

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2010-14851
(P2010-14851A)**

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.

G03G 9/10 (2006.01)
G03G 9/113 (2006.01)

F 1

G03G 9/10
G03G 9/10 351
G03G 9/10 361

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号

特願2008-173122 (P2008-173122)

(22) 出願日

平成20年7月2日 (2008.7.2)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信

(74) 代理人 100100549

弁理士 川口 嘉之

(74) 代理人 100106622

弁理士 和久田 純一

(74) 代理人 100131532

弁理士 坂井 浩一郎

(74) 代理人 100125357

弁理士 中村 剛

(74) 代理人 100131392

弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】磁性キャリア及び該磁性キャリアを用いた画像形成方法。

(57) 【要約】

【課題】高速出力においても、高画質の画像が維持できる磁性キャリアを提供する。

【解決手段】樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアであって、磁性キャリアが、下記の関係式(A)を満足することを特徴とする磁性キャリア。700 E t 100 (mJ) 950 ··· (A)

[前記式(A)におけるE t 100 (mJ)は、回転式ブレードを備えた粉体流動性分析装置において、プロペラ型ブレードの最外縁部の周速を100mm/secで回転させながら磁性キャリアが満たされた測定容器内の磁性キャリア粉体層中に垂直に侵入させ、粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始し、底面から10mmの位置までブレードを進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を表している。]

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアであって、前記磁性キャリアが、下記の関係式（A）を満足することを特徴とする磁性キャリア。

700 E t 100 (mJ) 950 ····· (A)

[前記式（A）におけるE t 100 (mJ)は、回転式ブレードを備えた粉体流動性分析装置において、プロペラ型ブレードの最外縁部の周速を100 mm/secで回転させながら前記磁性キャリアが満たされた測定容器内の磁性キャリア粉体層中に垂直に侵入させ、前記粉体層の底面から100 mmの位置から測定を開始し、底面から10 mmの位置までブレードを進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を表している。]

10

【請求項 2】

前記磁性キャリアは、フロー式粒子像分析装置で測定される平均円形度0.950以下の存在率が、2.0個数%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】

前記被覆層は、微粒子を含有し、前記微粒子の個数平均粒径が80 nm以上300 nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性キャリア。

【請求項 4】

前記微粒子が、ゾルゲル法により製造されたシリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項3に記載の磁性キャリア。

20

【請求項 5】

前記被覆層は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、前記攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備えた被覆処理装置を用いて、前記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された前記被覆層の表面に、前記微粒子を更に固着処理したことによって形成された被覆層であり、

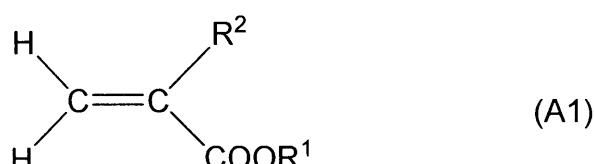
前記微粒子が固着処理されるときに、投入された前記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと前記微粒子は、前記複数の攪拌部材の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の一方向に送られ、前記複数の攪拌部材の他の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の前記一方向とは逆の方向に戻され、送りと戻しとを行いながら固着処理されることを特徴とする請求項3または4に記載の磁性キャリア。

30

【請求項 6】

前記樹脂組成物は、下記式（A1）で示される構造を有するモノマーと、下記式（A2）又は下記式（A3）で示される構造を有するマクロモノマーとを共重合成分とする共重合体を含有する樹脂組成物であり、前記樹脂組成物全量に対して、前記メタクリル酸メチルモノマーから形成されるユニットの含有量が、1質量%以上80質量%以下含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の磁性キャリア。

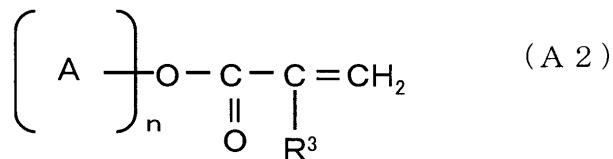
【化1】



40

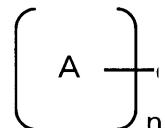
[前記式（A1）において、R¹は炭素数4以上の炭化水素基、R²はHまたはCH₃を示す。]

【化2】



[前記式(A 2)において、

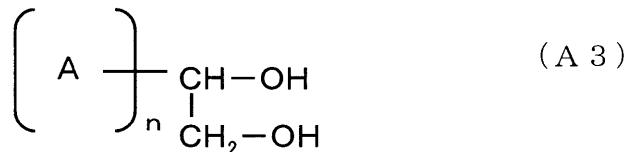
【化3】



10

は重量平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニットであり、R³はHまたはCH₃を示す。nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。]

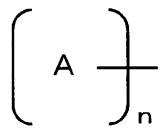
【化4】



20

[前記式(A 3)において、

【化5】



30

は重量平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニットであり、nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁性キャリアに関する。また、本発明は、電子写真法において、感光体上に形成された静電潜像を現像剤で現像して、感光体上にトナー像を形成する現像工程を含む画像形成方法において該磁性キャリアを用いた画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、複写装置やプリンターは、省スペース、高速化などの要求から、より小型、より軽量そしてより高速であり、かつ高信頼性が厳しく追求されてきており、複写装置本体は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、現像剤に要求される性能はより高度になり、現像剤の性能向上が達成できなければ、より優れた本体構成が成り立たなくなっている。例えば複写装置本体要素のうち、モーターの小スケール化や、モーターの削減もポイントの一つとなる。特にフルカラー機は多色であるため、白黒機に比べ、どうしてもモーターが多数必要となる。そこで全色を同一モーターで動かし、かつ小さいモーターが採用できれば大幅な電力低減と省スペース化に寄与できる。そのための一要素として現像器トルクを軽減することも有効となる。現像器トルクを軽

40

50

減するためには、現像剤に含まれるキャリアの大粒径化や比重の低減、及びキャリアの高流動性などが有効な手段となる。

【0003】

キャリアの比重を下げるには、樹脂中に磁性体粒子が分散している所謂樹脂キャリアが有効である（例えば特許文献1参照）。

上記以外にはポーラスなフェライト粒子に樹脂を充填する所謂充填キャリアも有効である（例えば特許文献2参照）。

しかしながら、上記低比重キャリアにおいても、高速の白黒機並みの速度、例えば70枚/分位の高速になると現像器トルクが高くなり、トナー劣化などを助長するものであった。

10

そこで、キャリアの粒度分布を揃えることで流動性を向上させたり、また、キャリアに凹凸を作ることで流動性を向上させたりする提案がされている（例えば特許文献3～6参照）。しかし、トナー劣化などは良化するものの、ここでも高速の白黒機並みの速度においては、カラー画質を長期間維持するには、十分満足できるものではなかった。

【特許文献1】特開2007-163728号公報

【特許文献2】特開2007-57943号公報

【特許文献3】特開2007-33720号公報

【特許文献4】特開2007-33721号公報

【特許文献5】特開2007-52283号公報

【特許文献6】特開2001-188388号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、従来技術の上記課題を解消したものである。

すなわち、本発明の目的は、二成分系現像剤を用い、高速出力においても、高画質の画像が維持できる磁性キャリア及び該磁性キャリアを用いた画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、流動性が特定範囲である磁性キャリアを提供することにより、上記要求を満足出来ることを見いだし本発明に至った。

30

即ち、本発明は、以下の構成を特徴とする。

[1] 樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアであって、前記磁性キャリアが、下記の関係式（A）を満足することを特徴とする磁性キャリア。

