(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5355132号
(P5355132)
(45)発行日　平成25年11月27日(2013.11.27)　(24)登録日　平成25年9月6日(2013.9.6)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/113 (2006.01)　G03G 9/10 351

請求項の数 5 (全 37 頁)

(21)出願番号　特願2009-33878(P2009-33878)
(22)出願日　平成21年2月17日(2009.2.17)
(65)公開番号　特開2010-191060(P2010-191060A)
(43)公開日　平成22年9月2日(2010.9.2)
審査請求日　平成24年2月17日(2012.2.17)

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁性キャリア

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
磁性体を含有する磁性キャリアコアと該磁性キャリアコアの表面に存在する樹脂被覆層とを有する磁性キャリアであって、
該磁性キャリアは、
ｉ）８０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ８０）と、３６０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ３６０）が、式（１）を満足し、
$1.0\times10^{3}\leqq R80/R360\leqq1.0\times10^{5}$　・・・　式（１）
ｉｉ）該体積抵抗（Ｒ３６０）が、2.0×10^{6}Ω・ｃｍ以上5.0×10^{9}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする磁性キャリア。
【請求項２】
該磁性キャリアコアの５０００Ｖ／ｃｍ印加時の体積抵抗（ＲＣ）が、1.0×10^{5}Ω・ｃｍ以上1.0×10^{8}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の磁性キャリア。
【請求項３】
該樹脂被覆層は、該磁性キャリアコアと接する中間樹脂被覆層と、最表面被覆層とを有し、該中間樹脂被覆層を構成する中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）が1.0×10^{10}Ω・ｃｍ以上1.0×10^{16}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の磁性キャリア。

【請求項４】
該磁性キャリアコアの５０００Ｖ／ｃｍ印加時の体積抵抗（ＲＣ）（Ω・ｃｍ）と、該中間樹脂被覆層を構成する中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）とが式（２）を満たすことを特徴とする請求項３に記載の磁性キャリア。
$$1.0\times10^{2}\leqq RM1/RC\leqq1.0\times10^{6} \quad \cdots \quad 式（２）$$
【請求項５】
該中間樹脂被覆層の膜厚が、０．２μｍ以上１．０μｍ以下であることを特徴とする請求項３又は４に記載の磁性キャリア。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真法または、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磁性キャリアに関する。
【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磁性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畳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。
【０００３】
このような接触二成分現像方法に用いられる磁性キャリアとしては、フェライト、マグネタイト、磁性体分散型樹脂粒子の如き磁性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磁性キャリアを用いている。これは磁性キャリアに、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、磁性キャリアコアに用いる材料として、ある程度以上の体積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、体積抵抗を制御して用いられる。
【０００４】
一方、近年、電子写真法を用いた画像形成装置においては、パーソナルユース、オフィスユース、グラフィック市場や軽印刷市場等いずれの市場においても、装置の高速化、ウエイト時間の短縮に対応すること、更には、様々な動作環境においても、安定した画像を形成できるシステムが広く望まれている。具体的な動作環境は、高温高湿環境（以下、ＨＨ環境と記載）：３０℃／湿度８０％、常温低湿環境（以下、ＮＬ環境と記載）：２３．５／湿度５％である。また、ウエイト時間短縮については、ＨＨ環境にて１０万枚使用後、一週間程度、未使用の状態で放置された状態から装置を起動させた場合でも、ウエイト時間を延ばすことなく、良好な画像を出力することが求められている。その結果、磁性キャリアに求められる性能はより高度になり、磁性キャリアの性能向上が達成出来なければ、より優れた装置が成り立たなくなってきている。
【０００５】
これまでに、磁性キャリアの経時的な抵抗の変化を軽減し、磁性キャリアの帯電特性の劣化を抑えるために、２層からなる樹脂被覆層を被覆させた磁性キャリア（１層目：樹脂のみの層、２層目：導電剤を含有した樹脂層）の提案がなされている（特許文献１）。
【０００６】
この提案によれば、経時劣化により、磁性キャリア表面の樹脂部が剥がれても１層目が樹脂のみの層であるため、磁性キャリアの急激な低抵抗化が抑制されるとしているが、導電剤を含有する２層目が削れてしまうと、磁性キャリアの体積抵抗が高くなる。これにより、現像ニップ部では、トナーが磁性キャリア表面から飛翔し、消費されるときに、磁性キャリア表面に残留する電荷をスリーブに逃がすことができなくなる。この電荷が蓄積す

ると、次のトナーへの帯電を妨げてしまい、帯電量分布がブロード化し、非画像部へのトナー付着（以下、カブリと記載）が発生する原因となる。さらには、前述したようなＨＨ環境下での安定性については言及されていない。

【０００７】

また、特許文献１同様に磁性キャリアの経時的な抵抗の変化を軽減し、磁性キャリアの帯電特性の劣化を抑えるために、多層からなる樹脂被覆層を被覆させた磁性キャリア（１層目から表面層にかけて、コート樹脂の抵抗が低い樹脂層をコートしている）の提案がなされている（特許文献２）。

【０００８】

この提案も特許文献１と同様に、経時劣化により、磁性キャリア表面の樹脂部が剥がれても、磁性キャリアの急激な低抵抗化が抑制されるとしているが、ＨＨ環境で長期使用された後、その環境で放置された後の性能については言及されていない。

【０００９】

また、磁性キャリアコアを酸化処理し、さらにその処理層の上に、内層から外層へ抵抗が低下するように２層以上の抵抗値の異なる樹脂層をコートした磁性キャリアの提案がなされている（特許文献３）。

【００１０】

この提案では、低温低湿環境および高温高湿環境での、１万枚出力後の良好な特性を示しているものの、磁性キャリアコアが４乗以下と低抵抗のため、高温高湿環境で１０万枚出力後、一週間程度放置すると高品質な画像を維持することが困難であった。

【００１１】

また、トナーの摩擦帯電量を良好とするため、磁性キャリアの圧縮抵抗とブリッジ抵抗（磁界中で粒子を鎖状に連結した状態で抵抗を測定する）を規定した提案が成されている（特許文献４）。この提案によれば、トナーの摩擦帯電量を上げつつも現像性を良好とする抵抗領域を言及している。しかし、現像剤の圧縮抵抗、ブリッジ抵抗と現像プロセスには言及されておらず、また、前述したようなＨＨ環境下での安定性については言及されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】特開２００５－３４５６７６号公報
【特許文献２】特開２００５－３４５６７７号公報
【特許文献３】特開２００７－２７２１６５号公報
【特許文献４】特公平７－３１４２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した磁性キャリアを提供することにある。

【００１４】

すなわち、本発明の目的は、ＮＬ環境、ＨＨ環境にて、優れた現像性（画像濃度、白抜けが無い）が発揮出来る磁性キャリアを提案すること。白抜けとは、詳細は後述するが、ハーフトーン部と、ベタ部が交わる画像で、ハーフトーン部後端部のトナーが白く抜けてしまう現象である。また、耐久性に優れ、かつ、ＨＨ環境で連続使用後に長期放置されても、ウエイト時間を延ばすことなく、高画質を維持したままクイックスタートが可能である磁性キャリアを提案すること。さらには、連続使用後でも、現像時の磁性キャリアへの電荷注入を防止することで、キャリア付着がなく、低い交番電界の印加でも高画像濃度を得る磁性キャリアを提案することである。キャリア付着とは、詳細は後述するが、現像バイアスが印可される際に、磁性キャリアが感光体上に飛翔し、付着する現象である。磁性キャリアが感光体に付着することで、トナーの転写工程で画像不良を発生する場合がある。

【課題を解決するための手段】
【００１５】
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、磁性体を含有する磁性キャリアコアと該磁性キャリアコアの表面に存在する樹脂被覆層とを有する磁性キャリアであって、
該磁性キャリアは、
ｉ）８０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ８０）と、３６０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ３６０）が、式（１）を満足し、

$$1.0\times10^{3}\leqq R80/R360\leqq1.0\times10^{5} \quad \cdots \quad \text{式（1）}$$

ｉｉ）該体積抵抗（Ｒ３６０）が、2.0×10^{6}Ω・ｃｍ以上5.0×10^{9}Ω・ｃｍ以下に制御することで、前記目的を達成することを見いだした。
【００１６】
さらに、本発明は、該磁性キャリアコアの５０００Ｖ／ｃｍ印加時の体積抵抗（ＲＣ）が、1.0×10^{5}Ω・ｃｍ以上1.0×10^{8}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする磁性キャリアに関する。
【００１７】
さらに、本発明は、該樹脂被覆層は、該磁性キャリアコアと接する中間樹脂被覆層と、最表面被覆層とを有し、該中間樹脂被覆層を構成する中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）が1.0×10^{10}Ω・ｃｍ以上1.0×10^{16}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする磁性キャリアに関する。
【００１８】
さらに、本発明は、該磁性キャリアコアの５０００Ｖ／ｃｍ印加時の体積抵抗（ＲＣ）（Ω・ｃｍ）と、該中間樹脂被覆層を構成する中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）とが式（２）を満たすことを特徴とする磁性キャリアに関する。

$$1.0\times10^{2}\leqq RM1/RC\leqq1.0\times10^{6} \quad \cdots \quad \text{式（2）}$$

