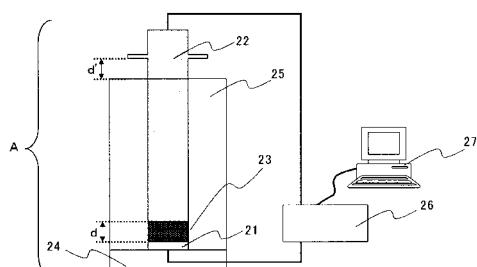
【図2】



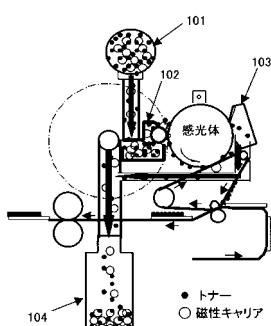
【図3】



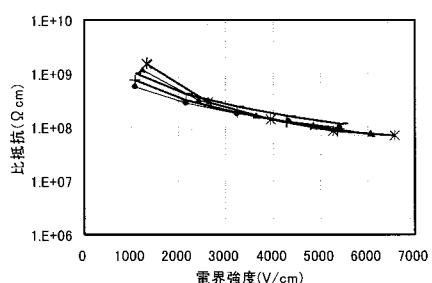
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(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 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 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 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 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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2006-276354 (JP, A)
特開2005-338809 (JP, A)
特開2000-039741 (JP, A)
特開2004-148291 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 113