700 E t 100 (mJ) 950 · · · · (A)

[前記式(A)におけるE t 100 (mJ)は、回転式ブレードを備えた粉体流動性分析装置において、プロペラ型ブレードの最外縁部の周速を100mm/secで回転せながら前記磁性キャリアが満たされた測定容器内の磁性キャリア粉体層中に垂直に侵入させ、前記粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始し、底面から10mmの位置までブレードを進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を表している。]

40

[2] 前記磁性キャリアは、フロー式粒子像分析装置で測定される平均円形度0.950以下の存在率が、2.0個数%以下であることを特徴とする[1]に記載の磁性キャリア。

[3] 前記被覆層は、微粒子を含有し、前記微粒子の個数平均粒径が80nm以上300nm以下であることを特徴とする[1]または[2]に記載の磁性キャリア。

[4] 前記微粒子が、ゾルゲル法により製造されたシリカ微粒子を含有することを特徴とする[3]に記載の磁性キャリア。

[5] 前記被覆層は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、前記攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備えた被覆処理装置を用いて、

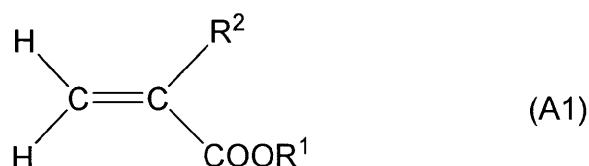
50

前記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された前記被覆層の表面に、前記微粒子を更に固着処理したことによって形成された被覆層であり、

前記微粒子が固着処理されるときに、投入された、前記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと前記微粒子は、前記複数の攪拌部材の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の一方向に送られ、前記複数の攪拌部材の他の一部の攪拌部材により、前記回転体の軸方向の前記一方向とは逆の方向に戻され、送りと戻しとを行いながら固着処理されることを特徴とする〔3〕または〔4〕に記載の磁性キャリア。

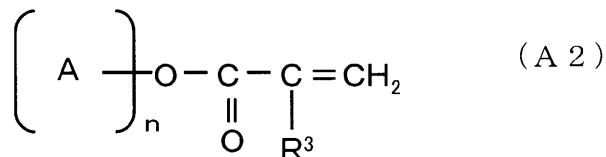
〔6〕 前記樹脂組成物は、下記式(A1)で示される構造を有するモノマーと、下記式(A2)又は下記式(A3)で示される構造を有するマクロモノマーとを共重合成分とする共重合体を含有する樹脂組成物であり、前記樹脂組成物全量に対して、前記メタクリル酸メチルモノマーから形成されるユニットの含有量が、1質量%以上80質量%以下含有することを特徴とする〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載の磁性キャリア。
10

【化1】



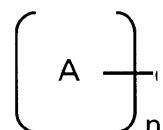
〔前記式(A1)において、R¹は炭素数4以上の炭化水素基、R²はHまたはCH₃を示す。〕
20

【化2】



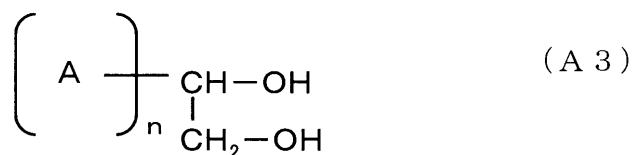
〔前記式(A2)において、
30

【化3】



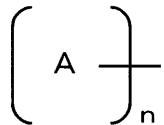
は重量平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニットであり、R³はHまたはCH₃を示す。nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。〕
40

【化4】



〔前記式(A3)において、

【化5】



は重量平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニットであり、nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。】

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0006】

高速の白黒機並みの速度においても、高画質なカラー画像を長期間維持させるためには、現像器トルクを軽減することが有効となる。

磁性キャリアの円形度を上げ、且つ、磁性キャリアの粒径を揃えることのみで該現像器トルクを軽減しても、求める画像は得られない。

一方、磁性キャリア表面を凹凸にして、点接触にすることで、現像器トルクを下げる方法がある。

磁性キャリア表面を凹凸にして、点接触にするために、単に微粒子を磁性キャリア表面上に添加するだけでは、本発明で規定する流動性は得られない。

本発明で規定する流動性を得るためには、多量の微粒子を磁性キャリア表面に均一に存在させる必要がある。また、添加される微粒子の磁性キャリア表面からの遊離を無くさなければ、高速現像での長期間耐久における、様々な弊害、例えば感光ドラムへの傷、クリーニングブレードの欠けによる画像スジなどが助長されて、画像欠陥を生じる要因になる。

20

【0007】

従来の磁性キャリアの製造方法では、磁性キャリアを被覆するための被覆樹脂液中に大きめの微粒子を分散させて、流動床にて磁性キャリア表面を被覆処理し、磁性キャリア表面に凹凸を形成させている。このとき、例えば、アグロマスター（ホソカワミクロン社製）や、またナウタミキサー（ホソカワミクロン社製）などのような混合攪拌槽を用いて被覆処理を実施している。

30

しかしながら、上記方法では、磁性キャリア表面上に微粒子を選択的に存在させられない。結果、磁性キャリアの流動性は若干向上するものの、本発明に規定される流動性は期待できない。磁性キャリア表面を綺麗な凹凸で仕上げようすると、過剰に微粒子を添加しなくてはならず、結果、被覆層と磁性キャリアコア粒子との密着性が落ち、被覆層の剥がれなどが生じることがあった。

また、微粒子の添加量を抑えて点接触にさせるためには、かなり大きめの微粒子を用いなければならず、被覆膜の厚さムラを生じやすいため、微粒子の遊離が生じやすかった。

【0008】

40

一方、本発明のように樹脂被覆処理した後、微粒子を機械的に固着させる方法として、例えば、ハイブリダイザー（奈良機械社製）を用いる方法もある。しかし、微粒子と樹脂被覆層との固着強度が弱く、高速現像での長期間耐久では微粒子の埋没が起こり、磁性キャリアの帯電変化が大きく、画像濃度の変動を生じさせ易かった。

【0009】

しかしながら、本発明の好ましい態様において、流動性が特定範囲である磁性キャリアを提供することが可能となった。また、本発明の好ましい他の態様において、高流動性のキャリアであって、添加された微粒子の遊離による画像スジ、樹脂被覆層の剥がれ、添加された微粒子の埋没による画像濃度変動などが抑制可能な磁性キャリアを提供することが可能となった。

【0010】

50

本発明の磁性キャリアは、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された

被覆層を有する磁性キャリアであって、前記磁性キャリアが、下記の関係式(A)を満足することを特徴とする。

700 E t 100 (mJ) 950 · · · · (A)

[前記式(A)における E t 100 (mJ)は、回転式ブレードを備えた粉体流動性分析装置において、プロペラ型ブレードの最外縁部の周速を 100 mm / sec で回転させながら前記磁性キャリアが満たされた測定容器内の磁性キャリア粉体層中に垂直に侵入させ、前記粉体層の底面から 100 mm の位置から測定を開始し、底面から 10 mm の位置までブレードを進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を表している。]

【0011】

本発明において、流動性の指標として E t 100 (mJ)を用いた。該 E t 100 (mJ)の詳細は後述する。 10

本発明の磁性キャリアは、磁性キャリアの E t 100 (mJ)が 700 以上 950 以下であり、好ましくは 750 以上 900 以下である。

上記 E t 100 (mJ)が 950 を超えた場合、流動性が悪いと判断され、高速現像時におけるトナーと磁性キャリアの摩擦が増大し、トナーの外添剤が磁性キャリアにスペンチしやすくなる。結果、長期間の耐久において、磁性キャリアの帯電能が低下する。