【００１９】
さらに、本発明は、該中間樹脂被覆層の膜厚が、０．２以上１．０μｍ以下であることを特徴とする磁性キャリアに関する。
【００２０】
さらに、本発明は、これらを良好に達成する手段として、磁性キャリアの製造も合わせて記載する。本発明において流動層コーティング方法を適用した。スクリーン及び羽根により磁性キャリア粒子の凝集を解砕し、分散しながら、スプレーコーティングすることで、個々の磁性キャリアコア粒子に均一にコーティングが施されることが分かった。詳細は、後述する。
【発明の効果】
【００２１】
本発明の磁性キャリアを用いる二成分系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畳し、現像する二成分現像方式において、ＮＬ環境、ＨＨ環境にて、優れた現像性（画像濃度、白抜けが無い）が発揮出来る。また、耐久性に優れ、かつ、ＨＨ環境で連続使用後に長期放置されても、ウエイト時間を延ばすことなく高画質を維持したまま、クイックスタートが可能である。さらには、連続使用後でも、現像時の磁性キャリアへの電荷注入を防止することで、磁性キャリア付着がなく、低い交番電界の印加でも高画像濃度を得ることが可能である。
【図面の簡単な説明】
【００２２】
【図１】本発明の磁性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】本発明の磁性キャリア、本発明に用いられる磁性体、カーボンブラック等の体積抵抗を測定する装置の概略的断面図である。
【図５】本発明の磁性キャリアの圧縮体積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。
【発明を実施するための形態】
【００２３】
＜本発明の磁性キャリア＞
以下、本発明を詳細に説明する。
【００２４】
図５に、本発明の磁性キャリアについて、圧縮荷重と、圧縮抵抗値（Ｒ８０及び、Ｒ３６０）の規定範囲と電子写真特性の模式図を示した。
【００２５】
前述の通り、本発明の磁性キャリアは、磁性体を含有する磁性キャリアコアと該磁性キャリアコアの表面に樹脂被覆層とを有する磁性キャリアであって、
ｉ）８０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ８０）と３６０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ３６０）が、式（１）を満足し、
$1.0\times10^{3}\leqq R80/R360\leqq1.0\times10^{5}$ ・・・ 式（１）
ｉｉ）３６０ｋＰａの圧縮下、直流電圧１０Ｖ印加時における体積抵抗（Ｒ３６０）が、2.0×10^{6}Ω・ｃｍ以上5.0×10^{9}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする。
【００２６】
本発明は、磁性キャリアを上記の範囲に制御することで、トナーを現像する二成分現像方式において、トナーの帯電量が比較的高く、静電的な付着力の強い、ＮＬ環境で、優れた現像性（高い画像濃度と白抜けが無い）を発揮できる。と同時に、ＨＨ環境において、１０万枚使用しても、画像劣化が無く、また、連続使用後に１週間長期放置されても、ウエイト時間を延ばすことなく高画質を維持したまま、クイックスタートが可能である。さらには、現像時の磁性キャリアへの電荷注入を防止でき、キャリア付着がなく、高画像濃度を得ることができる。
【００２７】
より好ましい範囲は、$1.0\times10^{3}\leqq R80/R360\leqq1.0\times10^{4}$且つ、$2.0\times10^{6}$Ω・ｃｍ$\leqq R360\leqq5.0\times10^{8}$Ω・ｃｍである。
【００２８】
従来、ＮＬ環境下での高い現像性を達成するため、磁性キャリアの樹脂被覆層中に導電性物質を含有させ、その結果、磁性キャリアの体積抵抗を低く（1.0×10^{7}から1.0×10^{9}Ω・ｃｍ）していた。この場合、ＮＬ環境の現像性はあるレベルで維持できるが、ＨＨ環境下で高い画像比率（画像比率３０％）で１０万枚使用し、長期放置を行った場合、かぶりレベルが悪化することがあった。これは、以下のようなメカニズムによると考えられる。
【００２９】
従来から使用されている、磁性キャリアの体積抵抗が1.0×10^{7}から1.0×10^{8}Ω・ｃｍである場合、磁性キャリア被覆層に導電性物質を含有することで、コアと被覆層表面とをつなぐ導通経路ができる。また、ＨＨ環境下では、トナー、磁性キャリアの表面に水分が十分に存在する。ＨＨ環境で、高い画像濃度で耐久された現像剤中のトナー表面に存在する電荷は、一週間ＨＨ環境に放置される間に、磁性キャリア表面から、現像剤担持体（以下スリーブと記す）を通じて、リークしてしまいトナーの帯電量は低下する。その結果、かぶりレベルが悪化すると考えられる。
【００３０】
これを回避するために、磁性キャリア被覆層に導電性物質を含有させず、高抵抗の被覆層を施すことで、コアと被覆層表面との導通経路をなくし、上記の電子のリークを防ぐ提

案もなされているが、この磁性キャリアを使用した場合には、高抵抗の被覆層が厚いため、ＮＬ環境での現像性が十分でなく。１０万枚長期耐久を行うと、画像濃度低下や、カブリなどの画像不良が発生することがあった。これは、以下のメカニズムによると考えられる。

【００３１】

トナーが磁性キャリア表面から飛翔し、消費されるときに、磁性キャリア表面にトナーとは反対の極性の電荷が発生する。これをカウンターチャージと呼ぶ。カウンターチャージが磁性キャリアに蓄積すると、トナーと磁性キャリアの静電的付着量が増加すると考えられる。トナーと磁性キャリアの付着量が増加した現像剤からは、トナーが飛翔（現像）しにくくなる。よって、現像性が低下し、結果、画像濃度低下や、白抜け画像レベルの悪化が発生する。さらには、トナーが磁性キャリア表面から離れにくくなるため、補給されたトナーへの帯電付与能力も低下し、トナーの帯電量分布がブロードになり、かぶりが発生する原因ともなる。

【００３２】

次に、圧縮時の磁性キャリアの特徴とその作用効果についての関係を説明する。

【００３３】

高圧縮時の磁性キャリアの体積抵抗値、即ち（Ｒ３６０）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畳させる、即ち現像バイアスが印加される際にトナーを飛翔させる、磁性キャリアの現像特性と高い相関を示すと考えられる。また、低圧縮時の磁性キャリア体積抵抗値、即ち（Ｒ８０）は、ＨＨ環境で、１０万枚使用後の現像剤が放置された際のトナー表面の電荷のリーク特性に高い相関を示すと考えられる。

【００３４】

圧縮荷重３６０ｋＰａの環境は、現像器内で現像剤が機械的に圧縮され、さらに現像バイアスが印加される様な、現像剤に大きなシェアが掛けられる実際の状況により近い環境であると考えられる。即ち、圧縮荷重３６０ｋＰａでの磁性キャリアの比抵抗値（Ｒ３６０）は、ＮＬ環境下の現像特性と高い相関を示すと考えられる。

【００３５】

これは、ＮＬ環境でのトナーの帯電量とも関係する。ＮＬ環境下では、常温低湿であるため、絶対水分量が低く、放電する電荷が少ないため、二成分現像剤中のトナーの帯電量は他の環境よりも、高い状態にある。その環境下で、充分な画像濃度が得るために、現像剤には、最も高い現像バイアスが印加されている。高い現像バイアスの印加によって、現像部の磁力密度が高くなり、現像部に存在する現像剤へのシェアは高くなっていると考えられる。

【００３６】

本検討の磁性キャリアは、$2.0\times10^{6}\Omega\cdot cm \leqq R360 \leqq 5.0\times10^{9}\Omega\cdot cm$と、実際の現像条件下での磁性キャリア体積抵抗値が低いため、カウンターチャージを好適に除去することができ、ＮＬ環境での現像特性に優れている。

【００３７】

また、（Ｒ３６０）の値が$5.0\times10^{9}\Omega\cdot cm$を上まわる場合には、特にトナーの帯電量が高い現像剤の場合、カウンターチャージが磁性キャリアに蓄積しやすくなり、ＮＬ環境で耐久した場合に、現像性を良好に維持できなくなり、画像濃度の低下やカブリなどの画像不良が発生する場合がある。また、（Ｒ３６０）の値が$2.0\times10^{6}\Omega\cdot cm$を下まわる場合には、磁性キャリアの抵抗値が低すぎて、感光体の潜像を乱してしまい、高画質を得られない場合がある。

【００３８】

次に、圧縮荷重８０ｋＰａの環境は、現像器内で現像剤がスリーブ上、現像器の容器内で、圧縮や現像バイアスが印加されていない、即ち現像剤にシェアが掛かっていない状態に近い環境であると考えられる。よって、圧縮荷重８０ｋＰａでの磁性キャリアの体積抵抗値（Ｒ８０）は、ＨＨ環境下で１０万枚使用後、一週間放置された後の現像特性と高い相関を示すと考えられる。

【００３９】
本検討の磁性キャリアは、（Ｒ８０）の値が、（Ｒ３６０）に比べて高いため、ＨＨ環境において、磁性キャリア表面、さらにはスリーブを通じたトナーに帯電した電子のリークが発生しにくく、トナーの帯電量変化が少ない。そのため、長期にわたりＨＨ環境に放置しても、帯電量が維持され、結果、ウエイト時間を延ばすことなく高画質を維持したまま、クイックスタートが可能となる。これは、ＨＨ環境に放置され、帯電量が低下する場合、カブリなどの画像不良が発生してしまう。これを回避するために、現像器内の二成分現像剤を保持しているスリーブを空回転させ、帯電量を元のレベルまで上昇させる時間必要となり、結果、クイックスタートが困難となってしまう。
【００４０】
また、Ｒ８０／Ｒ３６０が１．０×10^3を下回る場合には、ＮＬ環境での現像特性とＨＨ環境での１０万枚使用後、一週間放置した際の画像レベル維持の両立を達成することが困難となる場合がある。例えば、（Ｒ８０）が４．０×10^7Ω・ｃｍ、（Ｒ３６０）が２．０×10^7Ω・ｃｍであると、ＮＬ環境での現像性は良好な結果を示すが、ＨＨ環境での耐久後、長期放置した際の画像レベルの維持が困難となる場合がある。
【００４１】
本発明の圧縮時の磁性キャリア体積抵抗率の測定方法を説明する。
【００４２】
本発明の磁性キャリアを、２３℃、５０％ＲＨ下で圧縮時の体積抵抗を測定した。測定には、高抵抗率測定器ハイレスタ（三菱油化製）と三菱化学（株）社製粉体抵抗測定冶具（ＭＣＰ－ＰＤ４１）を用いた。測定条件として、磁性キャリア５ｇを用い、８０ｋＰａ及び３６０ｋＰａの圧縮下、直流電圧を１０Ｖ印加して測定し、磁性キャリアの体積抵抗（Ω・ｃｍ）を求めた。
【００４３】
二成分系現像剤から、本発明の磁性キャリアを取り出す方法としては、以下の方法が挙げられる。二成分系現像剤を10ｇ準備し、ビーカーにイオン交換水１００ｍｌと、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０．２ｍｌ加えた後、二成分系現像剤を加える。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」（ヴェルヴォクリーア社製）を用いて２分間分散処理を行う。ビーカーの外側に磁石をつけて、キャリアから洗い落とされたトナー成分を捨てる。さらに、イオン交換水１００ｍｌを加え超音波戦場器分散器に３０秒分散処理を行う。このイオン交換水の処理をさらに４回行った後、５０度に設定された高温槽に２４時間放置し、乾燥させる。
【００４４】
なお、本発明における磁性キャリアの体積抵抗率１．０×10^3≦Ｒ８０／Ｒ３６０≦１．０×10^5、２．０×10^6（Ω・ｃｍ）≦Ｒ３６０≦５．０×10^9Ω・ｃｍを達成するために、磁性キャリアの製造工程において、より均一な膜を形成できるコーティング工程と、多段階のコーティング工程と、磁性キャリア同士の凝集や合一を防止するコーティング工程を用いることがより好ましい。
【００４５】
より均一なコーティングは、例えば、該磁性キャリアコア粒子および／または磁性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砕力により解砕し、分散する工程後に該スクリーンを通過した磁性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。
【００４６】
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溶液の濃度を３質量％から１０質量％程度に調整することにより均一なコーティングを達成することもできる。これにより、磁性キャリア表面に付着したコート溶液の液滴状態が制御され、均一な膜を形成するとともに磁性キャリア同士の凝集や合一も軽減できる。
【００４７】

