

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7293010号
(P7293010)

(45)発行日 令和5年6月19日(2023.6.19)

(24)登録日 令和5年6月9日(2023.6.9)

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 G 9/113(2006.01) G 0 3 G 9/113 3 5 1

請求項の数 13 (全40頁)

(21)出願番号	特願2019-128110(P2019-128110)	(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
(22)出願日	令和1年7月10日(2019.7.10)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-27275(P2020-27275A)	(72)発明者	菅原 庸好 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
(43)公開日	令和2年2月20日(2020.2.20)	(72)発明者	松尾 龍一郎 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
審査請求日	令和4年7月6日(2022.7.6)	(72)発明者	皆川 浩範 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
(31)優先権主張番号	特願2018-149544(P2018-149544)	(72)発明者	飯田 育
(32)優先日	平成30年8月8日(2018.8.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁性キャリア、二成分系現像剤、補給用現像剤、及び画像形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

磁性キャリアコア及び該磁性キャリアコア表面に形成された樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該樹脂被覆層が、樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂成分を有し、
該樹脂Aが、

(a) 脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

(b) アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、からなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合体であるポリマー部位及び該ポリマー部位に結合し反応性C-C二重結合を有する反応性部位を有するマクロモノマーと、
を含むモノマーの共重合体であり、

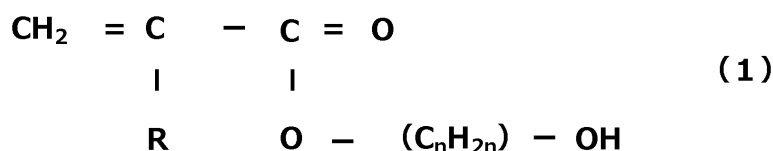
該樹脂Bが、

(c) スチレン系モノマーと、

(d) 下記式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

を含むモノマーの共重合体であり、

該樹脂被覆層の該樹脂成分を基準として、該樹脂Aの含有量が、20質量%以上99質量%以下であり、該樹脂Bの含有量が、1質量%以上80質量%以下であることを特徴とする磁性キャリア。



式(1)中、Rは、H又はCH₃を示し、nは1以上8以下の整数を示す。

【請求項2】

前記樹脂Aの含有量と前記樹脂Bの含有量との合計が、前記樹脂成分を基準として、80質量%以上100質量%以下である請求項1に記載の磁性キャリア。

10

【請求項3】

前記樹脂被覆層に含有される前記樹脂成分の水酸基価が、0.5mg KOH/g以上10.0mg KOH/g以下である請求項1又は2に記載の磁性キャリア。

【請求項4】

前記樹脂被覆層に含有される前記樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、前記脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合は、5.0質量%以上80.0質量%以下であり、

前記スチレン系モノマーの割合は、0.8質量%以上70.0質量%以下であり、

前記脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び前記スチレン系モノマーの合計の割合が、50.0質量%以上95.0質量%以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

20

【請求項5】

前記樹脂被覆層に含有される前記樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、前記式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合が、0.1質量%以上3.0質量%以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

【請求項6】

前記樹脂Bの水酸基価が、0.2mg KOH/g以上30.0mg KOH/g以下である請求項1～5のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

【請求項7】

前記樹脂Aの水酸基価が、0mg KOH/g以上1.0mg KOH/g以下である請求項1～6のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

30

【請求項8】

前記樹脂BのゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCによる分子量分布においてピーク分子量が、3000以上20000以下である請求項1～7のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

【請求項9】

前記マクロモノマーの割合は、前記樹脂Aを形成するためのモノマーの質量を基準として、15.0質量%以上40.0質量%以下である請求項1～8のいずれか一項に記載の磁性キャリア。

40

【請求項10】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと、磁性キャリアとを含有する二成分系現像剤であって、

該磁性キャリアが請求項1～9のいずれか一項に記載の磁性キャリアである二成分系現像剤。

【請求項11】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

50

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程

を有する画像形成方法であって、

該二成分系現像剤が、請求項 10 に記載の二成分系現像剤である画像形成方法。

【請求項 12】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、

該現像器内の該二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器
10

に補給される画像形成方法に使用するための補給用現像剤であって、
該補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと

、を含有し、
該補給用現像剤は、該磁性キャリア 1 質量部に対して該トナーを 2 質量部以上 50 質量

部以下含有し、
該磁性キャリアは、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の磁性キャリアである補給用現
像剤。

【請求項 13】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、

該現像器内の該二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器
20

に補給される画像形成方法であって、
該補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと

、含有し、
該補給用現像剤は、該磁性キャリア 1 質量部に対して該トナーを 2 質量部以上 50 質量

部以下含有し、
該磁性キャリアは、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の磁性キャリアである画像形成
30

方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法を用いて静電荷像を顕像化するための画像形成方法に使用される
磁性キャリア、二成分系現像剤、補給用現像剤、及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式の画像形成方法は、静電潜像担持体上に種々の手段を用いて静電潜
像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用
されている。この現像に際しては、磁性キャリアと呼ばれる担体粒子をトナーと混合し
、摩擦帯電させて、トナーに適量の正又は負の電荷を付与し、その電荷をドライビング
フォースとして現像させる二成分現像方式が広く採用されている。

二成分現像方式は、磁性キャリアに対して現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を付与
できるため、トナーとの機能分担が明確であり、このため現像剤性能の制御性が良いなど
の利点がある。

一方、近年、電子写真分野の技術進化により、装置の高速化、高寿命化はもとより高精
細化、画像品位の安定化を有することがますます厳しく要求されてきている。このような
要求に応えるため、磁性キャリアの高性能化が求められている。

【0003】

10

20

30

40

50

その中の1つに、キャリアコアとの密着性が向上し、長期使用においても濃度変動を低減し、かつ長期間放置した際でも帯電量を安定させる被覆用樹脂の提案が、特許文献1～3でなされている。これらのキャリアは、被覆用樹脂として特定の(メタ)アクリル酸モノマーとマクロモノマーとの共重合体を用いることが特徴である。

また、特許文献4及び5では、被覆用樹脂として(メタ)アクリル酸モノマーを用いた例が提案され、特許文献6では、マクロモノマーを用いた例も提案されている。

また、特許文献7及び8では、帯電の安定性、環境特性が改善された被覆樹脂を用いた提案がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2014-077902号公報

特開2016-048369号公報

特開2017-044792号公報

特開2016-170216号公報

特開平4-188159号公報

特開平8-179569号公報

特開平5-216282号公報

特開平10-010789号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献の磁性キャリアにより、長寿命化、環境変化に対する追従性といった課題は改善された。

しかしながら、市場、特にオンデマンドプリンター分野において、長期使用における画像の色味安定性やハーフトーンの面内均一性等、高品位の画像を安定して得るという要求はますます高まっている。このような要求を満足する磁性キャリア、二成分系現像剤、及びそれを用いた画像形成方法の開発が急務となっている。

本発明の目的は、上記のごとき問題点を解決した磁性キャリアを提供するものである。具体的には、画像の色味安定性やハーフトーンの面内均一性を向上し、環境変動に対しても安定した画像が得られる磁性キャリアを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

下記に示すような磁性キャリアを使用することで、低印字濃度での長期間使用時から高印字濃度での使用へ使用モードを切り替えた際でも、電荷付与能の環境差を低減できる。また、画像の色味変動を抑制し、ハーフトーンの面内均一性を向上させ、高品位な画像が得られる。

すなわち本発明は、磁性キャリアコア及び該磁性キャリアコア表面に形成された樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該樹脂被覆層が、樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂成分を有し、

該樹脂Aが、

(a) 脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

(b) アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、からなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合体であるポリマー部位及び該ポリマー部位に結合し反応性C-C二重結合を有する反応性部位を有するマクロモノマーと、

を含むモノマーの共重合体であり、

該樹脂Bが、

(c) スチレン系モノマーと、

(d) 下記式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマ

10

20

30

40

50

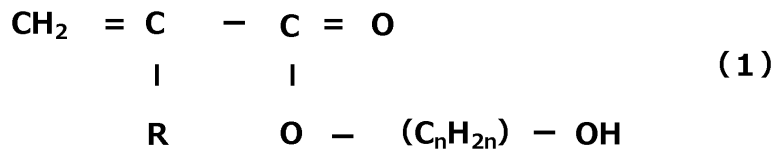
一と、

を含むモノマーの共重合体であり、

該樹脂被覆層の該樹脂成分を基準として、該樹脂 A の含有量が、20 質量%以上 99 質量%以下であり、該樹脂 B の含有量が、1 質量%以上 80 質量%以下であることを特徴とする磁性キャリア。

【0007】

【化1】



10

【0008】

(式(1)中、Rは、H又はCH₃を示し、nは1以上8以下の整数を示す。)

また、本発明は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと、磁性キャリアとを含有する二成分系現像剤であって、

該磁性キャリアが本発明の磁性キャリアである二成分系現像剤に関する。

また、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、

該現像器内の該二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器に補給される画像形成方法に使用するための補給用現像剤であって、

該補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと、を含有し、

該補給用現像剤は、該磁性キャリア1質量部に対して該トナーを2質量部以上50質量部以下含有し、

該磁性キャリアは、本発明の磁性キャリアである補給用現像剤に関する。

また、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程

を有する画像形成方法であって、

該二成分系現像剤が、本発明の二成分系現像剤である画像形成方法に関する。

また、本発明は、静電潜像担持体を帯電する帯電工程、

該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、

該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、

該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び

転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、

該現像器内の該二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器に補給される画像形成方法であって、

該補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと、含有し、

該補給用現像剤は、該磁性キャリア1質量部に対して該トナーを2質量部以上50質量部以下含有し、

該磁性キャリアは、本発明の磁性キャリアである画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

20

30

40

50

本発明により、画像の色味安定性やハーフトーンの面内均一性を向上し、環境変動に対しても安定した画像が得られる磁性キャリアが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】画像形成装置の概略図

【図2】画像形成装置の概略図

【図3】GPC分子量分布曲線における被覆樹脂含有量規定方法の概略図

【図4】GPC分子量分布曲線における被覆樹脂含有量規定方法の概略図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明において、数値範囲を表す「XX以上YY以下」や「XX～YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを意味する。

本発明の磁性キャリアは、磁性キャリアコア及び該磁性キャリアコア表面に形成された樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該樹脂被覆層が、樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂成分を有し、

該樹脂Aが、

(a) 脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

(b) アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、からなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合体であるポリマー部位及び該ポリマー部位に結合し反応性C-C二重結合を有する反応性部位を有するマクロモノマーと、を含むモノマーの共重合体であり、

該樹脂Bが、

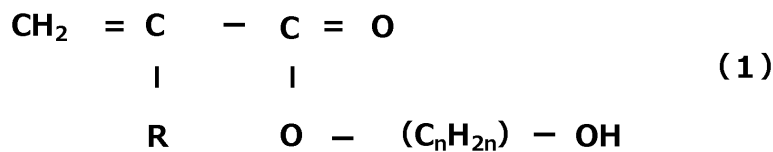
(c) スチレン系モノマーと、

(d) 下記式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、を含むモノマーの共重合体であり、

該樹脂被覆層の該樹脂成分を基準として、該樹脂Aの含有量が、20質量%以上99質量%以下であり、該樹脂Bの含有量が、1質量%以上80質量%以下であることを特徴とする。

【0012】

【化2】



【0013】

(式(1)中、Rは、H又はCH₃を示し、nは1以上8以下(好ましくは1以上6以下)の整数を示す。)

通常、低印字濃度での長期間使用時から高印字濃度での使用へ使用モードを切り替えた際、現像剤中のトナーと、新たに補給されたトナーとの間に帯電差が生じる。その結果、画像面内の色味変動や、ハーフトーンの濃度ムラが発生してしまう。トナーの帯電差を極力小さくするため、帯電付与性の高い被覆樹脂設計により、電荷を迅速にトナーに付与する方法はあるが、電荷付与能の環境差が増大する弊害が懸念される。

本発明者らは、長期間にわたる使用において、画像面内の色味変動や、ハーフトーンの濃度ムラ抑制と現像剤の長寿命化とを両立させることを目的に鋭意検討した結果、上記特定の磁性キャリアが重要であることを見出した。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明の構成により、環境によらず帯電立ち上がり早く、高湿環境での帯電低下や低湿環境での過剰帯電を抑制することが可能であることを見出した。樹脂Aのマクロモノマー成分と樹脂Bのヒドロキシ基の相互作用により、特に高湿環境下での高帯電能化に効果があると考えている。また、スチレン成分と脂環式炭化水素基の相互作用が低湿環境での過剰帯電を抑制する効果があると考えている。