該状態で、画像濃度を安定させようすると、現像剤中のトナー濃度 [トナーの質量 (T) / 現像剤の質量 (D) : (T / D)] を下げる必要が生じる。該 (T / D) が下がりすぎると、磁性キャリアが感光体上に付着する所謂キャリア付着が発生する。

感光体上のキャリアが付着した周りでは、転写時にトナーが転写しにくくなり、白く抜ける所謂白ボチが発生する傾向にある。 20

一方、 E t 100 (mJ) が 700 より小さい場合、流動性が良すぎる判断され、トナーと磁性キャリアを現像器内に補給する現像剤の場合、補給される現像剤が、元々ある現像器内の現像剤の上を水のように流れてしまい、直ちに混合され難い状態になる。結果、上記 (T / D) の変動が大きくなりやすく、画像濃度の変動が大きくなる傾向にある。

【0012】

本発明の磁性キャリアが、本発明において規定する流動性を得るためにには、磁性キャリアの形状を制御することが好ましい。すなわち、本発明の磁性キャリアは、フロー式粒子像分析装置で測定される平均円形度 0.950 以下の存在率が、2.0 個数 % 以下であることが好ましく、1.0 個数 % 以下であることがより好ましい。 30

上記平均円形度 0.950 以下の存在率が、2.0 個数 % より多くなると、歪な形状の磁性キャリアが障害となって、流動性が悪くなる。また、歪な形状の磁性キャリアは、感光体に対するキャリア付着を生じた場合、綺麗な球形の磁性キャリアに比して、感光体への傷や、クリーニングブレードの欠けによる画像スジを生じさせやすくなる傾向にある。なお、上記平均円形度 0.950 以下の存在率は、磁性コア粒子作製時の分級回数や、組成、重合条件を制御することで、上記範囲に調整することが可能である。

【0013】

本発明の磁性キャリアが、本発明において規定する流動性を得るためにには、磁性キャリアの被覆層は、微粒子を含有し、該微粒子の個数平均粒径が 80 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。該微粒子の個数平均粒径は、80 nm 以上 200 nm 以下であることがより好ましい。また、上記個数平均粒径の微粒子を用いることで、上記被覆層の厚さムラを抑制することができる。 40

上記微粒子の個数平均粒径が 300 nm より大きいと、高速現像での長期間耐久において、微粒子だけが剥離しやすくなる。微粒子が剥離した凹凸部には、トナーが付着滞留しやすくなり、磁性キャリアの帯電能が低下する傾向にある。また、感光体に対するキャリア付着が発生し易く、結果、感光ドラムへの傷、クリーニングブレードの欠損なども生じやすくなる。

一方、上記微粒子の個数平均粒径が 80 nm より小さいと、磁性キャリアの凹凸が作り難く、本発明において規定する流動性を得るには相当量の微粒子を必要とする。多量の微粒子を添加した場合、高速現像での長期間耐久において、磁性キャリアの被覆層の剥離が

発生しやすく、画像濃度変動を起こし易くなる。

上記微粒子は、ゾルゲル法により製造されたシリカ微粒子を含有することが好適である。その理由は、ゾルゲル法のシリカ微粒子の形状は真球に近く、且つ、樹脂微粒子などに比べ硬く滑り性が良いことが挙げられる。

【0014】

上記流動性が良く、被覆層の剥離が防止され、且つ、添加された微粒子の遊離の少ない磁性キャリアを製造するには、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理し、被覆層を形成した後に上記微粒子を固着する方法が好ましい。

従来技術である、ハイブリダイザー（奈良機械社製）を用いて上記微粒子を上記被覆層に固着処理する方法は、上記個数平均粒径の微粒子を均一かつ強固に固着させることが難しく、微粒子の遊離を発生しやすい方法であった。

【0015】

そこで、上記被覆層は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、攪拌手段に対して間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備えた被覆処理装置を用いて、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層の表面に、微粒子を更に固着処理したことによって形成された被覆層であり、微粒子が固着処理されるときに、投入された樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子は、複数の攪拌部材の一部の攪拌部材により、回転体の軸方向の一方向に送られ、複数の攪拌部材の他の一部の攪拌部材により、回転体の軸方向の前記一方向とは逆の方向に戻され、送りと戻しとを行いながら固着処理されることが好ましい。

【0016】

上記固着処理を行うためには、図1に示す被覆処理装置を用いた方法を好適に例示できる。以下、図1に示す被覆処理装置を用いた方法を説明する。

上記被覆処理装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体と、該攪拌手段に対して微小間隙を隔てて位置する内周部を有したケーシングとを備える。そして、上記被覆処理装置は、上記回転体を回転させることで、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子（以下、被処理物ともいう）を、攪拌及び混合して、微粒子を被覆層の表面に均一かつ強固に固着処理する。

上記ハイブリダイザーが遠心力で固着処理を行うのに対し、上記被覆処理装置は、複数の攪拌手段が表面に設置された回転体とケーシングの内周部との微小間隙において、被処理物に強力なトルクを与えて、該被処理物を均一に混合している。しかも送りと戻しによる被処理物同士の衝突を発生させることで、より均一に、より強力に、微粒子を被覆層の表面に固着させることができる。

図1に示す被覆処理装置を用いた場合には、微粒子の固着強度を大きくすることが可能であり、微粒子を被覆層の表面近傍に強固、且つ、均一に固定化できる。また、図1に示す被覆処理装置は、回転体の回転数や混合処理時間を操作することで、任意に固着強度を調整することができる。

【0017】

本発明における磁性キャリアの製造の具体例を図1に示す被覆処理装置の模式図を用いて説明するが、これに限定されるものではない。

まず、図1中の投入口35より、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子（被処理物）を投入する。このとき 被処理物は別々に投入してもよく、投入前に該被処理物をミキサー或いはミルで混合したもの投入してもよい。次に、被処理物は、回転体32表面に設けられた攪拌羽根33により攪拌・混合されながら、ケーシング31の内周部と攪拌羽根33との微小間隙において、固着処理された後、排出口36から処理物として排出される。この際、回転体32表面の攪拌羽根33は、回転体32の軸方向の一方向（投入口35側 排出口36側）に被処理物を送るための送り攪拌機構として働き、該攪拌羽根33の右斜め下の攪拌羽根は、回転体32の軸方向の一方向とは逆の方向（排出口36側 投入口35側）に被処理物を送るための戻し攪拌機構として働く。これらの機構により、被処理物は、送りと戻しが繰り返され、

10

20

30

40

50

攪拌力が均一且つ強力に付与され、磁性キャリア粒子間の合一の発生もなく、微粒子を被覆層の表面近傍に強固且つ均一に固着化できる。

【0018】

上記被覆処理装置は、上記回転体を冷却又は加熱するための媒体を流す流路と、上記ケーシングを冷却又は加熱するための媒体を流す流路と、該流路の少なくとも一に媒体を導入し、上記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子の温度を調節する温度調節手段を備えていることが好ましい。

即ち、上記被覆処理装置は、被処理物を冷却又は加熱し、被処理物の温度を制御するために、冷却水、熱水、スチーム、又はオイル等の媒体を流すことのできるジャケット34を有している回転体やケーシングを用いることが好ましい。