さらに、コーティングを多段階で行う場合、コートの成分を変更する前に、溶剤を吹き付ける処理（トリートメント処理）を行うことで、さらに表面に凹凸の無い均一なコーティングを施すことが可能である。これは、層と層とがより均一に密着する（層と層との間に間隙がほとんど無い）ためであると推察される。

【００４８】

さらに、該コーティング工程において、スプレー圧（コートワニスを吹き付ける圧力）を０．３３以上０．８３Ｎｌ（ノルマルリットル）$Ｓ^{-1}$以下にすることが、磁性キャリアコアを均一にコーティングするうえでより好ましい。より好ましくは、０．５０以上０．８３Ｎｌ（ノルマルリットル）$Ｓ^{-1}$以下である。

【００４９】

さらに、スプレーノズルはシュリックタイプを用いることで、ノズルの圧を高めに（～５０Ｎｌ）設定することができ、スプレー液突出部分に、磁性キャリアが付着しにくいので、より安定したコーティングを施すことが可能になる。

【００５０】

均一なコーティング工程により、コーティングされた磁性キャリアの凝集物がほとんど存在しないことから、これまで以上に、キャリア付着が発生しなくなった。

【００５１】

本発明の圧縮抵抗の範囲を示す磁性キャリアは、より均一なコーティング層を多層に形成することにより得ることが可能である。コア表面に接する１層目には、導電性粒子を含有させない、または、少量含有させた、比較的体積抵抗の高い樹脂層を形成し、最表層には１層目よりも膜の抵抗の低い被覆層を形成させることで、所望の抵抗を示す磁性キャリアを得ることができる。

【００５２】

また、磁性キャリア最表面に形成されるコーティング層中に絶縁性の微粒子が含有されていることがより好ましい。これは、磁性キャリア粒子表面の絶縁性微粒子がトナーと点接触することでトナーと磁性キャリア間での高摩擦帯電量が得られ易くなるためである。

【００５３】

一方で、従来より提案されている、コーティング工程時にスクリーンがコート装置内部に配設されていない流動床型のコーティング装置を用いた場合、コート中に磁性キャリア同士の凝集が発生しやすくなり、好適な均一コーティングを達成しにくくなる場合がある。

【００５４】

好適な均一コーティングができないと、磁性キャリアコアが露出してしまうこと等により、本検討の圧縮抵抗の範囲を外れてしまう場合がある。

【００５５】

本発明で、好適に使用されるコーティング装置の例を図１に示した。該コーティング装置は、装置内部に図２に示した羽根３を有し、図３に示したスクリーン２が内部に配設された処理容器１を有する装置であって、該スクリーンの内部に沿って下降する該磁性キャリアコア粒子および／または磁性キャリア粒子の凝集を該スクリーンを通過する際に生じる機械的な解砕力により解砕し、分散するコーティング工程を有する。

【００５６】

図２に示した羽根３及び、図３に示したスクリーン２を有するコーティング装置を用いた方が、より均一なコーティングを行う上で、より好ましい。

【００５７】

＜本発明で用いる磁性キャリアコア＞

本発明に用いる磁性キャリアコアについて説明する。

【００５８】

本発明に用いられる磁性キャリアコアは、５０００Ｖ／ｃｍ印加時の体積抵抗（ＲＣ）が、１．０×１０^{5}Ω・ｃｍ以上１．０×１０^{8}Ω・ｃｍ以下であることを特徴とする。

【００５９】

本発明では、該磁性キャリアコアを上記範囲にすることで、トナーを現像する二成分現像方式において、トナーの帯電量が比較的高く、静電的な付着力の強いＮＬ環境で、現像条件を低く抑えた条件で、優れた現像性（高い画像濃度と耐久安定性）を発揮できる事を見いだした。具体的には、従来、ＮＬ環境にて所望の画像濃度を得るために、現像バイアス条件が交流１．８ｋＶｐｐ必要だったものが、１．５ｋＶｐｐ以下に軽減することが可能になった。これにより、現像剤への負担が減少することとなり、トナーの劣化や、感光体へのキャリア付着の軽減を達成できる。

【００６０】

該磁性キャリアコアのより好ましい体積抵抗の範囲は、１．０×１０^{6}Ω・ｃｍ以上１．０×１０^{8}Ω・ｃｍ以下である。これにより、ＮＬ環境で、長期耐久を行った際にも、安定した現像特性を示すことが分かった。

【００６１】

＜磁性キャリアコアの体積抵抗の測定＞

本発明に用いられる磁性キャリアコアの体積抵抗は、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に磁性キャリア２３を充填し、充填された磁性キャリアに接するように下部電極２１および上部電極２２を配し、これらの電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって磁性キャリアの体積抵抗を求める。

【００６２】

体積抵抗の測定条件は、充填された磁性キャリアと電極との接触面積Ｓを約２．３ｃｍ^{2}、充填された磁性キャリアの試料厚みｄを約０．８ｍｍ、上部電極２２の荷重を１８０ｇとする。

【００６３】

なお、非磁性無機化合物、磁性体および導電性粒子の体積抵抗の測定も同様に行うことができる。

【００６４】

該磁性キャリアコアの成分としては、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。中でも磁性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磁性キャリアコアを使用すると、コートする際の流動層の形成には好適である。さらに、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より好ましい。

【００６５】

具体的には、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、所望の磁性キャリア粒径まで粉砕し、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。

【００６６】

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磁性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。

【００６７】

また、重合法により作製する場合、磁性体の個数平均粒径は０．１０乃至０．４０μｍであることが磁性キャリアコアを調整する際に、粒度分布をシャープにする上で好ましい。

【００６８】

０．１０μｍ未満、または０．４０μｍより大きな粒子を用いた場合、粒度分布が広くなったり、磁性キャリアコアの形状が不均一になる場合がある。

【００６９】

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、磁性キャリアコアの形状安定性及

び強度の点で好ましい。磁性キャリアの真比重及び磁性キャリアコアの体積抵抗を制御するためには、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、磁性キャリアに対して７０質量％以上９５質量％以下添加することが好ましい。

【００７０】

なお、本発明の磁性キャリアコアの体積抵抗値については、含有させる磁性体の体積抵抗（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制御すること、及び磁性体の疎水化処理量を増減することで体積抵抗を調整できる）、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制御することで体積抵抗を調整できる。

【００７１】

本発明の磁性キャリアの製造方法に用いる上記磁性キャリアコア粒子は、個数基準の円相当径５０％値が１５乃至７０μｍであることが好ましい。これにより、磁性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る。なお、上記個数基準の円相当径５０％値については、磁性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磁性キャリアと同様である。磁性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、その造粒条件を制御することで可能となる。

【００７２】

本発明の磁性キャリアは、真比重が２．５乃至４．２ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、３．０乃至３．８ｇ／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、磁性キャリアコアは、見かけ密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上２．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上２．０ｇ／ｃｍ^{3}以下となるものが、良好な流動層を形成し、磁性キャリアコアの分散を良好にするために好ましい。

【００７３】

また、この範囲の真比重を有する磁性キャリアを含む二成分系現像剤は、撹拌し混合されてもトナーへかかる負荷が少なく、磁性キャリアへのトナースペントが抑制される。

【００７４】

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磁性キャリアにとって好ましい。なお、磁性キャリアコアの見かけ密度は、磁性キャリアコア製造時の造粒条件により、形状、粒度分布を制御することで、所望の見かけ密度の磁性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、一定容積の容器に磁性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。磁性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。

【００７５】

＜本発明磁性キャリアの中間樹脂被覆層＞

本発明は、該樹脂被覆層は、該磁性キャリアコアと接する中間樹脂被覆層をさらに有し、該中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）が１．０×１０^{10}Ω・ｃｍ以上１．０×１０^{16}Ω・ｃｍ以下である事が好ましい。

【００７６】

本発明では、該中間樹脂被覆層を上記範囲にすることで、ＮＬ環境での優れた現像性（充分な画像濃度）及び耐久安定性と、ＨＨ環境で１０万枚使用後に一週間放置されても、ウエイト時間を延ばすことなく高画質を維持したまま、クイックスタートが可能になる。さらに、ＨＨ環境で耐久性が特に厳しかったＢｋトナーでも１０万枚使用後に、一週間放置後されても、カブリのレベルが、これまで以上に良好であった。

【００７７】

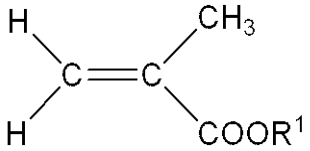
より好ましい範囲は、該中間樹脂の体積抵抗（ＲＭ１）が１．０×１０^{10}Ω・ｃｍ以上１．０×１０^{14}Ω・ｃｍ以下である。