さらに本発明の構成のように、マクロモノマー成分とヒドロキシ基がそれぞれ同一分子内ではなく、別の分子構造に組み込まれることでより効果を発揮すると考えている。同様に、脂環式の炭化水素基とスチレン成分も異なる分子構造の中に組み込まれることでより効果を発揮すると考えている。

10

【 0 0 1 5 】

樹脂被覆層の樹脂成分を基準として、樹脂Aの含有量は、20質量%以上99質量%以下であり、樹脂Bの含有量は、1質量%以上80質量%以下である。上記範囲であると、帯電能の環境差が低減できる。樹脂Aの含有量は、好ましくは25質量%以上90質量%以下であり、樹脂Bの含有量は、好ましくは10質量%以上75質量%以下である。

なお、樹脂Aの含有量と樹脂Bの含有量との合計が、樹脂成分を基準として、80質量%以上100質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、90質量%以上100質量%以下である。

樹脂A及び樹脂B以外の樹脂被覆層の樹脂成分としては、ビニル系樹脂やポリエステル樹脂などが挙げられるが、好ましくは、樹脂A、樹脂Bの相互作用に影響しにくい樹脂が好ましく、酸価や水酸基価を有さないものが好ましい。その中でより好ましい樹脂としてはポリメタクリル酸メチルやポリアクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

20

【 0 0 1 6 】

樹脂被覆層に含有される樹脂成分の水酸基価が、0.5mg KOH/g以上10.0mg KOH/g以下であることが好ましく、1.0mg KOH/g以上8.5mg KOH/g以下であることがより好ましい。水酸基価を上記範囲にすることにより、帯電能の環境差をより低減させることができる。

【 0 0 1 7 】

また、樹脂被覆層に含有される樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー及びスチレン系モノマーの合計の割合が50.0質量%以上95.0質量%以下であることが好ましい。より好ましくは60.0質量%以上90.0質量%以下である。当該含有量が50.0質量%以上であると、色味安定性が向上する。

30

一方、当該含有量が95.0質量%以下であると、ハーフトーンの面内均一性が向上する。

また、樹脂被覆層に含有される樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合は、好ましくは5.0質量%以上80.0質量%以下であり、より好ましくは10.0質量%以上60.0質量%以下である。上記範囲であると、高温高湿環境における色味の変化が小さくなる。

40

一方、樹脂被覆層に含有される樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、スチレン系モノマーの割合は、好ましくは0.8質量%以上70.0質量%以下であり、より好ましくは7.0質量%以上60.0質量%以下である。上記範囲であると、色味変動やハーフトーンの面内均一性が向上しやすくなる。

【 0 0 1 8 】

< 樹脂A >

樹脂被覆層に用いられる樹脂Aは、分子構造中に環式炭化水素基を有するビニル系モノマーと他のビニル系モノマーとを含むモノマーの共重合体であるビニル系樹脂である。その中でも、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び特定のマクロモノマーを含むモノマーの共重合体であることが必要である。本発明の効果を阻害しない

50

程度に、脂環式の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及び該特定のマクロモノマー以外のその他のモノマーを用いてもよい。

樹脂 A において、脂環式の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含むモノマーの重合体部分は、磁性キャリアコア表面に被覆された樹脂層の塗膜面を平滑にする。その結果、磁性キャリアに対するトナー由来成分の付着を抑制し、帯電能低下を抑える働きがある。また、マクロモノマー部分は、磁性キャリアコアとの密着性を向上させるため、画像濃度安定性が向上する。さらに、長期間高湿環境でコート薄層部分の電荷漏えいを低減でき、放置後の濃度、細線再現性も安定する。

【0019】

上記脂環式の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル（モノマー）としては、例えば、アクリル酸シクロブチル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘプチル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸シクロブチル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸ジシクロペンテニル及びメタクリル酸ジシクロペンタニルなどが挙げられる。脂環式の炭化水素基は、シクロアルキル基であることが好ましく、炭素数は、3～10が好ましく、4～8がより好ましい。これらは、1種又は2種以上を選択して使用してもよい。

10

マクロモノマーはポリマー部位及び該ポリマー部位に結合する反応性部位を有する。ポリマー部位は、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合体が挙げられる。反応性部位は、反応性C-C二重結合を有する。反応性C-C二重結合を有する反応性部位は、例えば、ビニル基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を含む。

20

上記マクロモノマーとして、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合体であるマクロモノマーが挙げられる。

【0020】

マクロモノマーの割合は、樹脂 A を形成するためのモノマーの質量を基準として、15.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましく、20.0質量%以上35.0質量%以下であることがさらに好ましい。

30

マクロモノマーの割合を上記範囲にすることで、樹脂被覆層の靱性、耐摩耗性を保つことができ、樹脂 B との組合せで帯電能の環境差をより低減させることが可能となる。

【0021】

また、樹脂 A の水酸基価は、0 mg KOH / g 以上 1.0 mg KOH / g 以下であることが好ましく、0 mg KOH / g 以上 0.8 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。

水酸基価を上記範囲内とすることで、樹脂 B との組合せで帯電能の環境差をより低減させることが可能となる。

【0022】

40

樹脂 A の重量平均分子量 (Mw) は、被覆の安定性から、20000 以上 75000 以下であることが好ましく、25000 以上 70000 以下であることがより好ましい。

【0023】

また、樹脂 A には、上記脂環式の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び上記マクロモノマー以外の、その他の（メタ）アクリル系モノマーをモノマーとして用いてもよい。

その他の（メタ）アクリル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル（n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル又はtert-ブチル。以下同様）、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸又はメタクリ

50

ル酸などが挙げられる。

その他の(メタ)アクリル系モノマーの割合は、樹脂Aを形成するためのモノマーの質量を基準として、0質量%~10質量%の間で好ましく使用できる。

【0024】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるマクロモノマーの重量平均分子量Mwは1000以上9500以下であることが好ましい。マクロモノマーの該重量平均分子量が1000以上9500以下であると、磁性キャリアコア粒子と樹脂被覆層の密着性や帯電安定性が向上するため、色味変動やハーフトーンの面内均一性が向上しやすくなる。

【0025】

<樹脂B>

樹脂Bは、スチレン系モノマーと、式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとを含むモノマーの共重合体である。共重合体中にスチレン系モノマーを含むことにより、スチレン系モノマーを含まない樹脂に比べて同じ分子量でもガラス転移点を上昇させることができ、低分子量でも樹脂被覆層の強靭性を維持することができる。本発明の効果を阻害しない程度に、スチレン系モノマー、及び式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー以外のその他のモノマーを用いてもよい。

また、式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーを含むことにより、構造の近い樹脂Aのマクロモノマーとの親和性が高まる。そのため、樹脂被覆層の靱性、耐摩耗性が向上し、色味変動やハーフトーンの面内均一性が向上しやすくなる。

【0026】

スチレン系モノマーは特に制限されず、例えば、以下のものを用いることができる。

スチレン； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 o-メチルスチレン、 m-メチルスチレン、 p-メチルスチレン、 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、 p-メトキシスチレン、 p-フェニルスチレンなどのスチレン誘導体。

樹脂Bとして用いられる樹脂としては特に限定されないが、例えばスチレン-アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体のようなスチレン系共重合体が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0027】

樹脂BのゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCによる分子量分布においてピーク分子量が、3000以上20000以下であることが好ましく、5000以上20000以下であることがより好ましく、5500以上19000以下であることがさらに好ましい。樹脂Bのピーク分子量が3000以上であると、樹脂被覆層の靱性、耐摩耗性の向上、及び帯電能の環境差低減効果高まる。一方、ピーク分子量が20000以下であると、色味安定性やハーフトーンの面内均一性がより向上する。なお、該ピーク分子量は最も高いピークの分子量とする。

【0028】

前記樹脂被覆層に含有される樹脂成分を形成するモノマーの質量を基準として、式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合は、0.1質量%以上3.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上2.5質量%以下であることがより好ましい。

また、樹脂Bの水酸基価は、好ましくは0.2mg KOH/g以上30.0mg KOH/g以下であり、より好ましくは5.0mg KOH/g以上30.0mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは5.0mg KOH/g以上15.0mg KOH/g以下である。

ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合、及び樹脂Bの水酸基価を上記範囲にすることにより、帯電能の環境差をより低減させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

樹脂被覆層の含有量は、磁性キャリアコア100質量部に対し、1.0質量部以上3.0質量部以下であることが好ましい。該含有量が1.0質量部以上の場合は樹脂の強靱性、耐摩耗性が高まり、画像濃度の変化が抑制される。一方、該含有量が3.0質量部以下の場合、帯電の緩和性がより高まり、画像面内の濃度ムラや細線再現性の低下がより抑制される。

【 0 0 3 0 】

次に、本発明に使用する磁性キャリアコアについて説明する。

本発明の磁性キャリアに用いる磁性キャリアコアとしては、公知の磁性キャリアコアを用いることができる。樹脂成分中に磁性体が分散された磁性体分散型樹脂粒子、又は空隙部に樹脂を含有する多孔質磁性コア粒子を用いることがより好ましい。

10

これらは、磁性キャリアの真密度を低くできるため、トナーへの負荷を軽減することができる。これにより、長期間の使用においても、画質の劣化が少なく、トナーとキャリアで構成された現像剤の交換頻度を減らすことが可能となる。しかし上記に限定されず、市販の磁性キャリアコアを用いても、本発明の効果を十分に発揮させることができる。

【 0 0 3 1 】

磁性体分散型樹脂粒子に使用する磁性体成分としては、マグネタイト粒子粉末、マグヘマイト粒子粉末、又はこれらにケイ素の酸化物、ケイ素の水酸化物、アルミニウムの酸化物及びアルミニウムの水酸化物から選ばれる少なくとも1種が含まれる磁性鉄酸化物粒子粉末；バリウム、ストロンチウム又はバリウム - ストロンチウムを含むマグネトブランバイト型フェライト粒子粉末；マンガン、ニッケル、亜鉛、リチウム及びマグネシウムから選ばれた少なくとも1種を含むスピネル型フェライト粒子粉末などの各種磁性鉄化合物粒子粉末が使用できる。

20

これらの中でも、磁性鉄酸化物粒子粉末が好ましく使用できる。

【 0 0 3 2 】

さらに磁性体成分の他に、ヘマタイト粒子粉末のような非磁性鉄酸化物粒子粉末、ゲータイト粒子粉末のような非磁性含水酸化第二鉄粒子粉末、酸化チタン粒子粉末、シリカ粒子粉末、タルク粒子粉末、アルミナ粒子粉末、硫酸バリウム粒子粉末、炭酸バリウム粒子粉末、カドミウムイエロー粒子粉末、炭酸カルシウム粒子粉末、亜鉛華粒子粉末などの非磁性無機化合物粒子粉末を、磁性鉄化合物粒子粉末と併用してもよい。

30

磁性鉄化合物粒子粉末と非磁性無機化合物粒子粉末とを混合して使用する場合には、これらの混合割合は、磁性鉄化合物粒子粉末が少なくとも30質量%含有されていることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

磁性鉄化合物粒子粉末は、その全部又は一部が親油化処理剤で処理されていることが好ましい。

その場合に用いられる親油化処理剤としては、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、有機酸基、エステル基、ケトン基、ハロゲン化アルキル基及びアルデヒド基から選ばれた1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物やそれらの混合物が使用できる。

官能基を有する有機化合物としてはカップリング剤が好ましく、より好ましくはシランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤であり、シラン系カップリング剤が特に好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

磁性体分散型樹脂粒子を構成するバインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂が好ましい。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などがあるが、安価で製法面の容易性からフェノール樹脂を含有していることが好ましい。例えば、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

本発明における複合体粒子を構成するバインダー樹脂と磁性鉄化合物粒子粉末（又は磁性鉄化合物粒子粉末と非磁性無機化合物粒子粉末との混合物）との含有割合は、バインダー樹脂1～20質量%と磁性鉄化合物粒子粉末（又は該混合物）80～99質量%である

50

ことが好ましい。

【0035】

次に、磁性体分散型樹脂粒子の製造方法について述べる。

複合体粒子は、例えば、後述する実施例に記載されている通り、磁性、非磁性の無機化合物粒子粉末及び塩基性触媒の存在下で、フェノール類とアルデヒド類とを水性媒体中で攪拌を行う。その後フェノール類とアルデヒド類とを反応・硬化させて、磁性鉄酸化物粒子粉末などの無機化合物粒子とフェノール樹脂とを含有する複合体粒子を生成する方法がある。