10

【0019】

更に、ケーシング31の内周部と回転体32との間の空間39において、上記被処理物が混合されるときの温度T()は、上記樹脂組成物のガラス転移点(Tg)よりも低いことが好ましい。

尚、被処理物が混合されるときの温度T()とは、ケーシング31の内周部の内壁表面に装着した温度計(熱電対を用いた温度計)によって測定された温度をいう。

上記被処理物が混合されるときの温度T()が樹脂組成物のTg以上とした場合、磁性キャリア粒子間の合一化が発生しやすくなるとともに、ケーシング31の内周部や攪拌羽根33表面への樹脂組成物の融着や固着が発生しやすくなる。

20

上記温度T()を上記樹脂組成物のTgよりも低くした場合、磁性キャリア表面への微粒子の密着性が懸念される。上記被覆処理装置を用いた場合、上記温度T()が樹脂組成物のTgよりも低くても、微粒子の密着性と均一性を両立することが可能である。この理由としては、攪拌羽根先端とケーシングの内周部の間での機械的せん断力と、繰り返される送り・戻しの攪拌機構により、磁性キャリア粒子間の合一化を発生させにくいためだと考えられる。

【0020】

本発明に用いられる磁性コア粒子としては、低比重、且つ、球形であることが好ましい。従って、本発明に用いられる磁性コア粒子は、磁性成分分散型樹脂コア粒子、ポーラスな磁性フェライトコア粒子に樹脂を添加、充填した所謂充填キャリアコア粒子などが好ましい。低比重という観点から、上記磁性コア粒子は、磁性成分と樹脂成分を少なくとも含有する磁性成分分散型樹脂コア粒子であることがより好ましい。特に重合法により得られる、磁性成分が樹脂成分中に分散された複合粒子である磁性成分分散型樹脂コア粒子が特に好ましいが、本願はこれに限定される訳ではない。

30

また、重合法により得られた磁性成分分散型樹脂コア粒子は、粒度分布をシャープにすることができる観点からも好ましい。

磁性成分分散型樹脂コア粒子に用いられる樹脂成分と被覆層に用いられる樹脂組成物の樹脂成分は、同一であっても異なっていてもよい。磁性成分分散型樹脂コア粒子に用いられる樹脂成分は特に強度が要求される。一方、被覆層に用いられる樹脂組成物の樹脂成分は摩擦帶電付与性が要求される。従って、磁性成分分散型樹脂コア粒子に用いられる樹脂成分と被覆層に用いられる樹脂組成物の樹脂成分とは、それぞれ異なる樹脂成分であることが好ましい。

40

【0021】

本発明に用いられる磁性成分としては、以下のものが挙げられる。

(1) 表面が酸化された、または未酸化の鉄粉。

(2) リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、及び希土類元素の如き金属粒子。

(3) 鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、及び希土類元素の如き金属の合金粒子、またはこれらの元素を含む酸化物粒子。

(4) マグнетタイト粒子、または(磁性)フェライト粒子。

50

これらの内、好ましい磁性成分としては、マグнетタイト粒子、又は、銅、亜鉛、マンガン、カルシウム、リチウム及びマグネシウムから選ばれる一種または二種以上の元素を少なくとも有する磁性フェライト粒子である。

【0022】

上記磁性コア粒子の体積分布基準の50%粒径(D50)は、磁性キャリアの粒径にほぼ相当する粒子径であればよく、25μm以上80μm以下であることが好ましい。このような範囲にすることにより、樹脂成分を適度に含浸することができるので、過剰量の樹脂成分による磁性キャリア粒子同士の合一の発生を抑えることができ、さらに磁性キャリアに適度な円形度を付与することができる。

【0023】

また、上記磁性コア粒子は、磁性成分とともに非磁性無機化合物を含有してもよい。非磁性無機化合物を含有させることにより、磁性キャリアの磁気特性や比抵抗を調整することができる。

【0024】

上記磁性コア粒子の製造例を示すがこれらに限定されない。

上記磁性コア粒子は、磁性コア粒子の樹脂成分を形成するためのモノマーを磁性成分存在下で重合することで製造することができる。このときに、磁性成分自身が分散剤の役割を果たし、磁性コア粒子の合一を抑制し、球形でない磁性コア粒子の形成を抑えることができる。他の製造例としては、樹脂成分(ビニル系または非ビニル系の熱可塑性樹脂)、および磁性成分、ならびに必要に応じてその他の添加剤を、混合機により十分に混合する。得られた混合物を、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き混練機を用いて溶融・混練する。冷却された溶融・混練物を粉碎して、さらに分級することにより、磁性コア粒子を得ることができる。得られた磁性コア粒子は、さらに熱又は機械的に球形化してもよい。

【0025】

上記磁性コア粒子に用いられる樹脂成分としては、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。これら樹脂は、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、磁性コア粒子の形状安定性及び強度の点で好ましい。

【0026】

上記被覆層を形成するために、磁性コア粒子の表面の被覆処理に用いられる樹脂組成物としては、磁性コア粒子の磁性成分に対する濡れ性が高く、且つ、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が好ましい。

上記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、ポリカーボネット樹脂、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。

これらのうち、より好適に用いることができる樹脂の具体例を、以下に詳細に述べるが、これらに限定されることはない。

【0027】

上記樹脂組成物は、下記式(A1)で示される構造を有するモノマーと、下記式(A2)

10

20

30

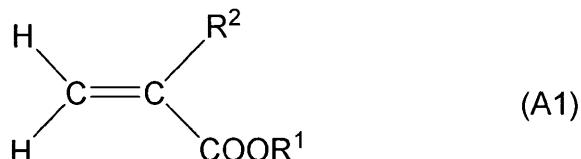
40

50

) 又は下記式 (A 3) で示される構造を有するマクロモノマーとを共重合成分とする共重合体 (A) を含有する樹脂組成物であることがより好ましい。また、上記樹脂組成物全量に対して、上記メタクリル酸メチルモノマーから形成されるユニットの含有量が、1質量%以上80質量%以下含有することが好ましい。

【0028】

【化6】



10

[前記式 (A 1)において、R¹は炭素数4以上の炭化水素基、R²はHまたはCH₃を示す。]

【0029】

上記共重合体 (A) を含有する樹脂組成物は、上記式 (A 1) で示される構造を有するモノマーを重合して形成されるユニットを主鎖に用いることでトナーとの離型性を発現できる。従って、高現像性を得るためにより好ましい。

すなわち、R¹が炭素数4以上の炭化水素基を有する上記式 (A 1) で示される構造を有するモノマーを用いることによって、共重合体 (A) の結晶性が高まり、磁性キャリア粒子表面の離型性が向上させることができる。そのため、トナーへの素早い摩擦電荷の付与と磁性キャリア粒子へのトナーの付着を軽減する（離型性が増す）ことができる。

【0030】

上記式 (A 1) で示される構造を有するモノマーにおいて、R¹が炭素数10以上であることがより好ましい。

上記R¹の炭素数4以上の炭化水素基は、鎖式の炭化水素基であっても、環式の炭化水素基であってもよい。

【0031】

上記R¹が炭素数4以上の炭化水素基である、上記式 (A 1) で示される構造を有するモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