【００７８】
本発明は、上記抵抗の範囲を示す中間樹脂被覆層が、磁性キャリアコアと抵抗の低い最表面の被覆層との間に少なくとも存在することで、該圧縮時の体積抵抗（Ｒ８０／Ｒ３６０）値をより好適に達成したと考えられる。さらに、該スクリーンがコート装置内部に配設されたコート装置を用いることで、磁性キャリアコアと中間樹脂被覆層、中間樹脂被覆層と最表面被覆層との密着状態が緻密に形成され、より好適に、上記圧縮抵抗の範囲を達成できるものである。
【００７９】
該中間樹脂被覆層の体積抵抗を測定する方法は以下の通りである。
【００８０】
磁性キャリアにコートする樹脂、導電性粒子、溶剤（本件では、トルエンを使用した）、を用いて２０質量％のワニスを調製し、アルミ箔上にバーコーター（＃６０）を用いてコート膜を作製した。次いで１００℃１時間乾燥処理を行った。２３℃、５０％ＲＨ下で５時間放置後、ローレスター４深針プローブを用いて膜（中間樹脂被覆層）の体積抵抗を測定した。該ワニスの調製には、粒径１ｍｍのガラスビーズを分散助剤として用い、９００ｍｌのガラス瓶中に投入し、ペイントシェーカー（東洋精機製）を用いて、２時間振とうさせた後、フィルターを用いて、ガラスビーズを除去した。
【００８１】
本発明に用いる被覆用の樹脂組成物は、導電性微粒子を含んでいることが好ましい。磁性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、体積抵抗が１．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上１．０×１０^{2}Ω・ｃｍ以下であることがより好ましい。
【００８２】
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なく、磁性キャリアの体積抵抗を制御することができる。
【００８３】
該中間樹脂被覆層に用いられる導電性微粒子の量は、コートに用いられる樹脂１００質量部に対して、１乃至２０質量部であることが好ましい。より好ましくは１乃至１０質量部である。
【００８４】
本発明に用いる該磁性キャリアの最表面にコートされる樹脂組成物は、用いられる樹脂１００質量部に対して、２乃至８０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体積抵抗を本件の所望の範囲に制御することができる。
【００８５】
磁性キャリアコアの樹脂被覆層の形成に用いられる熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン－アクリル酸共重合体、アクリル樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂。より好適に用いることの出来る樹脂としては、Ｔｇが７０℃以上のものが、トナースペントを良好に防止できるために好ましい。さらに、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

。

【００８６】

【化１】

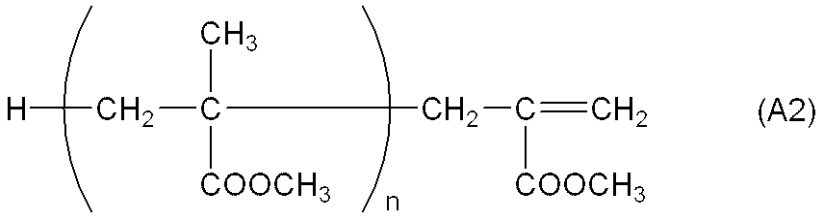


(A1)

（式中、R^1は炭素数４以上２５以下の炭化水素基を示す）

【００８７】

【化２】



(A2)

（式中、ｎは繰り返し回数を示し、正の整数を示す）

【００８８】

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、スプレーコートしたときにより均一に磁性キャリアコアを被覆し得、磁性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、高湿下での摩擦帯電性を良好にするために、式（Ａ１）で示されるモノマーと、式（Ａ２）で示されるモノマーと、メタクリル酸メチルモノマーとを重合した共重合体であることが好ましい。それぞれの比率は、（Ａ２）の繰り返し回数ｎが５０である場合、モノマー質量比で（Ａ１）：（Ａ２）は、９５乃至６０：５乃至４０の範囲であることが好ましい。また、（Ａ２）の繰り返し回数ｎが５０である場合、（Ａ１）：（Ａ２）：メタクリル酸メチルは、９５乃至３０：３乃至３０：２乃至４０であることが好ましい。

【００８９】

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。γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－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、γ－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、γ－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）。

【００９０】

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

【００９１】

また、熱可塑性樹脂と熱硬化系樹脂を交互にコーティングすることもできる。さらにはそのコーティングする順序も任意に選択できる。

【００９２】

また、樹脂被覆層を形成している樹脂の重量平均分子量Ｍｗ（ＴＨＦ可溶分）は、１５，０００乃至３００，０００であることが、磁性キャリアコアとの密着性、コートする際に均一にコア表面を被覆することができるため好ましい。

【００９３】

また、被覆用の樹脂組成物は微粒子を含有していることが好ましい。磁性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。

【００９４】

本発明に用いる樹脂組成物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が、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微粒子及び無機微粒子が好ましい。架橋樹脂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、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、トナーへの帯電付与の促進、チャージアップの低減、及びトナーとの離型性の向上の点で好ましい。更に該微粒子は、メラミン樹脂であることが、トナーへの帯電付与性を高めるうえで、より好ましい。メラミン樹脂の平均粒径は、０．１以上０．５μｍがコーティングを均一に行ううえで好ましい。

【００９５】

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体積抵抗を下げすぎず、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。

【００９６】

＜本発明磁性キャリアの磁性キャリアコアと中間樹脂被覆層の抵抗の関係＞

本発明は、該磁性キャリアコアの体積抵抗（ＲＣ）（Ω・ｃｍ）と、該中間樹脂の抵抗ＲＭ１が以下の関係にある事をが好ましい。

$$1.0\times10^{2} \leqq RM1/RC \leqq 1.0\times10^{6}$$

【００９７】

本発明では、該磁性キャリアを上記範囲にすることで、ＮＬ環境での優れた現像性を達成出来た。具体的には、充分な画像濃度に加え、１０万枚の耐久後でも、白抜けが発生しなかった。さらに、ＨＨ環境で連続使用後に一週間放置されても、ウエイト時間を延ばすことなくカブリをさらに高いレベルで押さえることが出来た。さらには、１０万枚使用後でも、ＮＬ環境、ＨＨ環境において、現像時の磁性キャリアへの電荷注入を防止することで、キャリア付着が発生しなかった。

【００９８】

より好ましい範囲は、$1.0\times10^{3} \leqq RM1/RC \leqq 1.0\times10^{6}$である。

【００９９】

磁性キャリアコアと中間樹脂被覆層の抵抗の比が上記範囲であることで、ＮＬ環境で、トナー現像時に発生するカウンターチャージを瞬時に除去できると同時に、ＨＨ環境では

、１週間現像剤が放置されても、トナー表面の電荷をリークさせることなく、現像剤中のトナーの帯電量を維持することができたと考えられる。

【０１００】

＜中間樹脂被覆層の膜厚＞

本発明は、該中間樹脂被覆層の膜厚が、０．２μｍ以上１．０μｍ以下であることが好ましい。

【０１０１】

本発明では、該磁性キャリアを上記範囲にすることで、ＮＬ環境、ＨＨ環境においても、耐久性がより優れた結果となった。具体的には、ＮＬ環境、ＨＨ環境において、１０万枚の耐久後でも、充分な画像濃度に加え、カブリが発生しなかった。さらに、ＨＨ環境で使用後に一週間放置されても、ウエイト時間を延ばすことなく高画質を維持したまま、クイックスタートが可能になった。

【０１０２】

より好ましい範囲は、０．２μｍ以上０．８μｍ以下である。

【０１０３】

中間樹脂被覆層の膜厚を上記範囲に制御することで、磁性キャリアの表面を比較的薄く均一に被覆することができる。これにより磁性キャリア表面状態が、樹脂のコートムラによる凹凸が無く、より平滑であるため、トナー中の外添剤の蓄積や、２．０μｍ以下トナー微粒子の磁性キャリア表面への付着が抑えられたと考えられる。

【０１０４】

該中間樹脂被覆層の膜厚の測定方法は、トナーの断面を観察するのと同様の方法で、磁性キャリアの断面を透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）（各５０，０００倍）で観察し、被覆層の厚みを計測した。本発明の磁性キャリアでは、中間樹脂被覆層と最表面樹脂被覆層に含有される導電性微粒子の量が異なるため、該測定方法でも容易に中間樹脂被覆層を断定することができる。

【０１０５】

＜本発明のコーティング装置＞

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、磁性キャリア粒子の凝集を機械的な解砕力によって分散するための解砕機構とを備える。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、処理容器内の磁性キャリア粒子が、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磁性キャリア粒子の凝集が該解砕機構によって分散される構成を有している。

【０１０６】

本発明では、このような機械的な解砕力によって磁性キャリア粒子の凝集を分散するための解砕機構として、回転羽根の解砕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たものを用いている。

【０１０７】

また、本発明で用いる装置には、該解砕機構を通過した磁性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が配設されている。また、処理容器の内部で流動循環する磁性キャリアコア／磁性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、解砕機構を通過した磁性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。

【０１０８】

＜本発明に用いられるトナー＞

本発明の磁性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。

【０１０９】

本発明に用いられるトナーは、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である。「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。

【０１１０】

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。

【０１１１】

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。例えば、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－プロピレングリコール、１，３－プ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、ジプ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グリコール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等が例示できる。

【０１１２】

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。例えば、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等が例示できる。

【０１１３】

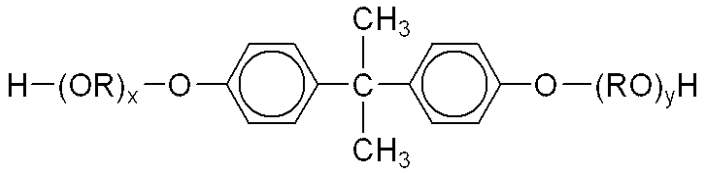
ポリエステルユニットを構成するカルボン酸成分としては、以下のものが挙げられる。例えば、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数６～１２のアルキル基で置換された琥珀酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物等が例示できる。

【０１１４】

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。

【０１１５】

【化３】
式（１）



〔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以上１０以下である。〕

【０１１６】
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０．１ｍｏｌ％以上１．９ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

【０１１７】
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。

【０１１８】
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。

【０１１９】
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。ビニル系重合体ユニットまたはビニル系重合体は、ビニル系モノマーを重合させることで得られる。

【０１２０】
本発明のトナーを用いる画像形成方法は、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。

【０１２１】
離型剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス、ベヘン酸ベヘニルの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

【０１２２】
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。トナーは示差走査熱量分析測定におけるトナーの吸熱曲線における温度３０℃以上２００℃

以下の範囲に一又は二以上の吸熱ピークがあり、該吸熱ピーク中の最大吸熱ピークの温度が５０℃以上１１０℃以下であると、低温定着性と耐久性が良好なトナーとなりうる。

【０１２３】

本発明に用いられる有彩色のトナー、及び透明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質量部以上１５質量部以下であることが好ましく、３質量部以上１０質量部以下であることがより好ましい。離型剤の含有量が１質量部以上１５質量部以下であると、良好な転写性がオイルレス定着時に離型性を発揮できる。

【０１２４】

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もよい。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。本発明におけ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。

【０１２５】

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質量部以上１０．０質量部以下であることが好ましく、０．２質量部以上５．０質量部以下であることがより好ましい。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質量部以上１０．０質量部以下の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帯電量の変化を小さくすることができる。