また磁性鉄酸化物粒子粉末などの無機化合物粒子を含有したバインダー樹脂を粉碎する、所謂、混練粉碎法などによって製造することもできる。磁性キャリアの粒径を容易に制御し、シャープな粒度分布にするために前者の方法が好ましい。

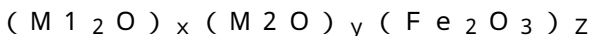
10

【0036】

次に、多孔質磁性コア粒子について説明する。

多孔質磁性コア粒子の材質としては、マグネタイト又はフェライトが好ましい。さらに、多孔質磁性コア粒子の材質は、フェライトであることが多孔質磁性コア粒子の多孔質の構造を制御したり、抵抗を調整できるため、より好ましい。

フェライトは次の一般式で表される焼結体である。



(式中、M1は1価、M2は2価の金属であり、 $x + y + z = 1.0$ とした時、 x 及び y は、それぞれ0 < x, y < 0.8であり、 z は、 $0.2 < z < 1.0$ である)

20

式中において、M1及びM2としては、Li、Fe、Mn、Mg、Sr、Cu、Zn、Ca、からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を用いることが好ましい。そのほかにもNi、Co、Ba、Y、V、Bi、In、Ta、Zr、B、Mo、Na、Sn、Ti、Cr、Al、Si、希土類なども用いることができる。

【0037】

磁性キャリアでは、磁化量を適度に維持し、細孔径を所望の範囲にするため多孔質磁性コア粒子表面の凹凸状態を制御することが好ましい。また、フェライト化反応の速度を容易にコントロールでき、多孔質磁性コアの比抵抗と磁気力を好適にコントロールできることが好ましい。以上の観点から、Mn元素を含有する、Mn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Mn-Mg-Sr系フェライト、Li-Mn系フェライトがより好ましい。

30

以下に、磁性キャリアコアとして多孔質フェライト粒子を用いる場合の製造工程を詳細に説明する。

【0038】

<工程1(秤量・混合工程)>

上記フェライトの原料を、秤量し、混合する。

フェライト原料としては、上記金属元素の金属粒子、又はその酸化物、水酸化物、シュウ酸塩、炭酸塩などが挙げられる。

混合する装置としては、例えば以下のものが挙げられる。ボールミル、遊星ミル、ジオットミル、振動ミル。特にボールミルが混合性の観点から好ましい。

具体的には、ボールミル中に、秤量したフェライト原料、ボールを入れ、好ましくは0.1時間以上20.0時間以下、粉碎・混合する。

40

【0039】

<工程2(仮焼成工程)>

粉碎・混合したフェライト原料を、大気中又は窒素雰囲気下で、好ましくは焼成温度700以上1200以下の範囲で、好ましくは0.5時間以上5.0時間以下仮焼成し、フェライト化する。焼成には、例えば以下の炉が用いられる。バーナー式焼成炉、ロータリー式焼成炉、電気炉などが挙げられる。

【0040】

<工程3(粉碎工程)>

工程2で作製した仮焼フェライトを粉碎機で粉碎する。

50

粉碎機としては、所望の粒径が得られれば特に限定されない。例えば以下のものがあげられる。クラッシャーやハンマーミル、ボールミル、ビーズミル、遊星ミル、ジオットミルなどが挙げられる。

フェライト粉碎品を所望の粒径にするために、例えば、ボールミルやビーズミルでは用いるボールやビーズの素材、粒径、運転時間を制御することが好ましい。具体的には、仮焼フェライトスラリーの粒径を小さくするためには、比重の重いボールを用いたり、粉碎時間を長くすればよい。また、仮焼フェライトの粒度分布を広くするためには、比重の重いボールやビーズを用い、粉碎時間を短くすることで得ることができる。また、粒径の異なる複数の仮焼フェライトを混合することでも分布の広い仮焼フェライトを得ることができる。

10

また、ボールミルやビーズミルは、乾式より湿式の法が、粉碎品がミルの中で舞い上がることがなく粉碎効率が高い。このため、乾式より湿式の方がより好ましい。

【 0 0 4 1 】

< 工程 4 (造粒工程) >

仮焼フェライトの粉碎品に対し、水、バインダーと、必要に応じて、細孔調整剤を加える。細孔調整剤としては、発泡剤や樹脂微粒子が挙げられる。

発泡剤として、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウムが挙げられる。

樹脂微粒子として、例えば、ポリエステル、ポリスチレン、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体のようなスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂；脂肪族多価アルコール、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアルコール類及びジフェノール類から選択されるモノマーを構造単位として有するポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂の微粒子が挙げられる。

20

上記バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが用いられる。

工程 3 において、湿式で粉碎した場合は、フェライトスラリー中に含まれている水も考慮し、バインダーと必要に応じて細孔調整剤を加えることが好ましい。

得られたフェライトスラリーを、噴霧乾燥機を用い、好ましくは 1 0 0 以上 2 0 0 以下の加温雰囲気下で、乾燥・造粒する。噴霧乾燥機としては、所望の多孔質磁性コア粒子の粒径が得られれば特に限定されない。例えば、スプレードライヤーが使用できる。

【 0 0 4 2 】

< 工程 5 (本焼成工程) >

次に、造粒品を、好ましくは 8 0 0 以上 1 4 0 0 以下で、好ましくは 1 時間以上 2 4 時間以下焼成する。

40

焼成温度を上げ、焼成時間を長くすることで、多孔質磁性コア粒子の焼成が進み、その結果、細孔径は小さく、かつ、細孔の数も減る。

【 0 0 4 3 】

< 工程 6 (選別工程) >

以上の様に焼成した粒子を解砕した後に、必要に応じて、分級や篩で篩分して粗大粒子や微粒子を除去してもよい。

画像へのキャリア付着とガサツキの抑制の観点から、磁性コア粒子の体積分布基準 5 0 % 粒径 (D 5 0) は、好ましくは 1 8 . 0 μm 以上 6 8 . 0 μm 以下である。

【 0 0 4 4 】

50

< 工程 7 (充填工程) >

多孔質磁性コア粒子は、内部の細孔容積によっては物理的強度が低くなることもあり、磁性キャリアとしての物理的強度を高めるために、多孔質磁性コア粒子の空隙の少なくとも一部に樹脂の充填を行うことが好ましい。多孔質磁性コア粒子に充填される樹脂の量としては、多孔質磁性コア粒子中、2質量%以上15質量%以下であることが好ましい。

磁性キャリア毎の樹脂含有量にバラつきが少なければ、内部空隙内の一部にのみ樹脂が充填されていても、多孔質磁性コア粒子の表面近傍の空隙にのみ樹脂が充填され内部に空隙が残っていても、内部空隙が完全に樹脂で充填されていてもよい。

【 0 0 4 5 】

多孔質磁性コア粒子の空隙に、樹脂を充填する方法としては、特に限定されないが、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、及び流動床のような塗布方法により多孔質磁性コア粒子を樹脂溶液に含浸させ、その後、溶剤を揮発させる方法が挙げられる。また、樹脂を溶剤に希釈し、これを多孔質磁性コア粒子の空隙に添加する方法が採用できる。

10

ここで用いられる溶剤は、樹脂を溶解できるものであればよい。有機溶剤に可溶性樹脂である場合は、有機溶剤として、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノールが挙げられる。また、水溶性の樹脂又はエマルジョンタイプの樹脂である場合には、溶剤として水を用いればよい。

【 0 0 4 6 】

上記樹脂溶液における樹脂固形分の量は、好ましくは1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上30質量%以下である。50質量%以下であると、粘度が高すぎず多孔質磁性コア粒子の空隙に樹脂溶液が均一に浸透しやすい。一方、1質量%以上であると樹脂量が適量であり、多孔質磁性コア粒子への樹脂の付着力が良好になる。

20

【 0 0 4 7 】

多孔質磁性コア粒子の空隙に充填する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のどちらを用いてもかまわない。多孔質磁性コア粒子に対する親和性が高いものであることが好ましい。親和性が高い樹脂を用いた場合には、多孔質磁性コア粒子の空隙への樹脂の充填と同時に、多孔質磁性コア粒子表面を樹脂で覆うこともできる。

上記充填する樹脂として、熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられる。ノボラック樹脂、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリアリレート、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。

30

また、上記熱硬化性樹脂としては、以下のものが挙げられる。フェノール系樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、磁性キャリアは、磁性キャリアコア表面に樹脂被覆層を有する。

磁性キャリアコアの表面を樹脂で被覆する方法としては、特に限定されないが、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、乾式法、及び流動床のような塗布方法により被覆する方法が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

また、樹脂被覆層に導電性を有する粒子や荷電制御性を有する粒子や材料を含有させて用いてもよい。導電性を有する粒子としては、カーボンブラック、マグネタイト、グラファイト、酸化亜鉛、酸化錫が挙げられる。

40

導電性を有する粒子の添加量としては、被覆樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが磁性キャリアの抵抗を調整するためには好ましい。

【 0 0 5 0 】

荷電制御性を有する粒子としては、有機金属錯体の粒子、有機金属塩の粒子、キレート化合物の粒子、モノアゾ金属錯体の粒子、アセチルアセトン金属錯体の粒子、ヒドロキシカルボン酸金属錯体の粒子、ポリカルボン酸金属錯体の粒子、ポリオール金属錯体の粒子、ポリメチルメタクリレート樹脂の粒子、ポリスチレン樹脂の粒子、メラミン樹脂の粒子、フェノール樹脂の粒子、ナイロン樹脂の粒子、シリカの粒子、酸化チタンの粒子、アルミナの粒子など挙げられる。

50

荷電制御性を有する粒子の添加量としては、被覆樹脂 100 質量部に対し、0.5 質量部以上 50.0 質量部以下であることが摩擦帯電量を調整するためには好ましい。

【0051】

次に、好ましいトナーの構成を以下に詳述する。

トナーは結着樹脂、並びに必要に応じて着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子を有する。結着樹脂としては、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でもビニル樹脂とポリエステル樹脂が帯電性や定着性の観点でより好ましい。特にポリエステル樹脂が好ましい。

ビニル系モノマーの単重合体又は共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、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、芳香族系石油樹脂等を、必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

【0052】

2 種以上の樹脂を混合して、結着樹脂として用いる場合、より好ましい形態としては分子量の異なるものを適当な割合で混合するのが好ましい。

結着樹脂のガラス転移温度は好ましくは 45 以上 80 以下、より好ましくは 55 以上 70 以下である。数平均分子量 (M_n) は 2500 以上 50000 以下であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) は 10000 以上 1000000 以下であることが好ましい。

【0053】

結着樹脂としては以下に示すポリエステル樹脂も好ましい。

ポリエステル樹脂を構成する全モノマーユニットを基準として、45 mol% 以上 55 mol% 以下がアルコール成分であり、45 mol% 以上 55 mol% 以下が酸成分であることが好ましい。

ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは 0 mg KOH / g 以上 90 mg KOH / g 以下であり、より好ましくは 5 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下である。ポリエステル樹脂の水酸基価は好ましくは 0 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下であり、より好ましくは 5 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 以下である。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帯電特性において環境依存性が大きくなる為である。

【0054】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は好ましくは 50 以上 75 以下、より好ましくは 55 以上 65 以下である。数平均分子量 (M_n) は好ましくは 1500 以上 50000 以下、より好ましくは 2000 以上 20000 以下である。重量平均分子量 (M_w) は好ましくは 6000 以上 100000 以下、より好ましくは 10000 以上 90000 以下である。

【0055】

トナーの可塑効果を促進し、低温定着性を向上させる目的でトナーに下記のような結晶性ポリエステル樹脂を添加してもよい。

結晶性ポリエステルとしては、炭素数 2 以上 22 以下の脂肪族ジオールと、炭素数 2 以上 22 以下の脂肪族ジカルボン酸とを主成分として含む単量体組成物の重縮合体が例としてあげられる。

【0056】

炭素数 2 以上 22 以下 (より好ましくは炭素数 6 以上 12 以下) の脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、鎖状 (より好ましくは直鎖状) の脂肪族ジオールであることが好ましい。これらの中でも、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、及び 1,6-ヘキサジオールのような直鎖脂肪族、 α,ω -ジオールが好ましく例示される。

アルコール成分のうち、好ましくは 50 質量% 以上、より好ましくは 70 質量% 以上が、炭素数 2 以上 22 以下の脂肪族ジオールから選ばれるアルコールである。