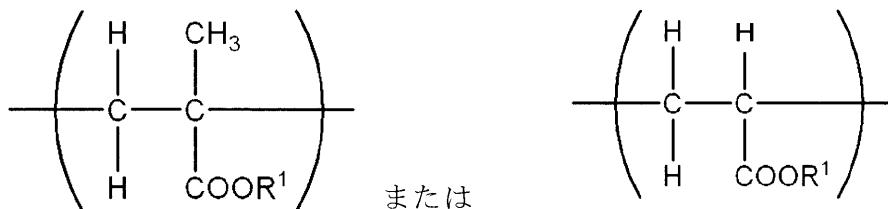
(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペントデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル及び(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸シクロブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘプチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペントニル。

【0032】

なお、上式 (A 1) で示される構造を有するモノマーから形成されるユニットとは、下記のユニットを意味する。

【0033】

【化7】



【0034】

さらに、上記共重合体 (A) は、下記式 (A 2) 又は下記式 (A 3) で示される構造を

20

30

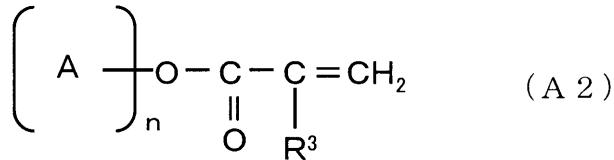
40

50

有するマクロモノマーを共重合成分とする共重合体であることが好ましい。

【0035】

【化8】

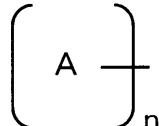


[前記式(A2)において、

【0036】

10

【化9】



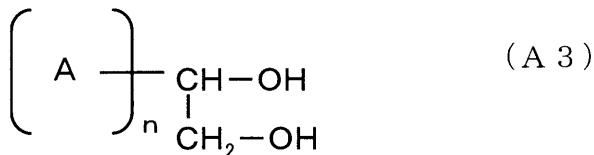
【0037】

は重量平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニット(以下、重合体ユニットAともいう)であり、R³はHまたはCH₃を示す。nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。]

20

【0038】

【化10】



[前記式(A3)において、上記重合体ユニットAは平均分子量3,000以上10,000以下の重合体ユニットであり、nは繰り返し回数を示し、正の整数を示す。]

30

【0039】

特に、上記樹脂組成物が、上記式(A2)、又は上記式(A3)で示される構造を有するマクロモノマーで形成されるユニットがグラフト鎖となるように重合された共重合体(A)を含有する場合、磁性コア粒子と樹脂組成物の密着性及び被覆層の韌性、耐摩耗性の発現により効果的である。

【0040】

上記重合体ユニットAは、重量平均分子量が3,000以上、10,000以下の重合体ユニットである。

従って、nは、上記重量平均分子量となるような繰り返し回数(正の整数)を示すが、30以上、100以下程度が好ましい。nが30未満であれば被覆層の韌性を発現に影響を与えやすく、100を超える場合は、主鎖との立体障害により共重合がうまくできない場合がある。

40

上記重合体ユニットAの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチルユニット、(メタ)アクリル酸ブチルユニット、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルユニット、スチレンユニット、スチレン-アクリロニトリルユニット等が挙げられる。

【0041】

主鎖に上記式(A1)で示される構造を有するモノマーのユニットに加え、メタクリル酸メチルモノマーを共重合させることができることがさらに好ましい。これにより、磁性キャリアの帶電量を高めると同時に、環境変動を抑えることができる。

これは、メタクリル酸メチルユニットが正帯電性を有すること、及び若干の親水性であることで、上記式(A1)で示される構造を有するモノマーのユニットが有する疎水性と

50

のバランスがとれることにより、環境変動が抑えられるものと推測される。

上記式(A1)で示される構造を有するモノマーと、上記式(A2)モノマー、又は上記式(A3)モノマーとのユニット比率(質量比)、すなわち、主鎖と側鎖との比率は、99.5:0.5以上、70.0:30.0が好ましい。また、上記式(A1)で示される構造を有するモノマーユニットとメタクリル酸メチルモノマーユニットとのユニット比率(質量比)は、99.0:1.0以上、20.0:80.0であることが好ましい。

【0042】

上記樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層は、導電性微粒子を含有することが好ましい。また、上記導電性微粒子が、カーボンブラック微粒子、マグネタイト微粒子、グラファイト微粒子、酸化チタン微粒子、及びアルミナ微粒子からなる群から選択される導電性微粒子を、1種または2種以上含有することが好ましい。これら導電性微粒子のうち、カーボンブラック微粒子は、粒径が小さく磁性キャリア表面に凹凸を生じにくいで、特に好ましい。上記導電性微粒子以外の粒子を用いた場合には、被覆層中に均一に分散することが難しいこと、及び、所望の動的抵抗率を得ることが難しいことから、現像性が低下する傾向にあり、より充分な画像濃度が得られない場合がある。

また、導電性微粒子を被覆層中に均一に存在させることで、磁性キャリアの抵抗を所望の範囲に制御することができる。また、長期にわたる耐久テストにおいても、導電性微粒子の被覆層からの脱離が生じにくく、初期の性能を維持することができる。

上記導電性微粒子を被覆層に分散する方法としては、被覆のための樹脂組成物を溶剤に溶解し溶液としたものに、導電性微粒子をサンドミル、ボールミル、ロールミル、ホモジナイザー、ナノマイザー、ペイントシェイカー、超音波等の公知の手段を利用して、分散する方法が挙げられる。

尚、カーボンブラック微粒子など、一次粒子径が20nm乃至50nmと微小領域の粒子では、寿工業社製のスパーアスペックミル、ウルトラアスペックミルなどの分散機を用いることにより、より高効率に粒度分布をシャープにすることができる。

上記導電性微粒子は、被覆層中に、被覆層に用いられる樹脂100質量部に対して、2質量部以上50質量部以下含有することが好ましい。これにより磁性キャリアの抵抗を下げすぎず、かつ磁性キャリア表面のカウンターチャージを除去しやすくすることができる。

【0043】

本発明において、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して被覆層を形成するための方法については、特に限定はなく公知の方法を用いることができる。

例えば、上記樹脂組成物を溶剤に希釈し、磁性コア粒子に添加する湿式方法や、溶剤を使用しないで樹脂組成物を粒子として磁性コア粒子に添加する乾式方法がある。

上記湿式方法に使用される溶剤は、樹脂組成物を溶解できるものであればよく、有機溶剤に可溶な樹脂である場合は、有機溶剤として、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノールが挙げられる。

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

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

【0044】

本発明に用いられるトナーの好ましい態様は、以下の第一の態様のトナーおよび第二の態様のトナーが挙げられる。

本発明に用いられる第一の態様のトナーは、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(以下、「第一の態様のトナー」とも称する)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

10

20

30

40

50

多く（50%以上）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。

【0045】

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。

【0046】

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。10

【0047】

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。20

【0048】

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。30

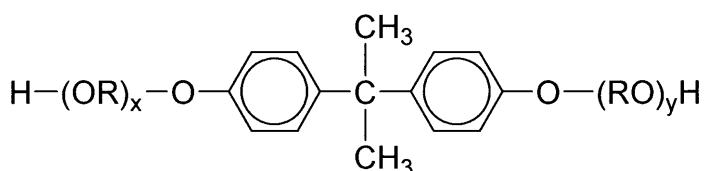
【0049】

第一の態様の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、より有效地に働く。40

【0050】

【化11】

(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。]

【0051】

10

また、第一の態様の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0.1mo1%以上1.9mo1%以下であることが好ましい。