【０１２６】

本発明に用いられるトナーは着色剤を有している。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。

【０１２７】

染料としては、以下のものが挙げられる。例えば、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が挙げられる。

【０１２８】

顔料としては、以下のものが挙げられる。例えば、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、パーマネントレッド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、ビ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が挙げられる。

【０１２９】

また、本発明のトナーをフルカラー画像形成用現像剤として使用する場合は、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。例えば、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が挙げられる。

【０１３０】

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。例えば、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の如き塩基性染料が挙げられる。

【０１３１】

シアン用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２、３、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１６、１７；Ｃ．Ｉ．アシッドブルー６；Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４５又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を１～５個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【０１３２】

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、７、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、２３、６５、７３、７４、８３、９３、９７、１５５、１８０、Ｃ．Ｉ．バットイエロー１、３、２０が挙げられる。

【０１３３】

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。

【０１３４】

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。

【０１３５】

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、アルミナ、およびシリカのいずれかの無機微粒子を含むことが好ましい。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。様々な組み合わせの中でも、無機微粒子の一つとして、個数平均粒子径が８０ｎｍ以上３００ｎｍ未満である無機微粒子を添加することが好ましい。理由としては磁性キャリアとの付着力を低減でき、トナーが高い帯電を持っていても、効率良く現像できるためである。材質としては例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン等が挙げられる。シリカの場合、例えば、気相分解法、燃焼法、爆燃法など従来公知の技術を用いて製造されたいかなるシリカをも使用することができる。

【０１３６】

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。例えば、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンス

ルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネートが挙げられる。

【０１３７】

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。例えば、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトエリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ｏ－メチルフェニルトリメトキシシラン、ｐ－メチルフェニルトリメトキシシランが挙げられる。

【０１３８】

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。例えば、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸の如き長鎖脂肪酸が挙げられる。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。

【０１３９】

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。

【０１４０】

疎水化処理は、無機微粒子に対して１質量％以上３０質量％以下（より好ましくは３質量％以上１５質量％以下）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とが好ましい。

【０１４１】

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

【０１４２】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、２質量％以上１５質量％以下、好ましくは４質量％以上１３質量％以下にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が２質量％未満では画像濃度が低下しやすく、１５質量％を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

【０１４３】

以下に、本発明に関わる測定方法について述べる。

【０１４４】

＜磁性キャリアコアの体積抵抗＞

本発明の磁性キャリア及び本発明の磁性キャリアに用いられる磁性キャリアコアの体積抵抗は、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２．４ｃｍ^{2}の穴の開いた円筒状のＰＴＦＥ樹脂容器２５、下部電極（ステンレス製）２１、支持台座（ＰＴＦＥ樹脂製）２４、上部電極（ステンレス製）２２から構成される。支持台座２４上に円筒状のＰＴＦＥ樹脂容器２５を載せ、試料（例えば、磁性キャリア）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。

ｄ＝ｄ’（試料）－ｄ’（ブランク）

【０１４５】

電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって磁性キャリア及

び磁性キャリアコアの体積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。

【０１４６】

測定条件は、磁性成分と電極との接触面積Ｓ＝２．４ｃｍ^2、上部電極の荷重２４０ｇとする。

【０１４７】

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、体積抵抗を算出して、グラフにプロットする。

【０１４８】

体積抵抗、電界強度は、下記式にて求められる。

体積抵抗（Ω・ｃｍ）＝（印加電圧（Ｖ）／測定電流（Ａ））×Ｓ（ｃｍ^2）／ｄ（ｃｍ）

電界強度（Ｖ／ｃｍ）＝印加電圧（Ｖ）／ｄ（ｃｍ）

【０１４９】

磁性キャリアから磁性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。磁性キャリアを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」（ヴェルヴォクリーア社製）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、磁性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時間乾燥させて磁性キャリアコアを得た。

【０１５０】

＜磁性キャリアの真比重の測定方法＞

本発明の磁性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。

セル　　ＳＭセル（１０ｍＬ）

サンプル量　２．０ｇ

【０１５１】

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、微細孔を有する磁性キャリアコアに対して精度が高い。

【０１５２】

＜磁性キャリアコア、磁性キャリアの見かけ密度の測定方法＞

パウダーテスターＰＴ－Ｒ（ホソカワミクロン社製）で、見かけ密度を測定できる。測定方法においては、目開き５００μｍの篩を用いて、振幅を１ｍｍで振動させながら、内容積２００ｍｌの容器からこぼれるまで磁性キャリアコア／磁性キャリアを補給し、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磁性キャリアコア／磁性キャリア粒子質量から、見かけ密度（ｇ／ｃｍ^3）を計算する。

【０１５３】

＜磁性キャリアの５０％円相当径の測定方法＞

磁性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。

【０１５４】

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、試料吸引シリンジによって、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０．３７×０．３７μｍ）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。

【０１５５】

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。

Ｃ＝２×√（π×Ｓ）／Ｌ

【０１５６】

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。

【０１５７】

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。

【０１５８】

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」（ヴェルヴォクリーア社製）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。

【０１５９】

測定には、標準対物レンズ（１０倍）を搭載した該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測定モードで、トータルカウントモードにて３０００個の磁性キャリア粒子を計測する。

【０１６０】

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。

【０１６１】

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。

【０１６２】

＜導電性微粒子の一次粒径＞

測定範囲がサブミクロンから数百ミクロンの測定レンジを持つものであれば、乾式または湿式のレーザー回折式の粒度分布計を用いて測定され得る。レーザー回折式の粒度分布計の例には、レーザー回折式粒度分布測定器ＳＡＬＤ－３０００、ＳＡＬＤ－２２００、ＳＡＬＤ－３００Ｖ（島津製作所製）が含まれる。

【０１６３】

＜磁性キャリアコアに用いられる磁性体及び非磁性無機化合物の体積分布基準の５０％粒径（Ｄ５０）の測定方法＞

樹脂含浸磁性キャリアの磁性キャリアコアに用いられる磁性体の体積分布基準の５０％粒径（Ｄ５０）は、磁性キャリア粒子の測定に準じて測定され得る。

【０１６４】

一方、磁性体分散型樹脂磁性キャリアの磁性キャリアコアに含まれる磁性体の個数平均粒径は、以下の手順で測定される。

【０１６５】

ミクロトームにより切断された磁性キャリアの断面を、走査電子顕微鏡（５０，０００倍）で観察し、粒径が５ｎｍ以上の粒子をランダムに３００個以上抽出する。抽出された各粒子の長軸と短軸の長さをデジタイザにより測定する。測定された長軸と短軸の長さの平均値を粒径とし、３００個以上の粒子の粒径分布（カラム幅を５－１５，１５－２５，（単位：ｎｍ），・・・のように１０ｎｍ毎に区切ったカラムのヒストグラムを用いる）のピークになるカラムの中心値の粒径を個数平均粒径とする。

【０１６６】

磁性キャリアコアに用いられる非磁性無機化合物の個数平均粒径も上記と同様にして測定される。

【０１６７】

また、磁性体または非磁性無機化合物の個数平均粒径は、原材料の（樹脂に含まれていない状態の）磁性体または非磁性無機化合物を、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）（５０，０００倍）で観察し、上記の方法と同様にして求めることができる。

【０１６８】

＜トナーの重量平均粒径の測定方法＞

トナーの重量平均粒径（Ｄ４）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、１００μｍのアパ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）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター　Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３　Ｖｅｒｓｉｏｎ３．５１」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数２万５千チャンネルで行なう。

【０１６９】

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。

【０１７０】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

【０１７１】

前記専用ソフトの「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、Ｋｄ値は「標準粒子１０．０μｍ」（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１６００μＡに、ゲインを２に、電解液をＩＳＯＴＯＮ　ＩＩに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

【０１７２】

前記専用ソフトの「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、粒径ビンを２５６粒径ビンに、粒径範囲を２μｍから６０μｍまでに設定する。

【０１７３】

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撹拌を反時計回りで２４回転／秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパ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）をイオン交換水で約３質量倍に希釈した希釈液を約０．３ｍｌ加える。
（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　Ｄｉｓｐｅｎｓｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ　Ｔｅｔｏｒａ１５０」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に約３．３ｌのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノン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秒間超音波分散処理を継続する。尚、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）の電解質水溶液を滴下し、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なう。
（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ない、重量平均粒径（Ｄ４）を算出する。尚、前記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）である。

【０１７４】

＜本発明の磁性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＞

微粒子の粒径は、磁性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。

【０１７５】

＜本発明のトナー中に含有するワックスの最大吸熱ピーク温度の測定方法＞

ワックスおよびトナーの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Ｑ１０００」（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）を用いてＡＳＴＭ　Ｄ３４１８－８２に準じて測定する。

【０１７６】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

【０１７７】

具体的には、トナー約１０ｍｇを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲３０～２００℃の間で、昇温速度１０℃／ｍｉｎで測定を行う。尚、測定においては、一度２００℃まで昇温させ、続いて３０℃まで降温し、その後に再度昇温を行う。この２度目の昇温過程での温度３０～２００℃の範囲におけるＤＳＣ曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のトナーのＤＳＣ測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

【０１７８】

＜本発明のトナー中に含有する樹脂の分子量の測定方法＞

トナーのＴＨＦ可溶分の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Ｇ

ＰＣ）により、以下のようにして測定する。
【０１７９】
まず、室温で２４時間かけて、トナーをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が０．２μｍの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、ＴＨＦに可溶な成分の濃度が約０．８質量％となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。
装置：ＨＬＣ８１２０　ＧＰＣ（検出器：ＲＩ）（東ソー社製）
カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０１、８０２、８０３、８０４、８０５、８０６、８０７の７連（昭和電工社製）
溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）
流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ
オーブン温度：４０．０℃
試料注入量：０．１０ｍｌ
【０１８０】
試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「ＴＳＫスタンダード　ポリスチレン　Ｆ－８５０、Ｆ－４５０、Ｆ－２８８、Ｆ－１２８、Ｆ－８０、Ｆ－４０、Ｆ－２０、Ｆ－１０、Ｆ－４、Ｆ－２、Ｆ－１、Ａ－５０００、Ａ－２５００、Ａ－１０００、Ａ－５００」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。
【０１８１】
＜本発明のトナーに含有する酸化チタンなどの微粉末のＢＥＴ比表面積の測定方法＞
トナーのＢＥＴ比表面積の測定は、ＪＩＳ　Ｚ８８３０（２００１年）に準じて行なう。具体的な測定方法は、以下の通りである。
【０１８２】
測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置　ＴｒｉＳｔａｒ３０００（島津製作所社製）」を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「ＴｒｉＳｔａｒ３０００　Ｖｅｒｓｉｏｎ４．００」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、ＢＥＴ多点法により算出した値を本発明におけるＢＥＴ比表面積とする。
【実施例】
【０１８３】
以下、実施例を参照して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。
【０１８４】
［磁性キャリア１の製造］
マグネタイト微粒子（個数平均粒径２４０ｎｍ、磁化の強さ６５Ａｍ^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗３．３×１０^{5}Ω・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３．５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℃以上で高速混合撹拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。
【０１８５】
次に下記材料
・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３６質量％水溶液）　１６質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子　８６質量部
をフラスコに導入し、４０℃にしてよく混合した。その後、撹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質量部をフラスコに加えた。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