【0057】

10

20

30

40

50

脂肪族ジオール以外の多価アルコール単量体を用いることもできる。2価アルコール単量体としては、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等の芳香族アルコール；1，4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

3価以上の多価アルコール単量体としては、1，3，5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；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、グリセリン、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等の脂肪族アルコール等が挙げられる。

さらに、結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に1価のアルコールを用いてもよい。

10

【0058】

一方、炭素数2以上22以下（より好ましくは炭素数6以上12以下）の脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、鎖状（より好ましくは直鎖状）の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。これらの酸無水物又は低級アルキルエステルを加水分解したものなども含まれる。

カルボン酸成分のうち、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が、炭素数2以上22以下の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸である。

【0059】

上記炭素数2以上22以下の脂肪族ジカルボン酸以外の多価カルボン酸を用いることもできる。2価のカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸の脂肪族カルボン酸；シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステルなども含まれる。

20

また、3価以上の多価カルボン酸としては、1，2，4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2，5，7-ナフタレントリカルボン酸、1，2，4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、1，2，4-ブタントリカルボン酸、1，2，5-ヘキサントリカルボン酸、1，3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物または低級アルキルエステル等の誘導体等も含まれる。

さらに、結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に1価のカルボン酸を含有していてもよい。

30

【0060】

結晶性ポリエステルは、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。例えば、前記したカルボン酸単量体とアルコール単量体とをエステル化反応、又はエステル交換反応せしめた後、減圧下または窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることで所望の結晶性ポリエステルを得ることができる。

結晶性ポリエステルの使用量は、結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上20質量部以下であり、さらに好ましくは3質量部以上15質量部以下である。

【0061】

着色剤は非磁性のものが好ましい。着色剤としては、以下のものが挙げられる。

40

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調整したものが挙げられる。

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64

50

、 68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、269；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が挙げられる。

【0062】

着色剤には、顔料単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点から好ましい。

マゼンタトナー用染料としては、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.ディスパーバイオレット1のような油溶染料、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などの塩基性染料。

10

【0063】

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、2、3、7、15：2、15：3、15：4、16、17、60、62、66；C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチルを1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

20

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属化合物、メチン化合物、アリルアミド化合物。

具体的には、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、180、181、185、191；C.I.バットイエロー1、3、20が挙げられる。また、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、ソルベントイエロー162などの染料も使用することができる。

30

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上20質量部以下であり、さらに好ましくは3質量部以上15質量部以下である。

【0064】

トナーの製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。例えば、溶解混練法、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法などが挙げられる。

また、上記トナーにおいて、結着樹脂に予め、着色剤を混合し、マスターバッチ化させたものを用いることが好ましい。そして、この着色剤マスターバッチとその他の原材料（結着樹脂及びワックス等）を溶解混練させることにより、トナー中に着色剤を良好に分散させることができる。

40

【0065】

トナーの帯電性をさらに安定化させる為に、必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂100質量部あたり、0.5質量部以上10質量部以下使用するのが好ましい。0.5質量部以上であると、十分な帯電特性が得られる。一方、10質量部以下であると、他材料との相溶性が良好になり、低湿下における帯電過剰を抑制できる。

【0066】

荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

トナーを負荷電性に制御する負荷電性制御剤として、例えば有機金属錯体又はキレート

50

化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、その無水物、又はそのエステル類、又は、ビスフェノールなどのフェノール誘導体類が挙げられる。

【0067】

トナーを正荷電性に制御する正荷電性制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのキレート顔料として、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等)、高級脂肪酸の金属塩として、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシドやジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレートが挙げられる。

10

【0068】

必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー粒子中に含有させてもよい。離型剤としては次のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスが好ましく使用できる。また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、又は、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。

20

離型剤の量は、結着樹脂100質量部あたり、好ましくは0.1質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

【0069】

また、離型剤の示差走査型熱量計(DSC)で測定される昇温時の最大吸熱ピーク温度で規定される融点は、65以上130以下であることが好ましい。より好ましくは80以上125以下である。融点が65以上であると、トナーの粘度が好適になるため、感光体へのトナー付着を抑制できる。一方、融点が130以下であると、低温定着性が良化する。

30

【0070】

トナーには、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得る微粉体を流動性向上剤として用いてもよい。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末のようなフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカのような微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ等をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施し、疎水化処理したものであり、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すように処理したものが特に好ましい。

40

無機微粒子は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.2質量部以上8質量部以下用いる。

【0071】

本発明の二成分現像剤は、結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーと、磁性キャリアとを含有する。

トナーを磁性キャリアと混合する場合、その際のキャリア混合比率は、現像剤中のトナー濃度として、好ましくは2質量%以上15質量%以下、より好ましくは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%以上であると画像濃度が良好になり、15質量%以下であると、カブリや機内飛散を抑制できる。

【0072】

50

本発明の磁性キャリアを含む二成分系現像剤は、
 静電潜像担持体を帯電する帯電工程、
 該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、
 該静電潜像を二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、
 該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び
 転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程
 を有する画像形成方法に用いることができる。

また、該画像形成方法は、現像器に二成分系現像剤を有し、該現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器に補給される構成を有していてもよい。本発明の磁性キャリアは、このような画像形成方法に使用するための補給用現像剤に用いることができる。該画像形成方法は、現像器内で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される構成を有してもよい。

10

また、補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂、必要に応じて着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーと、を含有することが好ましい。補給用現像剤は、補給用磁性キャリア1質量部に対し、トナーを好ましくは2質量部以上50質量部以下含有する。なお、補給用現像剤は、補給用磁性キャリアを有さず、トナーのみであってもよい。

【0073】

次に、磁性キャリア、二成分系現像剤及び補給用現像剤を用いる現像装置を備えた画像形成装置について例を挙げて説明するが、本発明はこれに限るものではない。

<画像形成方法>

20

図1において、静電潜像担持体1は図中矢印方向に回転する。静電潜像担持体1は帯電手段である帯電器2により帯電され、帯電した静電潜像担持体1表面には、静電潜像形成手段である露光器3により露光させ、静電潜像を形成する。現像器4は、二成分系現像剤を収容する現像容器5を有し、現像剤担持体6は回転可能な状態で配置され、且つ、現像剤担持体6内部に磁界発生手段をしてマグネット7を内包している。マグネット7の少なくとも一つは潜像担持体に対して対向の位置になるように設置されている。

二成分系現像剤は、マグネット7の磁界により現像剤担持体6上に保持され、規制部材8により、二成分系現像剤量が規制され、静電潜像担持体1と対向する現像部に搬送される。現像部においては、マグネット7の発生する磁界により磁気ブラシを形成する。その後、直流電界に交番電界を重畳してなる現像バイアスを印加することにより静電潜像はトナー像として可視像化される。静電潜像担持体1上に形成されたトナー像は、転写帯電器11によって記録媒体12に静電的に転写される。

30

ここで、図2に示すように、静電潜像担持体1から中間転写体9に一旦転写し、その後、転写材(記録媒体)12へ静電的に転写してもよい。その後記録媒体12は、定着器13に搬送され、ここで加熱、加圧されることにより、記録媒体12上にトナーが定着される。その後、記録媒体12は、出力画像として装置外へ排出される。なお、転写工程後、静電潜像担持体1上に残留したトナーは、クリーナー15により除去される。

その後、クリーナー15により清掃された静電潜像担持体1は、前露光16からの光照射により電氣的に初期化され、上記画像形成動作が繰り返される。

【0074】

40

図2は、フルカラー画像形成装置の一例を示す。

図中のK、Y、C、Mなどの画像形成ユニットの並びや回転方向を示す矢印は何らこれに限定されるものではない。ちなみにKはブラック、Yはイエロー、Cはシアン、Mはマゼンタを意味している。図2において、静電潜像担持体1K、1Y、1C、1Mは図中矢印方向に回転する。各静電潜像担持体は帯電手段である帯電器2K、2Y、2C、2Mにより帯電され、帯電した各静電潜像担持体表面には、静電潜像形成手段である露光器3K、3Y、3C、3Mにより露光し、静電潜像を形成する。

その後、現像手段である現像器4K、4Y、4C、4Mに具備される現像剤担持体6K、6Y、6C、6M上に担持された二成分系現像剤により静電潜像はトナー像として可視像化される。さらに転写手段である中間転写帯電器10K、10Y、10C、10Mによ

50

り中間転写体 9 に転写される。さらに転写手段である転写帯電器 11 により、記録媒体 12 に転写され、記録媒体 12 は、定着手段である定着器 13 により加熱圧力定着され、画像として出力される。そして、中間転写体 9 のクリーニング部材である中間転写体クリーナー 14 は、転写残トナーなどを回収する。

現像方法としては、具体的には、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像領域に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが感光体に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）6 と感光ドラムとの距離（S - D 間距離）は、100 μm 以上 1000 μm 以下であることが、キャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μm 以上であると現像剤の供給が十分であり、画像濃度が良好になる。1000 μm 以下であると、磁極 S1 からの磁力線が広がりやすく磁気ブラシの密度が良好になり、ドット再現性が向上する。また、磁性コートキャリアを拘束する力が高まりキャリア付着を抑制できる。

【0075】

交番電界のピーク間の電圧（Vpp）は、好ましくは300V以上3000V以下、より好ましくは500V以上1800V以下である。また周波数は、好ましくは500Hz以上10000Hz以下、より好ましくは1000Hz以上7000Hz以下であり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。

この場合、交番電界を形成するための交流バイアスの波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいは Duty 比を変えた波形が挙げられる。ときにトナー像の形成速度の変化に対応するためには、非連続の交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧（断続的な交番重畳電圧）を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。印加電圧が300V以上であると十分な画像濃度が得られやすく、また非画像部のカブリトナーを回収しやすくなる。また、3000V以下であると磁気ブラシを介した潜像の乱れが生じにくく、良好な画質が得られる。

【0076】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vback は、現像システムにもよるが、好ましくは200V以下であり、より好ましくは150V以下である。コントラスト電位としては、十分な画像濃度が出るように100V以上400V以下が好ましく用いられる。

また、周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電潜像担感光体の構成としては、通常、画像形成装置に用いられる感光体と同じでよい。例えば、アルミニウム、SUS等の導電性基体の上に、順に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、必要に応じて電荷注入層を設ける構成の感光体が挙げられる。

導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層は、通常、感光体に用いられるものでよい。感光体の最表面層として、例えば電荷注入層あるいは保護層を用いてもよい。

【0077】

以下、本発明に関する物性の測定方法について説明する。

<磁性キャリア、多孔質磁性コアの体積平均粒径（D50）の測定方法>

粒度分布測定は、レーザー回折・散乱方式の粒度分布測定装置「マイクロトラックMT3300EX」（日機装社製）にて測定を行う。

磁性キャリア、多孔質磁性コアの体積平均粒径（D50）の測定には、乾式測定用の試料供給機「ワンショットドライ型サンプルコンディショナーTurbotrac」（日機装社製）を装着して行う。Turbotracの供給条件として、真空源として集塵機を用い、風量約33l/sec、圧力約17kPaとする。制御は、ソフトウェア上で自動的に行う。粒径は体積平均の累積値である50%粒径（D50）を求める。制御及び解析は付属ソフト（バージョン10.3.3-202D）を用いて行う。測定条件は下記の通りである。

Set Zero 時間 : 10 秒

測定時間 : 10 秒

10

20

30

40

50

測定回数 : 1回
 粒子屈折率 : 1.81%
 粒子形状 : 非球形
 測定上限 : 1408 μm
 測定下限 : 0.243 μm
 測定環境 : 23、50%RH

【0078】

<多孔質磁性コアの細孔径及び細孔容積の測定>

多孔質磁性コアの細孔径分布は、水銀圧入法により測定される。

測定原理は、以下の通りである。

本測定では、水銀に加える圧力を変化させ、その際の細孔中に浸入した水銀の量を測定する。細孔内に水銀が浸入し得る条件は、圧力 P 、細孔直径 D 、水銀の接触角と表面張力をそれぞれ θ とすると、ちからの釣り合いから、 $P D = - 4 \gamma \cos \theta$ で表せる。接触角と表面張力を定数とすれば、圧力 P とそのとき水銀が浸入し得る細孔直径 D は反比例することになる。このため、圧力 P とそのときに浸入液量 V を、圧力を変えて測定し得られる、 $P - V$ 曲線の横軸 P を、そのままこの式から細孔直径に置き換え、細孔分布を求めている。