【0052】

20

さらに、第一の態様の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。

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

なお、ビニル系重合体ユニットとは、ビニル系重合体に由来する部分を示す。ビニル系重合体ユニットまたはビニル系重合体は、後述のビニル系モノマーを重合させることで得られる。

【0053】

30

上記第二の態様のトナーは、直接重合法または水系媒質中より得られるトナー粒子を有するトナー(以下、「第二の態様のトナー」とも称する)である。第二の態様のトナーは、直接重合法で製造されてもよいし、あらかじめ乳化微粒子を作り、その後必要であれば着色剤、離型剤と一緒に凝集させて製造してもよい。後者により製造されるトナー粒子を有するトナーを「水系媒質中より得られるトナー」または「乳化重合法により得られるトナー」ともいう。

【0054】

40

第二の態様のトナーは、直接重合法または乳化重合法により得られる、ビニル系樹脂を主成分とする樹脂を有するトナー粒子を有することが好ましい。前記トナー粒子の主成分であるビニル系樹脂は、ビニル系モノマーの重合により製造される。ビニル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えばスチレン系モノマー、アクリル系モノマー；メタクリル系モノマー；エチレン不飽和モノオレフィン類のモノマー；ビニルエステル類のモノマー；ビニルエーテル類のモノマー；ビニルケトン類のモノマー；N-ビニル化合物のモノマー；その他のビニルモノマーが挙げられる。

【0055】

50

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

【0056】

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

10

【0057】

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

20

【0058】

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

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

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

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

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

30

その他のビニルモノマーとしては、ビニルナフタリン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体又はメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーは単独で又は2つ以上を用いることができる。

【0059】

ビニル系樹脂を製造する際に用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクシリペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,2-ビス(4,4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t-ブチルペルオキシ)トリアジンの如き過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩；過酸化水素が挙げられる。

40

【0060】

また、ラジカル重合性の三官能以上の重合開始剤の例としては、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-

50

オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)ブタンの如きラジカル重合性多官能重合開始剤が挙げられる。

【0061】

本発明の第一の態様のトナー及び第二の態様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(第一の態様のトナー及び第二の態様のトナー)は離型剤を含有することが好ましい。

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、またはそれらのブラック共重合物；カルナバワックス、モンantan酸エステルワックス、ベヘン酸ベヘニルの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

これらのうち、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。

【0062】

本発明に用い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、前記吸熱ピーク中の最大吸熱ピークの温度が50以上110以下であると、低温定着性と耐久性が良好なトナーとなりうる。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

トナーにおける荷電制御剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上10.0質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上5.0質量部以下であることがより好ましい。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帶電量の変化を小さくすることができる。

【0066】

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。

【0067】

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 3 0 、 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。

【 0 0 6 8 】

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 N C G 、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 G T R 、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 4 R 、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 3 B 、マンガン紫、ファストバイオレット B 、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー B C 、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。

10

【 0 0 6 9 】

また、上記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。

20

【 0 0 7 0 】

上記トナーは、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。

30

【 0 0 7 1 】

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。

40

【 0 0 7 2 】

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。

【 0 0 7 3 】

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、マグネットイト、フェ

50

ライトの如き磁性粉が挙げられる。

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

【0074】

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。微粒子が外添されることにより、流動性や転写性が向上しうる。トナー表面に外添される外添剤は、酸化チタン微粒子、酸化アルミナ微粒子、およびシリカ微粒子のいずれかの無機微粒子を含むことが好ましい。前記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が添加されていることが好ましい。理由としては、上記特定粒子径の無機微粒子の外添により、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。上記特定粒子径の無機微粒子の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。

【0075】

上記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(ジオクチルパイルオフオスフェート)オキシアセテートチタネートが挙げられる。

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

【0076】

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。これらの脂肪酸金属塩の金属としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムが挙げられる。

疎水化処理を行うためのシリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルが挙げられる。

【0077】

上記疎水化処理は、無機微粒子に対して1質量%以上30質量%以下(より好ましくは3質量%以上7質量%以下)の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。

【0078】

上記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。

【0079】

10

20

30

40

50

上記トナーと本発明の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。

【0080】

以下、本発明の画像形成方法の各工程について詳しく説明する。

<帯電工程>

帯電工程は、帯電手段を用いて、感光体の表面に電荷を付与して感光体を帯電させる工程である。該帯電手段には、コロナ帯電手段のように、感光体に対して非接触で感光体を帯電させる装置や、導電性のローラやブレードを感光体に接触させて感光体を帯電させる装置が使用可能である。

10

【0081】

<(静電)潜像形成工程>

(静電)潜像形成工程において、露光手段として公知の露光装置が使用できる。例えば、露光装置の光源は半導体レーザまたは発光ダイオードが用いられ、ポリゴンミラー、レンズ、ミラーから成る走査光学系ユニットを用いることができる。

静電潜像を形成できる領域には、主走査方向の領域と副走査方向の領域がある。感光体上における主走査方向の領域は、感光体の回転軸に平行な方向におけるレーザビーム照射開始可能位置からレーザビーム照射終了位置までの領域である。また、感光体表面上における副走査方向の領域は、画像データ1ページ分における最初の主走査ラインの照射可能位置から最終の主走査ラインの照射可能位置までの領域である。

20

静電潜像形成工程について具体的に説明する。まずは、光源である半導体レーザからレーザビームを回転するポリゴンミラーに照射する。そして、周期的に偏向して反射されるレーザビームを走査レンズによって集束させて、副走査方向に回転する感光体上を副走査方向と直交する主走査方向に反復走査することで、感光体上に静電潜像の露光を行う。

トナーを用いた画像形成装置においては、この静電潜像形成可能領域を変更し、全面縁無し対応の印刷モード(縁無しコピー)としてもよい。

縁無しコピーは、静電潜像形成可能領域の主走査方向領域及び/又は副走査方向領域が大きくなる。なぜなら、縁無しコピーを行った場合には、画像データのイメージサイズと記録材の実際のサイズとの微少なサイズ誤差による余白の発生を修正し消去するために、記録材のサイズ以上の縁無しコピー用倍率に反映させる必要があるためである。

30

縁無しコピーが選択されると、露光装置は、主走査画素クロックおよびポリゴンミラー回転周期を設定することによって、画像の解像度を設定する。主走査画素クロックの設定は、書込みクロック生成回路によって行われる。ポリゴンミラー回転周期の設定は、ポリゴンミラーの回転モータ制御回路によって行われる。また、露光装置は、主走査画素クロックおよびポリゴン回転周期の設定を微調整することによって、縁有り印刷モード時の主走査倍率調整、副走査倍率調整を行う。これをもとに、縁無しコピーにおける縁無し画像用の主走査倍率調整、副走査倍率調整を行う。

このように、静電潜像工程で感光体上に形成された静電潜像は、現像工程で現像剤によってトナー像として可視像化されることになる。

40

【0082】

<現像工程>

現像工程は、主として磁性キャリアが不要な一成分系接触現像方法とトナーと磁性キャリアを有する二成分系現像方法に分けられるが、本発明においては二成分系現像方法である。

二成分系現像方法としては、磁石を内包した現像剤担持体(現像スリープ)上に二成分系現像剤の磁気ブラシを形成し、該磁気ブラシを現像剤層厚規制部材により所定の層厚にコートした後、感光体に対向する現像領域へと搬送する。該現像領域においては、感光体と現像スリープの間に所定の現像バイアスを印加しながら、該磁気ブラシを感光体表面に近接/又は接触させることによって、上記静電潜像をトナー像として顕像化する方法であ