の撹拌翼の周速は１．８ｍ／秒とした。

【０１８６】

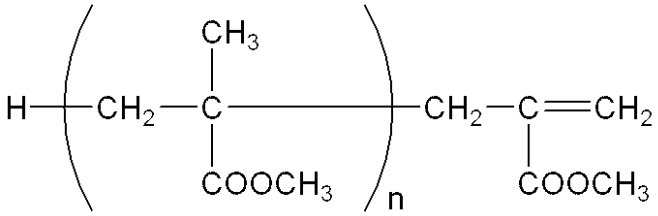
重合反応させた後、温度３０℃まで冷却して水を添加した。上澄み液を除去して得られた沈殿物を水洗し、さらに風乾した。得られた風乾物を、減圧下（５ｈＰａ以下）にて、温度６０℃で乾燥して、磁性体が分散された平均粒径３６μｍ、５０００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗１．０×１０^{7}Ω・ｃｍ、見かけ密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}の磁性キャリアコア（ａ）を得た。

【０１８７】

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ルをユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシルモノマー６５質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管、及びすり合わせ方式撹拌装置を有する四つ口フラスコに加えた。さらにトルエン９０質量部、メチルエチルケトン１１０質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル２．０質量部を加えた。得られた混合物を、窒素気流下７０℃で１０時間保持し、グラフト共重合体溶液（固形分３３質量％）を得た。この溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）による重量平均分子量は、６６，０００であった。また、Ｔｇは９０℃であった。

【０１８８】

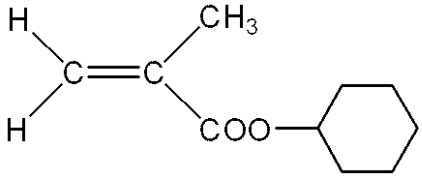
【化４】



(4)

【０１８９】

【化５】



(5)

【０１９０】

１）一層目のワニス調製

得られたグラフト共重合体溶液３００質量部に、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、体積抵抗が１．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ）５質量部、およびトルエン７００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）１－１を得た。主溶媒であるトルエンの沸点は、１１０℃である。

【０１９１】

２）二層目のワニス調製

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、体積抵抗が１．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ）１５質量部を用い、上記１）一層目のワニス調製と同様にして、コート溶液１－２を得た。

【０１９２】

３）一層目のコート処理

次いで、磁性キャリアコア（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０．０１３３ｍ^{3}Ｓ$^{-1}$とした窒素を導入し、給気温度を温度７０℃とした。回転ローター及び回転羽根の回転数を１６．６７Ｓ$^{-1}$とした。品温が、温度４５℃になった後、コート溶液１－１のスプレーを開始した

。
【０１９３】
スプレーノズルの口径は、直径１．２ｍｍであり、スプレー速度０．０８３３ｇＳ$^{-1}$、８０分間スプレーをした。８０分後の品温は、温度５８℃であった。スプレーコート終了後、トルエンを同じスプレー速度で、３分間スプレー処理を行った。
【０１９４】
４）二層目のコート処理
次いで、コート溶液１－２を用い、１００分間スプレーコートを、上記３）一層目のコート処理と同様にして、行った。
【０１９５】
その後、回転ローター及び回転羽根の回転数を１．０Ｓ$^{-1}$にして、品温が温度５０℃以下になるまで冷却し、（ヒーターを切ることで冷風が導入される）装置を止めて、樹脂被覆された磁性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、磁性キャリア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。
【０１９６】
得られた磁性キャリア１は、圧縮体積抵抗測定の結果、Ｒ８０／Ｒ３６０が１．０×１０^{4}Ω・ｃｍであり、Ｒ３６０が５．０×１０^{7}Ω・ｃｍであった。磁性キャリア１は非常に均一なコートを有していた。磁性キャリア１の真比重は、３．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。磁性キャリア１の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．９μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。
【０１９７】
なお、この磁性キャリア１の他、本発明の実施例、比較例に使用する磁性キャリアの構成・製法上の特徴の一覧を表１に記した。
【０１９８】
［磁性キャリア２の製造］
磁性キャリア調製時に、上記３）の一層目コート処理時間を、５０分にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア２を得た。
【０１９９】
磁性キャリア２の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．６μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。
【０２００】
［磁性キャリア３の製造］
磁性キャリア調製時に、上記３）の一層目コート処理時間を、２００分にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア３を得た。
【０２０１】
磁性キャリア３の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．５μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。
【０２０２】
［磁性キャリア４の製造］
磁性キャリア調製時に、上記１）の一層目のワニス調製のカーボンブラック微粒子を２質量部にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア４を得た。
【０２０３】
磁性キャリア２の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．８μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。
【０２０４】
［磁性キャリア５の製造］

磁性キャリアコア調製時に、マグネタイト微粒子（個数平均粒径２６０ｎｍ、磁化の強さ６５Ａｍ^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗３．０×１０^{5}Ω・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２．８質量％の量）に変更した以外は、磁性キャリアコア（ａ）と同様の方法で磁性キャリアコア（ｂ）を得た。５０００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗は８．０×１０^{7}Ω・ｃｍ、見かけ密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}であった。

【０２０５】

磁性キャリアコア（ｂ）を用いて、磁性キャリア調製時に、上記１）の一層目のワニス調製のカーボンブラック微粒子を７質量部にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア５を得た。

【０２０６】

磁性キャリア５の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．０μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２０７】

［磁性キャリア６の製造］

磁性キャリア調製時に、上記１）の一層目のワニス調製のカーボンブラック微粒子を使用しないこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア６を得た。

【０２０８】

磁性キャリア６の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．８μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２０９】

［磁性キャリア７の製造］

磁性キャリア調製時に、上記１）の一層目のワニス調製のカーボンブラック微粒子を７質量部にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア７を得た。

【０２１０】

磁性キャリア７の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．０μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２１１】

［磁性キャリア８の製造］

磁性キャリアコア調製時に、マグネタイト微粒子（個数平均粒径２２０ｎｍ、磁化の強さ６５Ａｍ^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗１．０×１０^{5}Ω・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１．２質量％の量）に変更した以外は、磁性キャリアコア（ａ）と同様の方法で磁性キャリアコア（ｃ）を得た。５０００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗は１．０×１０^{5}Ω・ｃｍ、見かけ密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}であった。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。

【０２１２】

磁性キャリア調製時に、磁性キャリアコア（ｃ）に変更したこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア８を得た。

【０２１３】

磁性キャリア８の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．２μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２１４】

［磁性キャリア９の製造］

マグネタイト微粒子（個数平均粒径２４０ｎｍ、磁化の強さ６５Ａｍ^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗８．２×１０^{5}Ω・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２．０質量％の量）に変更した以外は、に変更した以外は、磁性キャリアコア（ａ）と同様の方法で磁性キャリアコア（ｄ）を得た。５０００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗は１．０×１０^{8}Ω・ｃｍ、見かけ密度２．０ｇ／ｃｍ^{3}であった。

【０２１５】

磁性キャリアコア（ｄ）を用いたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア９を得た。

【０２１６】

磁性キャリア９の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．２μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２１７】

［磁性キャリア１０の製造］

磁性キャリア調製時に、上記３）の一層目コート処理後、トルエンのスプレー処理を行わないこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア１０を得た。

【０２１８】

磁性キャリア１０の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．１μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２１９】

［磁性キャリア１１の製造］

磁性キャリア調製時に、上記３）の一層目コート処理を該スプレーコート装置を用いないで、ナウターコート装置（ホソカワミクロン社製　ＮＸ－１）でコート（７０℃、３０分間、スクリューの自転９０ｒｐｍ、公転３ｒｐｍの回転条件にて処理）した後、上記４）の二層目のコート処理を同じく、上記一層目コート後の磁性キャリアに、ナウターコート装置でコート（７０℃、３０分間処理）した後、ロータリーキルンにて１００℃、２時間の乾燥処理を行うこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア１１を得た。

【０２２０】

磁性キャリア１１の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３７．５μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。メッシュ上の凝集物は、若干目視で確認できたが、それほど多くはない程度であった。

【０２２１】

［磁性キャリア１２の製造］

上記１）の一層目のワニス調製時に、トルエン１７００質量部を加えて、ワニスを調製すること、そして、磁性キャリア調製時に、上記３）の一層目コート処理時間を１２０分にしたこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア１２を得た。

【０２２２】

磁性キャリア１２の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３６．５μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２２３】

［磁性キャリア１３の製造］

Fe_2O_3；８０モル％、ＭｎＯ；４．０モル％、ＭｇＯ；１６モル％の混合物を、ボールミルを用いて１０時間混合した。得られた混合物を８００℃で２時間仮焼し、仮焼された混合物をボールミルで粉砕した。得られた粉砕物の平均粒径は０．２μｍであった。

【０２２４】

得られた粉砕物に、水（粉砕物に対して３００質量％）とポリビニルアルコール（粉砕物に対して２質量％）、$CaCO_3$（粉砕物に対して３質量％）を加え、さらにスプレードライヤーにより造粒した。造粒物を９８０℃で１０時間焼結した後に粉砕し、さらに分

級することによりＭｎ－Ｍｇフェライト磁性キャリアコア（ｅ）を得た。このＭｎ－Ｍｇフェライト磁性キャリアコアの平均粒径（Ｄ５０）は５０μｍであった。

【０２２５】

次いで、磁性キャリアコア（ｅ）２０００質量部に、アミノ変性シリコンカップリング材を含有したシリコーン樹脂６０質量部を用い、ナウターコート装置でコート（１００℃、３０分間処理）した後、ロータリーキルンにて１４０℃、２時間の乾燥処理を行い、最後に風力分級により２０μｍ以下をカットして、磁性キャリア１３を得た。