測定装置としては、コアサイオニクス社製、全自動多機能水銀ポロシメータ P o r e M a s t e r シリーズ・P o r e M a s t e r - G T シリーズや、島津製作所社製、自動ポロシメータオートポア I V 9 5 0 0 シリーズ等を用いて測定することができる。

具体的には、株式会社 島津製作所社のオートポア I V 9 5 2 0 を用いて、下記条件・手順にて測定を行う。

〔測定条件〕

測定環境 : 20
 測定セル : 試料体積 5 cm³、圧入体積 1.1 cm³、用途 粉体用
 測定範囲 : 2.0 p s i a (1 3 . 8 k P a) 以上、5 9 9 8 9 . 6 p s i a (4 1 3 . 7 k P a) 以下
 測定ステップ : 80ステップ
 (細孔径を対数で取った時に、等間隔になるようにステップを刻む)

(圧入パラメータ)

排気圧力 50 μmHg
 排気時間 5.0 min
 水銀注入圧力 2.0 p s i a (1 3 . 8 k P a)
 平衡時間 5 s e c s

(高圧パラメータ)

平衡時間 5 s e c s

(水銀パラメータ)

前進接触角 130.0 d e g r e e s
 後退接触角 130.0 d e g r e e s
 表面張力 485.0 mN / m (4 8 5 . 0 d y n e s / c m)
 水銀密度 13.5335 g / m L

〔測定手順〕

(1) 多孔質磁性コアを、約1.0g秤量し試料セルに入れる。

秤量値を入力する。

(2) 低圧部で、2.0 p s i a (1 3 . 8 k P a) 以上、4 5 . 8 p s i a (3 1 5 . 6 k P a) 以下の範囲を測定。

(3) 高圧部で、4 5 . 9 p s i a (3 1 6 . 3 k P a) 以上、5 9 9 8 9 . 6 p s i a (4 1 3 . 6 k P a) 以下の範囲を測定。

(4) 水銀注入圧力及び水銀注入量から、細孔径分布を算出する。

(2)、(3)、(4)は、装置付属のソフトウェアにて、自動で行う。

10

20

30

40

50

上記の様に計測した細孔径分布から、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲における微分細孔容積が最大となる細孔径を読み取り、それをもって、微分細孔容積が極大となる細孔径とする。

また、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲における微分細孔容積を積分した細孔容積を、付属のソフトウェアを用いて算出し、細孔容積とする。

【0079】

<磁性キャリアからの樹脂被覆層の分離及び樹脂被覆層中の樹脂A及びBの分取>

磁性キャリアから樹脂被覆層を分離する方法としては、磁性キャリアをカップに取り、トルエンを用いて被覆用樹脂を溶出させる方法がある。

溶出させた樹脂を乾固させたのち、テトラヒドロフラン（THF）に溶解させ、以下の装置を用いて分取する。 10

[装置構成]

LC-908（日本分析工業株式会社製）

JRS-86（同社；リピーティングジェクタ）

JAR-2（同社；オートサンプラー）

FC-201（ギルソン社；フラクッションコレクタ）

[カラム構成]

JAI GEL-1H~5H（ $20 \times 600 \text{mm}$ ：分取カラム）（日本分析工業株式会社製）

[測定条件]

 20

温度：40

溶媒：THF

流量： 5ml/min .

検出器：RI

被覆用樹脂の分子量分布に基づき、下記方法で特定した樹脂構成を用いて、樹脂A、樹脂Bのピーク分子量（Mp）となる溶出時間を予め測定し、その前後でそれぞれの樹脂成分を分取する。その後溶剤を除去し、乾燥させ、樹脂A、樹脂Bを得る。

なお、フーリエ変換赤外分光分析装置（Spectrum One：PerkinElmer社製）を用いて吸光波数から原子団を特定し、樹脂A、樹脂Bの樹脂構成を特定することができる。 30

【0080】

<樹脂A、樹脂B及び樹脂被覆層の重量平均分子量（Mw）及びピーク分子量（Mp）、並びに樹脂被覆層における樹脂A及び樹脂Bの含有量比の測定>

樹脂A、樹脂B、及び樹脂被覆層の重量平均分子量（Mw）及びピーク分子量（Mp）

は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、以下の手順で測定する。

まず、測定試料は以下のようにして作製する。

試料（磁性キャリアから分離した被覆用樹脂、又は分取装置で分取した樹脂A若しくは樹脂B）と、テトラヒドロフラン（THF）とを 5mg/ml の濃度で混合し、室温にて24時間静置して、試料をTHFに溶解した。その後、サンプル処理フィルター（マイシヨリディスクH-25-2 東ソー社製）を通過させたものをGPCの試料とする。 40

次に、GPC測定装置（HLC-8120 GPC 東ソー社製）を用い、前記装置の操作マニュアルに従い、下記の測定条件で測定する。

(測定条件)

装置：高速GPC「HLC8120 GPC」（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：THF

流速： 1.0ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量： 0.10ml 50

また、試料の重量平均分子量（ M_w ）及びピーク分子量（ M_p ）の算出にあたって、検量線は、標準ポリスチレン樹脂（東ソー社製 TSK スタンダード ポリスチレン F - 850、F - 450、F - 288、F - 128、F - 80、F - 40、F - 20、F - 10、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5000、A - 2500、A - 1000、A - 500）により作成した分子量較正曲線を使用する。

また、含有量比については、分子量分布測定のパーク面積比により求める。図3のように、領域1と領域2が完全に分かれているものは、それぞれの領域の面積比から、樹脂の含有量比を求める。図4のように、それぞれの領域が重なる場合は、GPC分子量分布曲線の変極点から垂直に横軸に降ろした線で分割し、図4に示す領域1と領域2の面積比から含有量比を求める。

10

【0081】

<重量平均粒径（ D_4 ）、個数平均粒径（ D_1 ）の測定方法>

トナーの重量平均粒径（ D_4 ）及び個数平均粒径（ D_1 ）は、100 μm のアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いた。実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

20

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、 K_d 値は「標準粒子10.0 μm 」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

30

【0082】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

40

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」（日科機バイオス社製）の水槽内に所定量のイオン交換水を入れる。この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散

50

処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値(算術平均)画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

10

【0083】

<微粉量の算出方法>

トナー中の個数基準の微粉量(個数%)は、以下のようにして算出する。

例えば、トナー中の4.0 μm 以下の粒子の個数%は、前記のMultisizer 3の測定を行った後、(1)専用ソフトでグラフ/個数%に設定して測定結果のチャートを個数%表示とする。(2)書式/粒径/粒径統計画面における粒径設定部分の「<」にチェック、その下の粒径入力部に「4」を入力する。そして、(3)分析/個数統計値(算術平均)画面を表示したときの「<4 μm 」表示部の数値が、トナー中の4.0 μm 以下の粒子の個数%である。

【0084】

<粗粉量の算出方法>

トナー中の体積基準の粗粉量(体積%)は、以下のようにして算出する。

例えば、トナー中の10.0 μm 以上の粒子の体積%は、前記のMultisizer 3の測定を行った後、(1)専用ソフトでグラフ/体積%に設定して測定結果のチャートを体積%表示とする。(2)書式/粒径/粒径統計画面における粒径設定部分の「>」にチェック、その下の粒径入力部に「10」を入力する。そして、(3)分析/体積統計値(算術平均)画面を表示したときの「>10 μm 」表示部の数値が、トナー中の10.0 μm 以上の粒子の体積%である。

20

【0085】

<樹脂の酸価の測定方法>

酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。樹脂の酸価はJIS K 0070 - 1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

30

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95体積%)90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム7gを5mlの水に溶かし、エチルアルコール(95体積%)を加えて1Lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/l塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1モル/l塩酸は、JIS K 8001 - 1998に準じて作成されたものを用いる。

40

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した樹脂の試料2.0gを200mlの三角フラスコに精秤し、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液100mlを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

(B) 空試験

50

試料を用いない（すなわちトルエン/エタノール（2：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

（3）得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A：酸価（mg KOH/g）、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料の質量（g）である。

【0086】

<樹脂の水酸基価の測定方法>

水酸基価とは、試料1gをアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数である。樹脂の水酸基価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

（1）試薬の準備

特級無水酢酸25gをメスフラスコ100mlに入れ、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分に振りまぜてアセチル化試薬を得る。得られたアセチル化試薬は、湿気、炭酸ガス等に触れないように、褐色びんにて保存する。

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール（95体積%）90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム35gを20mlの水に溶かし、エチルアルコール（95体積%）を加えて1Lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.5モル/l塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.5モル/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。（2）操作

（A）本試験

粉碎した樹脂の試料1.0gを200ml丸底フラスコに精秤し、これに前記のアセチル化試薬5.0mlをホールピペットを用いて正確に加える。この際、試料がアセチル化試薬に溶解しにくいときは、特級トルエンを少量加えて溶解する。

フラスコの口に小さな漏斗をのせ、約97℃のグリセリン浴中にフラスコ底部約1cmを浸して加熱する。このときフラスコの首の温度が浴の熱を受けて上昇するのを防ぐため、丸い穴をあけた厚紙をフラスコの首の付根にかぶせることが好ましい。

1時間後、グリセリン浴からフラスコを取り出して放冷する。放冷後、漏斗から水1mlを加えて振り動かして無水酢酸を加水分解する。さらに完全に加水分解するため、再びフラスコをグリセリン浴中で10分間加熱する。放冷後、エチルアルコール5mlで漏斗およびフラスコの壁を洗う。

指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

（B）空試験

非晶性ポリエステルを試料を用いない以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

（3）得られた結果を下記式に代入して、水酸基価を算出する。

$$A = [\{ (B - C) \times 28.05 \times f \} / S] + D$$

ここで、A：水酸基価（mg KOH/g）、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料の質量（g）、D：試料の酸価（mg KOH/g）である。

【実施例】

【0087】

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限定されるものではない。なお、以下の処方において部は特に断りのない限り質量基準であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 8 8 】

< 樹脂 A - 1 の製造例 >

表 1 に記載の原料 (合計 1 0 9 . 0 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配した 4 ツ口フラスコに添加し、更にトルエン 1 0 0 . 0 部、メチルエチルケトン 1 0 0 . 0 部、アゾビスイソバレロニトリル 2 . 4 部を加え、窒素気流下 8 0 で 1 0 時間保ち、被覆用樹脂 A - 1 溶液 (固形分 3 5 質量 %) を得た。

また、表 1 に記載の原料を用いて、同様にして被覆用樹脂 A - 2 ~ A - 1 1 を得た。物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

< 樹脂 B - 1 の製造例 >

オートクレーブにキシレン 5 0 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 1 8 5 まで昇温した。表 2 に記載の原料 1 0 0 部と、ジ - t - ブチルパーオキサイド 5 0 部、及びキシレン 2 0 部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を 1 8 5 にコントロールしながら、3 時間連続的に滴下し重合させた。さらに同温度で 1 時間保ち重合を完了させ、溶媒を除去し、樹脂 B - 1 を得た。

また、表 2 に記載の原料を用いて、同様にして被覆用樹脂 B - 2 ~ B - 1 5 、 C - 1 を得た。物性を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

表 1

樹脂A	主鎖モノマー		マクロモノマー			M _w	水酸基価 mgKOH/g
	構成モノマー	添加量 (質量%)	構成モノマー	M _w	添加量 (質量%)		
A-1	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	75.0 1.0	メタクリル酸メチル	5000	24.0	57,000	0.0
A-2	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	73.0 0.2	メタクリル酸メチル	4000	26.8	58,000	0.5
A-3	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	75.0 0.3	メタクリル酸メチル	6000	24.7	57,000	0.8
A-4	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	59.0 1.0	メタクリル酸メチル	5000	40.0	57,000	0.0
A-5	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	84.0 1.0	メタクリル酸メチル	5000	15.0	50,000	0.0
A-6	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	47.0 23.0	メタクリル酸メチル	5000	30.0	65,000	0.0
A-7	メタクリル酸シクロヘキシル —	82.0	メタクリル酸メチル	5000	18.0	50,000	0.0
A-8	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	30.0 40.0	メタクリル酸メチル	5000	30.0	65,000	0.0
A-9	メタクリル酸シクロヘキシル —	84.0	メタクリル酸メチル	2000	16.0	50,000	0.0
A-10	メタクリル酸シクロヘキシル メタクリル酸メチル	82.0 18.0				50,000	0.0
A-11	— メタクリル酸メチル	60.0	メタクリル酸メチル	2000	40.0	50,000	0.0