50

る。

【0083】

< 転写工程、転写体クリーニング工程 >

転写工程は、コロナ転写手段のように、感光体に対して非接触で感光体表面のトナー像を転写材に転写させる方法や、ローラや無端状ベルトの転写部材を感光体に接触させて感光体表面のトナー像を転写材に転写させる方法が有り、いずれも使用可能である。また、中間転写体のクリーニングは、ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニングあるいはそれらの組み合わせ等、任意のクリーニング装置が使用可能である。

【0084】

< 感光体クリーニング工程 >

また、本発明の画像形成方法においては、図4に示したように、転写後で帯電工程の前に感光体上の転写残トナーをクリーニングするクリーニング装置9を更に含んでもよい。

クリーニング装置9においては、ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラクリーニング等の公知の方法があるが、いずれも使用可能である。

【0085】

< 均し工程 >

本発明においては、図5に示したように、転写後で帯電工程の前に感光体上の転写残トナーを均し、現像時の転写残トナーの回収率を向上させるために、転写残トナーの帯電極性の均一化を目的として、均し装置(補助ブラシ帯電装置)10を更に含んでもよい。

均し装置10においては、トナーが負帯電性の場合は、転写残トナーを負帯電させるバイアスを印加されることにより、帯電工程での帯電部材への転写残トナーの付着が軽減できるため好ましい。これにより、現像時における転写残トナーの回収率が向上する。また、均し部材としては、ブラシ状のものが好ましく用いられる。更にこのような均し部材は、複数個設けることにより、帯電部材への転写残トナーの付着の軽減や、現像時における転写残トナーの回収率が高まるため好ましい。

【0086】

< 定着工程 >

定着工程は、従来の一対のローラからなるハードローラ系の定着装置や、高速化や省エネ化に対応した軽圧定着システムを用いたベルト定着装置など、いずれの定着装置も使用可能である。

【0087】

本発明の画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置の一例を図3に示す。図3中のPK、PY、PC、PM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3において、静電潜像担持体である電子写真感光体1K、1Y、1C、1Mは図中矢印方向に回転する。各感光体は帯電手段である帯電装置2K、2Y、2C、2Mにより帯電され、帯電した各感光体表面には、静電潜像形成手段である露光装置3K、3Y、3C、3Mによりレーザ光を投射し、静電潜像を形成する。その後、現像手段である現像装置4K、4Y、4C、4Mにより静電潜像はトナー像として可視像化され、転写手段である転写装置5K、5Y、5C、5Mにより中間転写体6に転写される。さらに転写手段である転写装置7により、転写材Pに転写され、転写材Pは、定着手段である定着装置8により加熱定着され、画像として出力される。そして11は転写ベルトのクリーニング部材であり、転写残トナー、キャリアなどを回収する。

【0088】

以下に、本発明に関わる測定方法について述べる。

< トナーの重量平均粒子径(D4)の測定方法 >

トナーの重量平均粒子径(D4)は、100μm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

10

20

30

40

50

Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、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ない、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。

尚、測定、解析を行なう前に、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、Kd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した。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した。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、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れた。10

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、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定した。

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/秒にて行った。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーの内汚れと気泡を除去しておいた。20

(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、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加えた。20

(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 Tetra 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、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加した。30

(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た。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ビーカーの高さ位置を調整した。30

(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、分散させた。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続した。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した。30

(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%となるよう調整した。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行った。

(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、重量平均粒子径(D4)を算出した。尚、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」が重量平均粒子径(D4)である。40

【0089】

<ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による樹脂の分子量の測定方法>

樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、以下の条件で測定した。

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05乃至0.6質量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50~200 μl注入して測定した。

検出器にはRI(屈折率)検出器を用いた。カラムとしては、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。このような市販のポリスチレンゲルカラムの組み合わせとしては、例えば、W a t e r s 社製の μ - s t y r a g e 1 5 0 0 、 1 0 3 、 1 0 4 、 1 0 5 の組み合わせや、昭和電工社製の s h o d e x K A - 8 0 1 、 8 0 2 、 8 0 3 、 8 0 4 、 8 0 5 、 8 0 6 、 8 0 7 の組み合わせが好ましい。

試料である樹脂の分子量の測定にあたっては、樹脂の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、P r e s s u r e C h e m i c a l C o . 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の、分子量が 6×10^2 、 $2 \cdot 1 \times 10^3$ 、 4×10^3 、 $1 \cdot 7 5 \times 10^4$ 、 $5 \cdot 1 \times 10^4$ 、 $1 \cdot 1 \times 10^5$ 、 $3 \cdot 9 \times 10^5$ 、 $8 \cdot 6 \times 10^5$ 、 2×10^6 、 $4 \cdot 4 8 \times 10^6$ のものを用いた。少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。
10

【 0 0 9 0 】

< 磁性キャリアの平均円形度及び円形度分布の測定 >

磁性キャリアの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「 F P I A - 3 0 0 0 型」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定・解析条件で測定した。

具体的な測定方法としては、イオン交換水 2 0 m l 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適量加えた後、測定試料 0 . 0 2 g を加え、発振周波数 5 0 k H z 、電気的出力 1 5 0 W の卓上型の超音波洗浄器分散機（例えば「 V S - 1 5 0 」（ヴェルヴォクリーア社製など）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 1 0 以上 4 0 以下となる様に適宜冷却する。
20

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「 P S E - 9 0 0 A 」（シスメックス社製）を使用した。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、H P F 測定モードで、トータルカウントモードにて 2 0 0 0 個のトナー粒子を計測して、粒子解析時の 2 値化閾値を 8 5 % とし、解析粒子径を円相当径 2 . 0 0 μm 以上、 2 0 0 . 0 0 μm 以下に限定し、磁性キャリアの平均円形度を求めた。

そして 0 . 2 0 0 以上 0 . 9 5 0 以下に円形度を規定することで、磁性キャリアの平均円形度が 0 . 9 5 0 以下の個数とした。0 . 9 5 0 以下の個数を、円形度を規定しない場合の数（円形度が 0 . 2 0 0 以上 1 . 0 0 0 以下）で割ることで、存在率を算出した。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば D u k e S c i e n t i f i c 社製 5 2 0 0 A をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行った。その後、測定開始から 2 時間毎に焦点調整を実施した。
30

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、解析粒子径を円相当径 2 . 0 0 μm 以上、 2 0 0 . 0 0 μm 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った。

【 0 0 9 1 】

< E t 1 0 0 (m J) の測定方法 >

本発明における、 E t 1 0 0 (m J) は、回転式ブレードによる流動性測定法により測定した。測定装置として、粉体流動性分析装置パウダーレオメータ F T - 4 (F r e e m a n T e c h n o l o g y 社製)（以下、「 F T - 4 」と省略する場合がある）を用いた。
40

上記装置は、粉体サンプル中でブレードを移動させ、一定の流動測定とパターンの流れを起こさせる。サンプル中の粒子はブレードが近接すると流動し、通過するとブレードは以後に落下して再び静止する。ブレードが粉体中を移動するのに必要としたエネルギーが計算され、この値から、種々の流動性指数が計算される。ブレードはプロペラ型で、回転すると同時に上又は下方向にも運動するので先端はらせんを描くことになる。回転速度と上下運動を変化させることによりブレードのらせん経路の角度や速度を調節することができる。ブレードが右回りのらせん経路に沿って移動するときには粉体を均一に混ぜる作用がある。逆に左回りのらせん経路に沿って移動するときにはブレードは粉体から抵抗を受
50