【０２２６】

磁性キャリア１３の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は５０．５μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。また、キャリア表面には凹凸が観察され、メッシュ上の凝集物は、目視では確認できるくらいの程度であった。

【０２２７】

［磁性キャリア１４の製造］

マグネタイト微粒子（個数平均粒径２４０ｎｍ、磁化の強さ６５Am^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗３．３×10^5Ω・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３．５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℃以上で高速混合撹拌して、マグネタイト微粒子を表面処理した。ついで、ヘマタイト微粒子（個数平均粒径５００ｎｍ、磁化の強さ５Am^2／ｋｇ、５００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗５．０×10^6Ω・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２．５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℃以上で高速混合撹拌して、ヘマタイト微粒子を表面処理した。

【０２２８】

次に下記材料

・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３６質量％水溶液）	１６質量部
・表面処理したマグネタイト微粒子	７０質量部
・表面処理したヘマタイト微粒子	１６質量部

に変更した以外は、磁性キャリアコア（ａ）と同様の方法で磁性キャリアコア（ｆ）を得た。５０００Ｖ／ｃｍにおける体積抵抗は１．０×10^{10}Ω・ｃｍ、見かけ密度２．１ｇ／cm^3であった。

【０２２９】

１）一層目のワニス調製

上記得られたグラフト共重合体溶液３００質量部に、トルエン７００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）１４を得た。

【０２３０】

コート溶液１４を用いて、磁性キャリア１と同様に磁性キャリアコア（ｆ）に３０分間コート処理を行った。一層コートが終了した時点でスプレーを止め、回転ローター及び回転羽根の回転数を１．０S^{-1}にして、品温が温度５０℃以下になるまで冷却し（ヒーターを切ることで冷風が導入される）、装置を止めて、樹脂被覆された磁性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、磁性キャリア１４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。

【０２３１】

磁性キャリア１４の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３５．２μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。

【０２３２】

［磁性キャリア１５の製造］

磁性キャリア調製時に、上記１）の一層目のワニス調製時に、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、体積抵抗が１．０×10^{-4}Ω・ｃｍ）２０

質量部を用いたこと、上記４）の二層目のコート処理を行わなずに、コート処理を終了したこと以外は、磁性キャリア１と同様の方法で磁性キャリア１５を得た。

【０２３３】

磁性キャリア１５の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は３５．５μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。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。

【０２３４】

［磁性キャリア１６の製造］

磁性キャリア調製時に、磁性キャリアコア（ｅ）２０００質量部に、アミノ変性シリコンカップリング材を含有したシリコーン樹脂６０質量部を用い、ナウターコート装置でコート（１００℃、３０分間処理）した。その後、アミノ変性シリコンカップリング材を含有したシリコーン樹脂６０質量部に磁性キャリア１に使用したカーボンブラック２０質量部を加え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）１６を調製した。上記磁性キャリアにコート溶液１６を加え、ナウターコート装置でコート（１００℃、３０分間処理）した。その後、ロータリーキルンにて１４０℃、２時間の乾燥処理を行い、最後に風力分級により２０μｍ以下をカットして、磁性キャリア１６を得た。

【０２３５】

磁性キャリア１６の体積基準の５０％粒径（Ｄ５０）は５１．０μｍであり、表２に示すような物性を持つ磁性キャリアであった。また、キャリア表面には凹凸が観察され、メッシュ上の凝集物は、目視では確認できるくらいの程度であった。

【０２３６】

［トナー１の製造］

スチレン２．００ｍｏｌ、２－エチルヘキシルアクリレート０．２０ｍｏｌ、フマル酸０．１４ｍｏｌ、α－メチルスチレンの２量体０．０３ｍｏｌ、およびジクミルパーオキサイド０．０５ｍｏｌの混合物を滴下ロートに入れた。

【０２３７】

一方、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７．００ｍｏｌ、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３．００ｍｏｌ、テレフタル酸３．００ｍｏｌ、無水トリメリット酸１．７ｍｏｌ、フマル酸５．００ｍｏｌ及びテレフタル酸チタン０．２ｇの混合物を、ガラス製４リットルの四つ口フラスコに入れた。

【０２３８】

この四つ口フラスコに、前述の滴下ロート、温度計、撹拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、該四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に、該四つ口フラスコ内に窒素ガスを流しつつ、フラスコの内容物を撹拌しながら徐々に昇温して１４５℃とした。１４５℃に達した後、前述の滴下ロートの内容物を、４時間かけて滴下した。滴下終了後、２００℃に昇温して、同温度で４時間反応させて、重量平均分子量７８，０００、数平均分子量３５００の樹脂１を得た。

【０２３９】

下記材料

・樹脂１	１００質量部
・フィッシャートロプシュワックス（最大吸熱ピーク温度８０℃）	５．５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	４．５質量部

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、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以下に粗粉砕して粗砕物を得た。得られた粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉砕機を用いて粉砕した。さらにコアンダ効果を利用した多分割分級機により、該粉砕物を分級して分級品を得た。

【０２４０】

さらに、ハイブリダイザー（奈良機械製作所社製）を用いて、回転数６４００ｒｐｍ、処理時間３分、処理回数２回の条件で、該分級品の表面改質を行い、シアン粒子を得た。このシアン粒子の重量平均粒径は５．８μｍ、平均円形度は０．９５５であった。

【０２４１】

得られたシアン粒子１００質量部に対して、アナターゼ型酸化チタン微粉末（ＢＥＴ＝１００、イソブチルトリメトキシシラン１２質量％処理）０．５質量部と、個数分布基準の最大ピーク粒径１００ｎｍの疎水化処理したシリカ１．５質量部をまずヘンシェルミキサーにより外添し、さらにオイル処理シリカ（ＢＥＴ比表面積２００m^2／ｇ、シリコーンオイル１８質量％処理）１．５質量部を追加投入して、ヘンシェルミキサーにより外添してトナー１とした。トナー１の重量平均径は５．８μｍであった。

【０２４２】

［トナー２の製造］

トナー製造時に、Ｃ．Ｉ．ピグメンブルー１５：３を、カーボンブラック（東海カーボン社製：ＮＩＰＥＸ３５）に変更したこと以外は、トナー１の製造と同様の方法でトナー２を得た。トナー２の重量平均径は５．５μｍであった。

【０２４３】

〔実施例１乃至１２、比較例１乃至４〕

評価項目と評価基準については、下記に示した。得られた評価結果を表２に示す。

【０２４４】

これら現像剤を用い、図６に示した、キヤノン製フルカラー複写機ＣＬＣ５０００改造機を用いて、ＨＨ環境（Ｂｋトナー（トナー２）を使用）、ＮＬ環境下（シアントナー（トナー１）を使用）で画出し評価を行った。ＨＨ環境については、耐久後、１週間放置を行い、改めて画像評価を実施した。ＨＨ環境で、Ｂｋトナーを用いるのは、これまでの、フルカラートナー検討の中で、ＢｋトナーがＨＨ環境で最も耐久安定性が厳しかったためである。また、ＮＬ環境で、シアントナーを用いるのは、ＮＬ環境で、帯電量が高く、トナーをキャリアから飛翔させる、現像性が最も厳しかったためである。

【０２４５】

この環境で画像面積が３０％となるチャートを用いて、１０万枚の連続画像出力を行った。なお、ＣＬＣ５０００改造機の改造した点は以下のとおりである。レーザースポット径を絞り、６００ｄｐｉで出力できるようにした。定着ユニットの定着ローラの表層をＰＦＡチューブに変え、オイル塗布機構を取り外した。

【０２４６】

画像評価のときの現像条件は以下の通りである。現像スリーブと感光体を現像領域において順方向で回転させた。現像スリーブの回転速度は、感光体の回転速度に対して１．９０倍とした。暗部電位Ｖｄ　－６００Ｖ、明部電位Ｖｌ　－１１０Ｖ、直流／交流電界（直流電位Ｖｄｃ　－４５０Ｖ、交流矩形波電界Ｖｐｐ１．５ｋＶ、周波数１．３ｋＨｚ）とした。

【０２４７】

初期と１０万枚目に以下の項目に関して評価したところ、耐久後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン画像を形成した。また画像濃度も初期から耐久後でも安定して高い濃度を出力できた。また、ＨＴ画像のガサツキに関しても耐久前後でそのレベルは良好であった。評価結果を表３に示す。

【０２４８】

尚、画出し評価の項目と評価基準を以下に示す。

【０２４９】

（１）画像濃度

ＣＬＣ５０００（キヤノン社製）改造機を用い、通常の複写機用普通紙（７５ｇ／m^2）の転写材を用いて、画出し試験において耐久評価終了時にベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計　ＲＤ９１８」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が０．００の白地部分の画像に対する相対濃度を測定