表中のマクロモノマーは、反応性 C - C 二重結合として、末端にメタクリロイル基を有する。

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	モノマー		ピーク 分子量 (Mp)	水酸基価 (mgKOH/g)
	構成モノマー	添加量 (質量%)		
樹脂B-1	スチレン	95.0	13,000	10.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2.1		
	メタクリル酸メチル	2.9		
樹脂B-2	スチレン	96.5	13,000	5.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.0		
	メタクリル酸メチル	2.5		
樹脂B-3	スチレン	95.0	4,000	12.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2.5		
	メタクリル酸メチル	2.5		
樹脂B-4	スチレン	95.0	19,000	10.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2.1		
	メタクリル酸メチル	2.9		
樹脂B-5	スチレン	60.0	13,000	5.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.0		
	メタクリル酸メチル	39.0		
樹脂B-6	スチレン	97.9	10,000	10.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2.1		
	—	—		
樹脂B-7	スチレン	96.0	10,000	2.5
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	0.6		
	メタクリル酸メチル	3.4		
樹脂B-8	スチレン	95.0	5,000	2.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	0.4		
	メタクリル酸メチル	4.6		
樹脂B-9	スチレン	95.0	7,000	13.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2.7		
	メタクリル酸メチル	2.3		
樹脂B-10	スチレン	95.0	8,000	1.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	0.2		
	メタクリル酸メチル	4.8		
樹脂B-11	スチレン	95.0	10,000	15.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	3.0		
	メタクリル酸メチル	2.0		
樹脂B-12	スチレン	90.0	2,800	0.5
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	0.1		
	メタクリル酸	9.9		
樹脂B-13	スチレン	90.0	21,000	20.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	4.0		
	メタクリル酸	6.0		
樹脂B-14	スチレン	100.0	5,000	0.0
	—	0.0		
	—	0.0		
樹脂B-15	—	0.0	39,000	50.0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	10.0		
	メタクリル酸メチル	90.0		
樹脂C-1	—	0.0	28,000	0.0
	—	0.0		
	メタクリル酸メチル	100.0		

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

< 磁性キャリアコア 1 の製造例 >

工程 1 (秤量・混合工程)

Fe₂O₃ 68.3 質量%MnCO₃ 28.5 質量%Mg(OH)₂ 2.0 質量%SrCO₃ 1.2 質量%

上記フェライト原材料を秤量し、フェライト原料 80 部に水 20 部を加え、その後、直径 () 10 mm のジルコニアを用いてボールミルで 3 時間湿式混合しスラリーを調製し

50

た。スラリーの固形分濃度は、80質量%とした。

工程2（仮焼成工程）

混合したスラリーをスプレードライヤー（大川原化工機社製）により乾燥した後、バッチ式電気炉で、窒素雰囲気下（酸素濃度1.0体積%）、温度1050で3.0時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。

工程3（粉碎工程）

仮焼フェライトをクラッシャーで0.5mm程度に粉碎した後に、水を加え、スラリーを調製した。スラリーの固形分濃度を70質量%とした。1/8インチのステンレスビーズを用いた湿式ボールミルで3時間粉碎し、スラリーを得た。さらにこのスラリーを直径1mmのジルコニアを用いた湿式ビーズミルで4時間粉碎し、体積基準の50%粒子径（D50）が1.3μmの仮焼フェライトスラリーを得た。

10

工程4（造粒工程）

上記仮焼フェライトスラリー100部に対し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.0部、バインダーとしてポリビニルアルコール1.5部を添加した後、スプレードライヤー（大川原化工機社製）で球状粒子に造粒、乾燥した。得られた造粒物に対して、粒度調整を行った後、ロータリー式電気炉を用いて700で2時間加熱し、分散剤やバインダー等の有機物を除去した。

工程5（焼成工程）

窒素雰囲気下（酸素濃度1.0体積%）で、室温から焼成温度（1100）になるまでの時間を2時間とし、温度1100で4時間保持し、焼成した。その後、8時間かけて温度60まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度40以下で取り出した。

20

工程6（選別工程）

凝集した粒子を解砕した後に、目開き150μmの篩で篩分して粗大粒子を除去、風力分級を行って微粉を除去し、さらに磁力選鉱により低磁力分を除去して多孔質磁性コア粒子1を得た。

工程7（充填工程）

多孔質磁性コア粒子1を100部、混合攪拌機（ダルトン社製の万能攪拌機NDMV型）の攪拌容器内に入れ、60に温度を保ち、常圧でメチルシリコンオリゴマー：95.0質量%、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン：5.0質量%からなる充填樹脂を5部滴下した。

30

滴下終了後、時間を調整しながら攪拌を続け、70まで温度を上げ、各多孔質磁性コアの粒子内に樹脂組成物を充填した。

冷却後得られた樹脂充填型磁性コア粒子を、回転可能な混合容器内にスパイラル羽根を有する混合機（杉山重工業社製のドラムミキサーUD-AT型）に移し、窒素雰囲気下で、2/分の昇温速度で、攪拌しながら140まで上昇させた。その後140で50分間加熱攪拌を続けた。

その後室温まで冷却し、樹脂が充填、硬化されたフェライト粒子を取り出し、磁力選鉱機を用いて、非磁性物を取り除いた。さらに、振動篩にて粗大粒子を取り除き樹脂が充填された磁性キャリアコア1を得た。

【0093】

40

<磁性キャリアコア2の製造例>

個数平均粒径0.30μmのマグネタイト粉100.0部に対して、4.0部の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）を加え、容器内にて100以上で高速混合攪拌し、微粒子を処理した。

- ・フェノール 10部
- ・ホルムアルデヒド溶液 6部
（ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%）
- ・処理したマグネタイト 84部

上記材料と、28%アンモニア水5部、水20部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85まで昇温・保持し、3時間重合反応させて、生成するフェノール樹脂

50

を硬化させた。その後、硬化したフェノール樹脂を 30 まで冷却し、さらに水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60 の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性キャリアコア 2 を得た。

【0094】

<磁性キャリア 1 の製造例>

・磁性キャリアコア 1	100 部
・樹脂 A - 1（樹脂固形分）	0.95 部
・樹脂 B - 1（樹脂固形分）	0.95 部

磁性キャリアコア 1：100 部に対して、上記の部数の被覆用樹脂をそれぞれ樹脂成分が 5% になるようにトルエンで希釈し、十分に攪拌された樹脂溶液を被覆樹脂 1 として準備した。その後温度 60 で維持されている遊星運動型混合機（ホソカワミクロン社製のナウタミキサVN型）に、磁性キャリアコア 1 を入れ、上記の樹脂溶液を投入した。投入の仕方として、1/2 の量の樹脂溶液を投入し、30 分間溶媒除去及び塗布操作を行った。次いで、さらに 1/2 の量の樹脂溶液を投入し、40 分間溶媒除去及び塗布操作を行った。

10

その後樹脂被覆層で被覆された磁性キャリアを回転可能な混合容器内にスパイラル羽根を有する混合機（杉山重工業社製のドラムミキサーUD-A T型）に移し、混合容器を 1 分間に 10 回転させて攪拌しながら、窒素雰囲気下に温度 120 で 2 時間熱処理した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 150 μm の篩を通した後、風力分級器で分級し、磁性キャリア 1 を得た。

20

【0095】

<磁性キャリア 2 ~ 3 1 の製造例>

表 3 に示すように樹脂の組合せ、添加量を変えた樹脂溶液として準備した被覆樹脂を用い、表 5 に示す磁性キャリアコアの組合せを用いる以外は磁性キャリア製造例 1 と同様に、磁性キャリア 2 ~ 3 1 を得た。

【0096】

30

40

50

【表 3】

表 3

被覆樹脂 No.	樹脂A			樹脂B			樹脂C		樹脂Aの ピーク面積 比率(%)	被覆樹脂 の水酸基 価
	No.	水酸 基価	添加 比率 (%)	No.	水酸 基価	添加 比率 (%)	No.	添加 比率 (%)		
1	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-1	10.0	50	—	—	50	5.0
2	樹脂A-2	0.5	50	樹脂B-1	10.0	50	—	—	50	5.3
3	樹脂A-3	0.8	45	樹脂B-2	5.0	55	—	—	46	3.1
4	樹脂A-1	0.0	40	樹脂B-3	12.0	60	—	—	40	7.2
5	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-4	10.0	50	—	—	51	5.0
6	樹脂A-4	0.0	40	樹脂B-1	10.0	60	—	—	40	6.0
7	樹脂A-5	0.0	70	樹脂B-1	10.0	30	—	—	71	3.0
8	樹脂A-1	0.0	45	樹脂B-1	10.0	45	樹脂C-1	10	45	4.5
9	樹脂A-6	0.0	78	樹脂B-1	10.0	22	—	—	79	2.2
10	樹脂A-7	0.0	45	樹脂B-3	12.0	55	—	—	45	6.6
11	樹脂A-8	0.0	30	樹脂B-5	5.0	70	—	—	30	3.5
12	樹脂A-9	0.0	25	樹脂B-6	10.0	75	—	—	25	7.5
13	樹脂A-3	0.8	37	樹脂B-3	12.0	63	—	—	36	7.9
14	樹脂A-1	0.0	60	樹脂B-7	2.5	40	—	—	61	1.0
15	樹脂A-3	0.8	28	樹脂B-3	12.0	72	—	—	29	8.9
16	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-8	2.0	50	—	—	50	1.0
17	樹脂A-1	0.0	40	樹脂B-1	10.0	40	樹脂C-1	20	39	4.0
18	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-9	13.0	50	—	—	51	6.5
19	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-10	1.0	50	—	—	49	0.5
20	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-11	15.0	50	—	—	49	7.5
21	樹脂A-6	0.0	90	樹脂B-5	5.0	10	—	—	91	3.0
22	樹脂A-5	0.0	20	樹脂B-6	10.0	80	—	—	20	8.0
23	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-12	0.5	50	—	—	50	0.3
24	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-13	20.0	50	—	—	50	10.0
25	樹脂A-1	0.0	90	樹脂B-12	0.5	10	—	—	91	0.1
26	樹脂A-1	0.0	20	樹脂B-13	20.0	80	—	—	20	16.0
27	樹脂A-1	0.0	18	樹脂B-13	20.0	82	—	—	18	16.4
28	樹脂A-1	0.0	99.5	樹脂B-14	0.0	0.5	—	—	99.5	0.0
29	樹脂A-1	0.0	50	樹脂B-15	50.0	50	—	—	51	25.0
30	樹脂A-10	0.0	50	樹脂B-13	20.0	50	—	—	50	10.0
31	樹脂A-11	0.0	50	樹脂B-13	20.0	50	—	—	50	10.0

表中、水酸基価の単位は、mg KOH / gである。添加比率は質量%である。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

	(a)比率 (%)	(b)比率 (%)	(c)比率 (%)	(d)比率 (%)	(a) + (c)
被覆樹脂1	37.5	12.0	47.5	1.1	85.0
被覆樹脂2	36.5	13.4	47.5	1.1	84.0
被覆樹脂3	33.8	11.1	53.1	0.6	86.8
被覆樹脂4	30.0	9.6	57.0	1.5	87.0
被覆樹脂5	37.5	12.0	47.5	1.1	85.0
被覆樹脂6	23.6	16.0	57.0	1.3	80.6
被覆樹脂7	58.8	10.5	28.5	0.6	87.3
被覆樹脂8	33.8	10.8	42.8	0.9	76.5
被覆樹脂9	36.7	23.4	20.9	0.5	57.6
被覆樹脂10	36.9	8.1	52.3	1.4	89.2
被覆樹脂11	9.0	9.0	42.0	0.7	51.0
被覆樹脂12	21.0	4.0	73.4	1.6	94.4
被覆樹脂13	27.8	9.1	59.9	1.6	87.6
被覆樹脂14	45.0	14.4	38.4	0.2	83.4
被覆樹脂15	21.0	6.9	68.4	1.8	89.4
被覆樹脂16	37.5	12.0	47.5	0.2	85.0
被覆樹脂17	30.0	9.6	38.0	0.8	68.0
被覆樹脂18	37.5	12.0	47.5	1.4	85.0
被覆樹脂19	37.5	12.0	47.5	0.1	85.0
被覆樹脂20	37.5	12.0	47.5	1.5	85.0
被覆樹脂21	42.3	27.0	6.0	0.1	48.3
被覆樹脂22	16.8	3.0	78.3	1.7	95.1
被覆樹脂23	37.5	12.0	45.0	0.1	82.5
被覆樹脂24	37.5	12.0	45.0	2.0	82.5
被覆樹脂25	67.5	21.6	9.0	0.0	76.5
被覆樹脂26	15.0	4.8	72.0	3.2	87.0
被覆樹脂27	13.5	4.3	73.8	3.3	87.3
被覆樹脂28	74.6	23.9	0.5	0.0	75.1
被覆樹脂29	37.5	12.0	0.0	5.0	37.5
被覆樹脂30	41.0	0.0	45.0	2.0	86.0
被覆樹脂31	0.0	20.0	45.0	2.0	45.0

表中、(a)比率は、被覆樹脂中のモノマーの、(a)脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合(質量%)である。(b)比率は、被覆樹脂中のモノマーの、(b)マクロモノマーの割合(質量%)である。(c)比率は、被覆樹脂中のモノマーの、(c)スチレン系モノマーの割合(質量%)である。(d)比率は、被覆樹脂中のモノマーの、(d)式(1)で示されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの割合(質量%)である。

また、(a) + (c)は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び前記スチレン系モノマーの合計の割合(質量%)である。

【0098】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

	磁性 キャリア	磁性 キャリアコア	被覆樹脂	
			樹脂種	被覆量 質量部
実施例 1	磁性キャリア 1	キャリアコア 1	被覆樹脂 1	1.9
実施例 2	磁性キャリア 2	キャリアコア 1	被覆樹脂 2	1.9
実施例 3	磁性キャリア 3	キャリアコア 1	被覆樹脂 3	1.9
実施例 4	磁性キャリア 4	キャリアコア 1	被覆樹脂 4	1.9
実施例 5	磁性キャリア 5	キャリアコア 1	被覆樹脂 5	1.9
実施例 6	磁性キャリア 6	キャリアコア 1	被覆樹脂 6	1.9
実施例 7	磁性キャリア 7	キャリアコア 1	被覆樹脂 7	1.9
実施例 8	磁性キャリア 8	キャリアコア 1	被覆樹脂 8	1.9
実施例 9	磁性キャリア 9	キャリアコア 1	被覆樹脂 9	1.9
実施例 10	磁性キャリア 10	キャリアコア 1	被覆樹脂 10	1.9
実施例 11	磁性キャリア 11	キャリアコア 1	被覆樹脂 11	1.9
実施例 12	磁性キャリア 12	キャリアコア 1	被覆樹脂 12	1.9
実施例 13	磁性キャリア 13	キャリアコア 1	被覆樹脂 13	1.9
実施例 14	磁性キャリア 14	キャリアコア 2	被覆樹脂 14	1.9
実施例 15	磁性キャリア 15	キャリアコア 2	被覆樹脂 15	1.9
実施例 16	磁性キャリア 16	キャリアコア 2	被覆樹脂 16	1.9
実施例 17	磁性キャリア 17	キャリアコア 2	被覆樹脂 17	1.9
実施例 18	磁性キャリア 18	キャリアコア 2	被覆樹脂 18	1.9
実施例 19	磁性キャリア 19	キャリアコア 1	被覆樹脂 19	1.9
実施例 20	磁性キャリア 20	キャリアコア 1	被覆樹脂 20	1.9
実施例 21	磁性キャリア 21	キャリアコア 1	被覆樹脂 21	1.9
実施例 22	磁性キャリア 22	キャリアコア 1	被覆樹脂 22	1.9
実施例 23	磁性キャリア 23	キャリアコア 1	被覆樹脂 23	1.9
実施例 24	磁性キャリア 24	キャリアコア 2	被覆樹脂 24	1.9
実施例 25	磁性キャリア 25	キャリアコア 2	被覆樹脂 25	1.9
実施例 26	磁性キャリア 26	キャリアコア 2	被覆樹脂 26	1.9
比較例 1	磁性キャリア 27	キャリアコア 2	被覆樹脂 27	1.9
比較例 2	磁性キャリア 28	キャリアコア 2	被覆樹脂 28	1.9
比較例 3	磁性キャリア 29	キャリアコア 2	被覆樹脂 29	1.9
比較例 4	磁性キャリア 30	キャリアコア 2	被覆樹脂 30	1.9
比較例 5	磁性キャリア 31	キャリアコア 2	被覆樹脂 31	1.9

10

20

30

【 0 0 9 9 】

< トナーの製造例 >

表 6 に示す材料を、ヘンシェルミキサー（FM - 75 J 型、日本コークス工業（株）製）でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機（商品名：PCM - 30 型、池貝鉄鋼（株）製）にて 10 kg / hr の Feed 量で混練（吐出時の混練物温度は 150 ）した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機（商品名：T - 250、ターボ工業（株）製）にて 15 kg / hr の Feed 量で微粉碎した。そして、重量平均粒径が 4.9 μm の粒子を得た。

40

得られた粒子を回転式分級機（商品名：T T S P 100、ホソカワミクロン（株）製）にて、微粉及び粗粉をカットする分級を行った。重量平均粒径が 5.7 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子の存在率が 30.8 個数%、かつ粒径 10.0 μm 以上の粒子の存在率が 0.8 体積%であるシアントナー粒子、及びマゼンタトナー粒子を得た。

さらに、下記材料をヘンシェルミキサー（商品名：FM - 75 J 型、日本コークス工業（株）製）に投入し、回転羽根の周速を 35.0 (m / 秒) とし、混合時間 3 分で混合す

50

ることにより、シアントナー粒子の表面に、シリカ粒子と酸化チタン粒子を付着させてシアントナー 1 を得た。マゼンタトナー粒子に対しても同様の外添を行い、マゼンタトナー 1 を得た。

- ・シアントナー粒子： 1 0 0 部
- ・シリカ粒子： 3 . 5 部
(フュームド法で作製したシリカ粒子にヘキサメチルジシラザン 1 . 5 質量%で表面処理した後、分級によって所望の粒度分布に調整したもの)
- ・酸化チタン粒子： 0 . 7 部
(アナターゼ形の結晶性を有するメタチタン酸をオクチルシラン化合物で表面処理したもの。)
- ・チタン酸ストロンチウム粒子： 0 . 5 部
(オクチルシラン化合物で表面処理したもの。)

10

上記シアントナー又はマゼンタトナーと、磁性キャリア 1 ~ 2 9 とを用い、トナー濃度が 8 % となるように各材料を、振とう機 (Y S - 8 D 型 : (株) ヤヨイ製) にて振とうし、二成分系現像剤 3 0 0 g を調製した。振とう機の振幅条件は 2 0 0 r p m 、 2 分間とした。

一方、 1 0 部の磁性キャリア 1 ~ 2 9 に対し、上記シアントナー、及びマゼンタトナーを 9 0 部加え、常温常湿 2 3 / 5 0 % R H の環境において、 V 型混合機により 5 分間混合し、補給用現像剤を得た。

【 0 1 0 0 】

20

【表 6】

表 6

	トナー粒子				トナー重量 平均粒子径 μm
	結着樹脂 (100質量部)	着色剤	離型剤	添加剤	
シアントナー	ポリエステル樹脂 T _g 58°C 酸価15mgKOH/g 水酸基価15mgKOH/g 分子量:Mn3500 Mw95000	C.I.ピグメントブルー 15:3 5.5質量部	ノルマル パラフィンワックス 6.0質量部 融点:90°C	3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル サリチル酸 アルミニウム化合物 0.1質量部	5.7
マゼンタトナー	ポリエステル樹脂 T _g 58°C 酸価15mgKOH/g 水酸基価15mgKOH/g 分子量:Mn3500 Mw95000	C.I.ピグメントレッド 122 (6.0質量部) C.I.ピグメントレッド 57:1 (1.5質量部)	ノルマル パラフィンワックス 6.0質量部 融点:90°C	3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル サリチル酸 アルミニウム化合物 0.1質量部	5.7

30

表中のポリエステル樹脂のモノマー組成は、(組成: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40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10部、テレフタル酸40部、無水トリメリット酸2部、フマル酸8部)。

40

【 0 1 0 1 】

<実施例 1 ~ 2 6 及び比較例 1 ~ 5 >

得られた二成分系現像剤及び補給用現像剤を用いて以下の評価を行った。

画像形成装置として、キヤノン製カラー複写機 i m a g e P R E S S C 8 5 0 改造機を用いた。

各色現像器に二成分系現像剤を入れ、各色補給用現像剤を入れた補給用現像剤容器をセットし、画像を形成し、耐久試験前後での各種評価を行った。

耐久試験として、温度 2 3 / 湿度 5 R H % (以下「N/L」)の印刷環境の下で、画像比率 5 % の F F H 出力のチャートを用い、 2 0 , 0 0 0 枚の耐久評価を行った。また、温度 3 0 / 湿度 8 0 R H % (以下「H/H」)の印刷環境の下でも同様に、画像比率 5

50

%のFFH出力のチャートを用い、20,000枚の耐久評価を行った。

FFHとは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hが256階調の1階調目（白地部）であり、FFHが256階調の256階調目（ベタ部）である。

（条件）

紙：レーザービームプリンター用紙CS-814（81.4g/m²）（キヤノンマーケティングジャパン株式会社）

画像形成速度：A4サイズ、フルカラーで85枚/min

現像条件：現像コントラストを任意値で調整可能にし、本体による自動補正が作動しないように改造した。

各評価項目を以下に示す。

【0102】

（1）H/H環境下での色味変化（評価V）

H/H環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、A4サイズの紙（CS-814）に50mm×50mmの大きさのFFHブルー画像を紙の中央部に出力した。このとき紙上のトナー載り量は、シアン、マゼンタともに0.35mg/cm²となるようにシアン、マゼンタの現像コントラストを調整した。

色味（a*、b*）をSpectroScan Transmission（Gretag Macbeth社製）を用いて測定し、a*、b*を測定した。その後H/H環境において画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力後に、上記50mm×50mmの大きさのFFHブルー画像を紙の中央部に出力し、色味を測定した。

なお、色味の測定条件は以下のとおりである。

<測定条件>

観測光源：D50

観測視野：2°

濃度：DIN NB

白色基準：Pap

フィルター：なし

一般に、a*、b*とは、色を数値化して表現するのに有用な手段であるL*a*b*表色系で用いられている値である。a*及びb*は、両者で色相を表す。色相とは、赤、黄、緑、青、紫等、色あいを尺度化したものである。a*及びb*のそれぞれは、色の方向を示しており、a*は赤-緑方向、b*は黄-青方向を表している。また、C*を彩度といい、色の鮮やかさの尺度を表し、以下のように表す。

$$C^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

画像のC*うち、画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行なった直後のC*と、画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力直後のC*の差をこの評価方法においてはC*とし、C*の大きさにより画像の色味差を評価した。

結果を表7-1、7-2に示す。

A（10点）：0.00 C* < 0.50

B（9点）：0.50 C* < 1.00

C（8点）：1.00 C* < 1.50

D（7点）：1.50 C* < 2.00

E（6点）：2.00 C* < 2.50

F（5点）：2.50 C* < 3.00

G（4点）：3.00 C* < 3.50

H（3点）：3.50 C* < 4.00

I（2点）：4.00 C*

【0103】

（2）H/H環境でのハーフトーンの面内均一性（評価W）

H/H環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力した。その後画像比率1

10

20

30

40

50

00%の99H出力チャート(A4全面ハーフトーン画像)を1枚出力した。

分光濃度計500シリーズ(X-Rite社製)により画像濃度を測定し、判断した。

測定部位は、

画像の先端(先に印刷された方)から0.5cm位置、画像の左端(先に印刷された方を上側とする)から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、

画像の先端から7.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、

画像の先端から14.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、

画像の先端から20.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点

10

の合計12点とし、最も高い画像濃度と最も低い画像濃度の差を求めた。また50枚のうち最も濃度差のあったものを評価結果とした。結果を表7-1, 7-2に示す。

A(10点): 0.020未満

B(9点): 0.020以上0.030未満

C(8点): 0.030以上0.040未満

D(7点): 0.040以上0.050未満

E(6点): 0.050以上0.060未満

F(5点): 0.060以上0.070未満

G(4点): 0.070以上0.080未満

H(3点): 0.080以上0.100未満

I(2点): 0.100以上

20

【0104】

(3) N/L環境下での色味変化(評価X)

N/L環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、A4サイズの紙(CS-814)に50mm×50mmの大きさのFFHブルー画像を紙の中央部に出力した。このとき紙上のトナー載り量は、シアン、マゼンタともに0.35mg/cm²となるようにシアン、マゼンタの現像コントラストを調整した。

色味(a*, b*)をSpectroScan Transmission(Gretag Macbeth社製)を用いて測定し、a*; b*を測定した。その後N/L環境において画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力後に、上記50mm×50mmの大きさのFFHブルー画像を紙の中央部に出力し、色味を測定した。評価結果を表7-1, 7-2に示す。