した。
Ａ：非常に良好　　１．４０以上
Ｂ：良好　　１．３５以上、１．４０未満
Ｃ：実用上問題なし　１．００以上、１．３５未満
Ｄ：やや難あり　　１．００未満
【０２５０】
（２）＜白抜け評価＞
転写紙の搬送方向に対して、ハーフトーン横帯（３０Ｈ　幅１０ｍｍ）とベタ黒横帯（ＦＦＨ　幅１０ｍｍ）を交互に並べたチャートを出力する。その画像をスキャナで読みとり、二値化処理を行う。二値化画像の搬送方向におけるあるラインの輝度分布（２５６階調）をとり、そのときのハーフトーンの輝度に接線を引き、ベタ部輝度と交わるまでのハーフトーン部後端の接線からずれた輝度の領域（面積：輝度数の和）をもって、白抜け度とする。評価基準は以下の通りである。
Ａ：５０以下、殆ど目立たず、非常に良好である。
Ｂ：５１以上１５０以下、良好である。
Ｃ：１５１以上３００以下、白抜けはあるが、実用上問題ないレベルである。
Ｄ：３０１以上６００以下、白抜けが目立ち、問題である。
Ｅ：６０１以上、非常に目立つ。
【０２５１】
（３）キャリア付着
普通紙上にベタ白画像を、Ｖｂａｃｋが０Ｖ以上３００Ｖ以下になるようＶｄを５０Ｖ毎に変化させて画出した。各Ｖｂａｃｋでベタ白画像を画出ししたのち、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、１ｃｍ^{2}当たりの付着磁性キャリアの個数を算出した。下記の評価基準に従って、キャリア付着について評価した。
【０２５２】
Ｖｂａｃｋ＝１５０Ｖのときの評価を表２に示した。
【０２５３】
（評価基準）
Ａ：１ｃｍ^{2}あたり１０個未満
Ｂ：１ｃｍ^{2}あたり１０個以上、２０個未満
Ｃ：１ｃｍ^{2}あたり２０個以上、５０個未満（ここまでが実用レベル）
Ｄ：１ｃｍ^{2}あたり５０個以上、１００個未満
Ｅ：１ｃｍ^{2}あたり１００個以上
【０２５４】
（４）カブリ測定
ＣＬＣ５０００（キヤノン社製複写機）を用い、単色モードで常温低湿環境下（２３℃／５％）で画像面積比率５％のオリジナル原稿を用いて１０００枚の耐刷試験の評価を行う。耐久試験において、カブリの測定方法は以下のとおりである。まず、シアン画像の場合、画出し前の普通紙の平均反射率Ｄｒ（％）を、アンバーフィルターを搭載したリフレクトメーター（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画出し、次いでベタ白画像の反射率Ｄｓ（％）を測定する。これらの測定値を用いてカブリ（Ｆｏｇ［％］）を下記式（２）により求める。
Ｆｏｇ［％］＝Ｄｒ［％］－Ｄｓ［％］　・・・（２）
Ａ：０．７％未満で優秀
Ｂ：０．７以上、１．２％未満で良好
Ｃ：１．２以上、１．５％未満で実用上問題なし
Ｄ：１．５以上、２．０％未満で実用上問題あり

Ｅ：２．０％以上で悪い

【０２５５】

〔実施例２から１２、及び、比較例１から４〕

表２に示したように、磁性キャリアの種類を代えたこと以外は、実施例１と同様の構成で、同様の評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０２５６】

【表１】

磁性キャリアNo.	磁性キャリアコアNo.	コート方法	一段目		二段目		コート後トルエン処理
			CB量	コート量	CB量	コート量	
キャリア１	a	羽根とスクリーンが内部に配設された流動床	５部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア２	a		５部	0.8%	15部	1.5%	有り
キャリア３	a		５部	3.0%	15部	1.5%	有り
キャリア４	a		２部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア５	b		７部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア６	a		－	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア７	a		７部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア８	c		５部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア９	d		５部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア10	a		５部	1.3%	15部	1.5%	－
キャリア11	a	ナウター　２層	５部	1.3%	15部	1.5%	－
キャリア12	a	実施例１と同じ装置 ワニス5%	５部	1.3%	15部	1.5%	有り
キャリア13	e	ナウター	10部	2.5%	－	－	－
キャリア14	f	ナウター	－	0.5%	－	－	－
キャリア15	f	ナウター	20部	1.5%	－	－	－
キャリア16	e	ナウター　２層	－	3.0%	20部	3.0%	－

【０２５７】

【表２】

	キャリア No.	磁性キャリア						CYANトナー		Bkトナー
		圧縮抵抗（Ω・cm）		磁性キャリアコア比抵抗（Ω・cm）	中間層比抵抗（Ω・cm）	抵抗比	中間層膜厚（μm）	評価結果（初期/10万枚耐久）		
		R80/R360	R360	RC	RM1	M1/RC	M1膜厚	NL環境 初期/耐久後 ﾄﾅｰ濃度変動	NL環境 初期/耐久後 白抜けﾊﾞﾙ	NL環境 初期/耐久後 ｷｬﾘｱ付着	HH環境 初期/耐久＋1週間放置後 ｶﾌﾞﾘﾊﾞﾙ
実施例1	キャリア1	1.0×10^{4}	5.0×10^{7}	1.0×10^{7}	1.0×10^{11}	1.0×10^{4}	0.4	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例2	キャリア2	7.0×10^{3}	8.0×10^{8}	1.0×10^{7}	1.0×10^{11}	1.0×10^{4}	0.2	A/A	A/A	A/B	A/B
実施例3	キャリア3	2.0×10^{4}	5.0×10^{8}	1.0×10^{7}	1.0×10^{11}	1.0×10^{4}	1.0	A/B	A/B	A/A	A/A
実施例4	キャリア4	3.0×10^{4}	1.0×10^{8}	1.0×10^{7}	9.0×10^{12}	9.0×10^{5}	0.4	A/B	A/B	A/A	A/A
実施例5	キャリア5	8.0×10^{3}	1.0×10^{7}	8.0×10^{7}	1.6×10^{10}	2.0×10^{2}	0.4	A/A	A/A	A/B	A/B
実施例6	キャリア6	3.0×10^{4}	8.0×10^{8}	1.0×10^{7}	9.0×10^{15}	9.0×10^{8}	0.4	A/B	A/B	A/A	A/A
実施例7	キャリア7	9.0×10^{3}	2.0×10^{7}	1.0×10^{7}	2.0×10^{10}	2.0×10^{3}	0.4	A/A	A/A	A/B	A/B
実施例8	キャリア8	7.0×10^{3}	3.0×10^{8}	1.0×10^{5}	1.0×10^{11}	1.0×10^{6}	0.4	A/A	A/A	A/B	A/B
実施例9	キャリア9	5.0×10^{4}	4.0×10^{9}	1.0×10^{8}	1.0×10^{11}	1.0×10^{3}	0.4	B/B	B/B	A/A	A/A
実施例10	キャリア10	6.0×10^{4}	5.0×10^{9}	1.0×10^{7}	1.0×10^{11}	1.0×10^{4}	0.4	B/B	B/B	A/A	A/B
実施例11	キャリア11	1.0×10^{4}	5.0×10^{7}	1.0×10^{7}	1.0×10^{11}	1.0×10^{4}	0.5（平均）	A/A	A/A	B/B	A/B
実施例12	キャリア12	2.0×10^{3}	6.0×10^{7}	1.0×10^{7}	9.0×10^{15}	9.0×10^{8}	0.3	A/A	A/A	A/B	A/A
比較例1	キャリア13	1.0×10^{1}	1.0×10^{8}	5.0×10^{7}	—	—	—	A/A	A/B	B/B	B/D
比較例2	キャリア14	1.2×10^{1}	2.0×10^{10}	1.0×10^{10}	—	—	—	B/D	C/D	A/B	B/B
比較例3	キャリア15	1.5×10^{1}	3.0×10^{9}	1.0×10^{10}	—	—	—	B/D	B/D	B/B	B/B
比較例4	キャリア16	2.5×10^{2}	3.0×10^{8}	1.0×10^{5}	1.0×10^{15}	1.0×10^{10}	1.2－2.0	B/B	B/B	B/B	B/D

【符号の説明】

【０２５８】

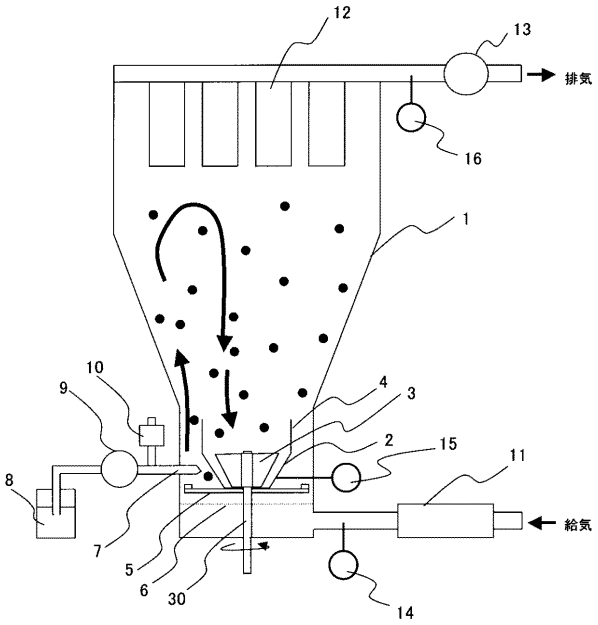
1　処理容器

2　スクリーン

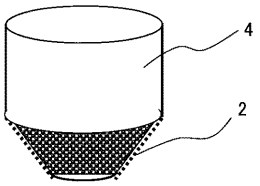
3　回転羽根

４　導入管
５　回転ロータ
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
１３　排気ブロワー
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
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

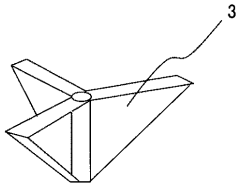
【図１】



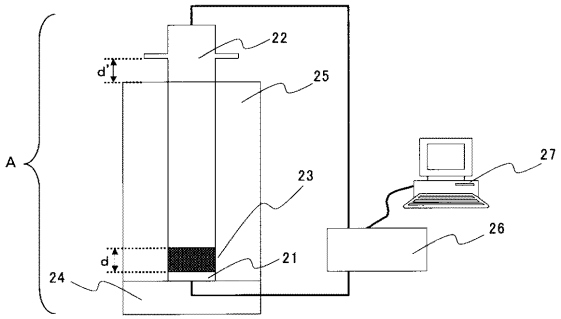
【図２】



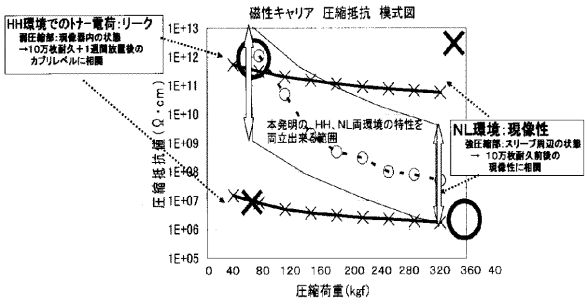
【図３】



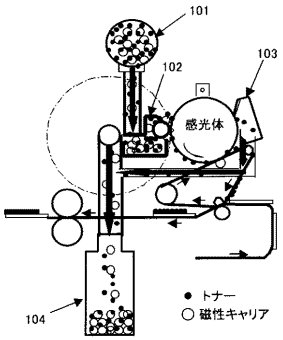
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　馬場　善信
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　井田　哲也
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　岡本　直樹
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　堀田　洋二朗
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　塩足　吉彬
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　横川　美穂

(56)参考文献　特開２００３－３３０２７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３１７９３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５４８５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０３１５５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２７２１６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１９２８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０５３３８４（ＪＰ，Ａ）
特開平２－０９６１８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｇ　　９／１１３