30

測定条件は評価Vと同じであり、画像のC*うち、画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行なった直後のC*と、画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力直後のC*の差(C*)により画像の色味差を評価した。結果を表7-1, 7-2に示す。

A(5点): 0.00 C* < 1.00

B(4点): 1.00 C* < 2.00

C(3点): 2.00 C* < 3.00

D(2点): 3.00 C* < 4.00

E(1点): 4.00 C*

40

【0105】

(4) N/L環境でのハーフトーンの面内均一性(評価Y)

N/L環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、画像比率40%のFFH出力のチャートで10枚出力した。その後画像比率100%の99H出力チャート(A4全面ハーフトーン画像)を1枚出力した。

分光濃度計500シリーズ(X-Rite社製)により画像濃度を測定し、判断した。

測定部位は、

画像の先端(先に印刷された方)から0.5cm位置、画像の左端(先に印刷された方を

50

上側とする)から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、
 画像の先端から7.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、
 画像の先端から14.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点、
 画像の先端から20.0cm位置、画像の左端から5.0cm、15.0cm、25.0cmの3点

の合計12点とし、最も高い画像濃度と最も低い画像濃度の差を求めた。また50枚のうち最も濃度差のあったものを評価結果とした。結果を表7-1, 7-2に示す。

A(5点): 0.020未満
 B(4点): 0.020以上0.040未満
 C(3点): 0.040以上0.060未満
 D(2点): 0.060以上0.080未満
 E(1点): 0.080以上

【0106】

(5) 環境差(評価Z)

H/H環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、A4サイズの紙(CS-814)に50mm×50mmの大きさのFFHシアン画像を紙の中央部に出力した。このとき紙上のシアントナー載り量が0.35mg/cm²となるときの現像コントラストをV_h(V)とした。

一方、N/L環境において画像比率5%のFFH出力のチャートで20000枚耐久試験を行った直後、A4サイズの紙(CS-814)に50mm×50mmの大きさのFFHシアン画像を紙の中央部に出力した。このとき紙上のシアントナー載り量が0.35mg/cm²となるときの現像コントラストをV_l(V)とした。環境差の評価は、各環境における現像コントラストの差(V_l - V_h(V))とした。結果を表7-1, 7-2に示す。

A(10点): 150V未満
 B(9点): 150V以上170V未満
 C(8点): 170V以上190V未満
 D(7点): 190V以上210V未満
 E(6点): 210V以上230V未満
 F(5点): 230V以上250V未満
 G(4点): 250V以上270V未満
 H(3点): 270V以上290V未満
 I(2点): 290V以上

【0107】

(6) 総合判定

上記評価項目(1)~(5)における評価ランクを数値化し、合計値を以下の基準により判定した。

なお、評価項目(1)、(2)、(5)については、A=10、B=9、C=8、D=7、E=6、F=5、G=4、H=3、I=2、とした。

また評価項目(3)、(4)については、A=5、B=4、C=3、D=2、E=1とした。

総合判定の合計値が22点以上のものを本発明の効果が得られていると判断した。

結果を表8に示す。

【0108】

10

20

30

40

50

【表 7 - 1】

表 7 - 1

	評価V HHブルー色相(a* b*)						評価W HHシアン HT面内均一性	
	H/H耐久後		10枚出力直後		彩度の差		画像 濃度差	評価
	a*	b*	a*	b*	ΔC	評価		
実施例 1	11.02	-35.43	10.95	-35.17	0.27	A	0.013	A
実施例 2	11.05	-35.21	10.91	-34.94	0.30	A	0.016	A
実施例 3	11.11	-35.30	10.92	-34.99	0.36	A	0.018	A
実施例 4	11.01	-35.43	10.89	-35.02	0.43	A	0.022	B
実施例 5	11.02	-35.43	10.89	-35.06	0.39	A	0.019	A
実施例 6	11.06	-35.43	10.87	-35.06	0.42	A	0.019	A
実施例 7	11.02	-35.43	10.81	-35.04	0.44	A	0.031	C
実施例 8	11.05	-35.36	10.75	-35.01	0.46	A	0.026	B
実施例 9	11.02	-35.43	10.55	-34.39	1.14	C	0.019	A
実施例 10	11.01	-35.33	10.65	-34.69	0.73	B	0.033	C
実施例 11	11.02	-35.41	10.42	-33.86	1.66	D	0.027	B
実施例 12	11.02	-35.44	10.86	-34.56	0.89	B	0.041	D
実施例 13	11.05	-35.38	10.42	-34.36	1.20	C	0.038	C
実施例 14	11.02	-35.39	10.55	-34.76	0.79	B	0.042	D
実施例 15	10.98	-35.37	10.65	-34.56	0.87	B	0.039	C
実施例 16	11.01	-35.38	10.61	-34.56	0.91	B	0.043	D
実施例 17	10.77	-35.41	10.56	-34.46	0.97	B	0.038	C
実施例 18	11.02	-35.37	10.63	-34.51	0.94	B	0.044	D
実施例 19	10.98	-35.39	10.40	-34.06	1.45	C	0.051	E
実施例 20	10.97	-35.37	10.62	-34.48	0.96	B	0.047	D
実施例 21	10.99	-35.36	9.85	-33.64	2.06	E	0.039	C
実施例 22	10.98	-35.38	9.91	-33.81	1.90	D	0.045	D
実施例 23	10.99	-35.35	9.85	-33.78	1.94	D	0.054	E
実施例 24	11.01	-35.36	10.01	-33.77	1.88	D	0.049	D
実施例 25	10.98	-35.34	9.95	-33.69	1.95	D	0.051	E
実施例 26	10.97	-35.34	9.73	-33.52	2.20	E	0.053	E
比較例 1	10.96	-35.35	9.75	-32.96	2.68	F	0.061	F
比較例 2	10.98	-35.34	9.81	-32.91	2.70	F	0.092	H
比較例 3	10.96	-35.35	9.73	-32.75	2.88	F	0.058	E
比較例 4	10.98	-35.33	9.63	-32.69	2.97	F	0.074	G
比較例 5	10.97	-35.30	9.41	-32.09	3.57	G	0.068	F

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

【表 7 - 2】

表 7 - 2

	評価X ブルー色相 (a* b*)						評価W NLシアン HT面内均一性		環境差	
	N/L耐久後		10枚出力直後		彩度の差		画像 濃度差	評価	Vl - Vh (V)	評価
	a*	b*	a*	b*	ΔC	評価				
実施例1	11.22	-35.43	11.55	-35.57	0.36	A	0.015	A	135	A
実施例2	11.15	-35.40	11.51	-35.77	0.52	A	0.013	A	140	A
実施例3	11.13	-35.41	11.62	-36.37	1.08	B	0.013	A	145	A
実施例4	11.10	-35.45	10.54	-35.92	0.73	A	0.014	A	145	A
実施例5	11.12	-35.42	10.78	-34.76	0.74	A	0.015	A	150	B
実施例6	11.18	-35.40	10.67	-34.06	1.43	B	0.016	A	150	B
実施例7	11.19	-35.41	11.05	-34.74	0.68	A	0.017	A	155	B
実施例8	11.31	-35.47	10.75	-34.88	0.81	A	0.017	A	170	C
実施例9	11.10	-35.38	11.09	-34.09	1.29	B	0.018	A	155	B
実施例10	11.12	-35.36	10.55	-34.69	0.88	A	0.023	B	155	B
実施例11	11.13	-35.37	10.62	-34.46	1.04	B	0.019	A	160	B
実施例12	11.12	-35.31	10.95	-34.56	0.77	A	0.026	B	165	B
実施例13	11.10	-35.35	10.92	-34.56	0.81	A	0.027	B	160	B
実施例14	11.12	-35.34	10.89	-34.56	0.81	A	0.033	B	165	B
実施例15	11.13	-35.35	10.98	-34.21	1.15	B	0.034	B	190	D
実施例16	11.15	-35.33	10.88	-34.21	1.15	B	0.045	C	165	B
実施例17	11.11	-35.41	10.75	-34.01	1.45	B	0.029	B	200	D
実施例18	11.10	-35.34	10.85	-34.19	1.18	B	0.029	B	195	D
実施例19	11.10	-35.31	10.78	-33.88	1.47	B	0.044	C	165	B
実施例20	11.15	-35.33	10.63	-33.46	1.94	B	0.033	B	210	E
実施例21	11.10	-35.32	10.52	-33.38	2.02	C	0.035	B	185	C
実施例22	11.10	-35.33	10.61	-33.46	1.93	B	0.045	C	200	D
実施例23	11.16	-35.33	10.54	-33.26	2.16	C	0.046	C	185	C
実施例24	11.11	-35.30	10.28	-33.18	2.28	C	0.037	B	235	F
実施例25	11.12	-35.31	10.05	-33.06	2.49	C	0.047	C	240	F
実施例26	11.19	-35.30	9.95	-33.12	2.51	C	0.039	B	250	G
比較例1	11.15	-35.30	9.25	-32.76	3.17	D	0.039	B	275	H
比較例2	11.04	-35.29	9.18	-33.01	2.94	C	0.061	D	245	F
比較例3	11.01	-35.28	9.10	-32.65	3.25	D	0.063	D	290	I
比較例4	11.03	-35.28	9.08	-33.07	2.95	C	0.067	D	285	H
比較例5	11.00	-35.29	9.02	-32.43	3.48	D	0.068	D	295	I

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表8

	総合評価					判定指数
	評価V	評価W	評価X	評価Y	評価Z	
実施例1	10	10	5	5	10	40
実施例2	10	10	5	5	10	40
実施例3	10	10	4	5	10	39
実施例4	10	9	5	5	10	39
実施例5	10	10	5	5	9	39
実施例6	10	10	4	5	9	38
実施例7	10	8	5	5	9	37
実施例8	10	9	5	5	8	37
実施例9	8	10	4	5	9	36
実施例10	9	8	5	4	9	35
実施例11	7	9	4	5	9	34
実施例12	9	7	5	4	9	34
実施例13	8	8	5	4	9	34
実施例14	9	7	5	4	9	34
実施例15	9	8	4	4	7	32
実施例16	9	7	4	3	9	32
実施例17	9	8	4	4	7	32
実施例18	9	7	4	4	7	31
実施例19	8	6	4	3	9	30
実施例20	9	7	4	4	6	30
実施例21	6	8	3	4	8	29
実施例22	7	7	4	3	7	28
実施例23	7	6	3	3	8	27
実施例24	7	7	3	4	5	26
実施例25	7	6	3	3	5	24
実施例26	6	6	3	4	4	23
比較例1	5	5	2	4	3	19
比較例2	5	3	3	2	5	18
比較例3	5	6	2	2	2	17
比較例4	5	4	3	2	3	17
比較例5	4	5	2	2	2	15

10

20

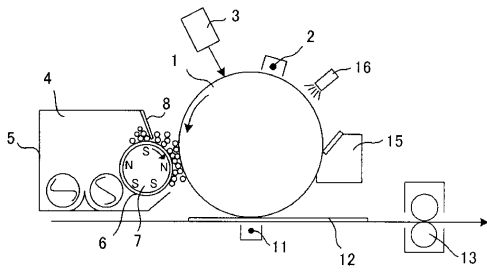
30

40

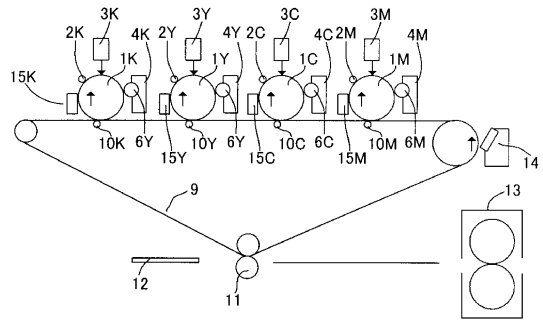
50

【図面】

【図 1】

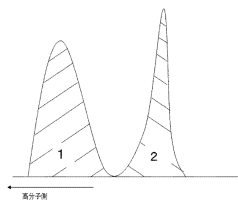


【図 2】

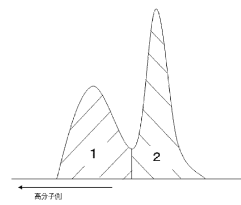


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

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 中山 千尋

- (56)参考文献 特開2017-122878(JP,A)
特開平6-3862(JP,A)
特開平4-83261(JP,A)
特開平10-161354(JP,A)
特開2008-233341(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 9/00-9/18