けることになる。

具体的には、以下の操作により測定を行った。尚、全ての操作において、プロペラ型ブレードは、FT-4測定専用48mm径ブレード(48mm×10mmのブレード板の中心に法線方向に回転軸が存在し、ブレード板は、両最外縁部分(回転軸から24mm部分)が70°、回転軸から12mmの部分が35°といったように、反時計回りになめらかにねじられたもので、材質はSUS製。型番：C210。以下、「ブレード」と省略する場合がある)を用いた。

まず、FT-4測定専用50mm×160mlスプリット容器(型番：C203。容器底面からスプリット部分までの高さ82mm。材質は、ガラス。以下、容器と省略する場合がある)に23%、60%環境に3日以上放置された磁性キャリアを容器に溢れるくらい入れ、磁性キャリア粉体層とした。

【0092】

(1) コンディショニング操作

(a) ブレードの回転スピード(ブレードの最外縁部の周速)を60(mm/sec)、磁性キャリア粉体層への垂直方向の進入速度を、移動中のブレードの最外縁部が描く軌跡と粉体層表面とのなす角(以降、「なす角」と省略する場合がある)が5(deg)のスピードで、粉体層表面に対して時計回り(ブレードの回転により粉体層がほぐされる方向)の回転方向に、磁性キャリア粉体層表面から磁性キャリア粉体層の底面から10mmの位置までブレードを進入させる。

その後、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)、磁性キャリア粉体層への垂直方向の進入速度を、なす角が2(deg)のスピードで、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、磁性キャリア粉体層の底面から1mmの位置までブレードを进入させる操作を行う。

その後、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)、磁性キャリア粉体層からの抜き取り速度をなす角が5(deg)のスピードで、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、磁性キャリア粉体層の底面から100mmの位置までブレードを移動させ、抜き取りを行う。

抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着した磁性キャリアを払い落とす。

(b) 一連の上記(1)-(a)の操作を5回行うことで、磁性キャリア粉体層中に巻き込まれている空気を取り除き、安定した磁性キャリア粉体層を作る。

(2) スプリット操作

上述のFT-4測定専用セルのスプリット部分で磁性キャリア粉体層をすり切り、粉体層上部の磁性キャリアを取り除くことで、同じ体積の磁性キャリア粉体層を形成する。

(3) 測定操作

(i) Et100(mJ)の測定

(a) 上記(1)-(a)と同様の操作を一回行う。

(b) 次にブレードの回転スピードを100(mm/sec)、磁性キャリア粉体層への垂直方向の進入速度を、なす角が5(deg)のスピードで、粉体層表面に対して反時計回り(ブレードの回転により粉体層が押し込まれる方向)の回転方向に、磁性キャリア粉体層の底面から10mmの位置までブレードを进入させる。

その後、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)、磁性キャリア粉体層への垂直方向の進入速度を、なす角が2(deg)のスピードで、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、粉体層の底面から1mmの位置までブレードを进入させる操作を行う。

その後、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)、粉体層からの垂直方向の抜き取り速度をなす角が5(deg)のスピードで、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、粉体層の底面から100mmの位置までブレードの抜き取りを行う。

抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着した磁性キャリアを払い落とす。

(c) 上記、(b)の一連の操作を7回繰り返す。

10

20

30

40

50

上記(c)の操作において、7回目のプロペラ型ブレードの最外縁部の周速を100(m m / sec)で回転させながら容器内の磁性キャリア粉体層中に垂直に進入させ、磁性キャリア粉体層の底面から100mmから測定を開始し、底面から10mmの位置までブレードを進入させたときに得られる、回転トルクと垂直荷重の総和E_tを、E_t100(mJ)とした。

【0093】

<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)を用いて測定した。

セル S Mセル(10mL)

サンプル量 2.0g

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

【0094】

<微粒子の個数平均粒径の測定方法>

微粒子の個数平均粒径は、磁性キャリアの被覆層をトルエンなど被覆層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)により測定した。粒径が5nm以上の粒子をランダムに500個抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを個数平均粒径とした。500個の粒子の粒径分布(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個数平均粒径を算出した。

【0095】

<磁性キャリア及び磁性コア粒子の体積分布基準の50%粒径(D50)の測定方法>

磁性キャリア及び磁性コア粒子の粒度分布は、マイクロトラックMT3300EX(日機装社製)を用いて測定を行った。測定には、乾式測定用のTurbotrac試料供給機を装着して行った。粒径は体積基準の50%粒径(D50)として求めた。

【0096】

<樹脂組成物のガラス転移点(Tg)測定>

樹脂組成物のガラス転移点(Tg)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正是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。

具体的には、樹脂組成物約10mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲30以上200以下の間で、昇温速度10/minで測定を行う。この昇温過程で、温度40以上100以下の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂組成物のガラス転移点(Tg)とする。

【0097】

<回転体とケーシングの内周部との間の空間に対する、樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子(被処理物)の空間充填率の測定方法>

被覆処理装置の回転体とケーシングの内周部との間の空間に水を満たし、使用した水の体積[c m³] (即ち、該空間の体積[c m³])を測定した。

次に、固着処理される樹脂組成物を磁性コア粒子の表面に被覆処理して形成された被覆層を有する磁性キャリアと微粒子(被処理物)を処理時の組成となるように混合し混合物を作製した。該混合物を、パウダーテスタPT-R(ホソカワミクロン社製)を用い、固め見掛け密度(g/c m³)の測定を行った。

測定環境は、23、50%RHで行った。また、測定方法は、上記混合物を、目開き

10

20

30

40

40

50

150 μm の篩を用いて、振幅を1mmで振動させながらちょうど100mlとなるまで混合物を補給しつつ、金属性カップを振幅18mmにて上下往復180回タッピングさせ、タッピング後の混合物から、固め見掛け密度P(g/cm³)を計算した。

ついで、下記に示した算出式により空間充填率(%)を得た。

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

空間充填率(%)は上記混合物の仕込み量(質量)を変えることで調整することができる。

【実施例】

【0098】

以下に、製造例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の配合における「部」、「%」は特に説明が無い場合は質量基準である。

【0099】

<樹脂Aの製造例(ハイブリッド樹脂)>

ビニル系重合体として、スチレン1.9mol、2-エチルヘキシリクリート0.21mol、フマル酸0.15mol、-メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ロートに入れた。また、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン7.0mol、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3.0mol、テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及びヘキサン酸錫0.8gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を5時間かけて滴下した。次いで200に昇温を行い、4.5時間反応させてハイブリッド樹脂(樹脂A)を得た。該樹脂Aのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量測定の結果を表1に示す。なお、表1において、Mwは重量平均分子量であり、Mnは数平均分子量であり、Mpはピーク分子量である。

【0100】

【表1】

	Mw	Mn	Mw/Mn	Mp
樹脂A	66000	4500	15	7500

【0101】

[シアントナーの製造]

- ・樹脂A 60質量部
- ・シアン顔料(Pigment Blue 15:3) 40質量部

上記の処方でニーダーミキサーにより溶融混練し、シアンマスター バッチを作製した。

次いで、

- ・樹脂A 86.5質量部
- ・精製パラフィンワックス(最大吸熱ピーク: 70、Mw = 450、Mn = 32) 5.0質量部
- ・上記シアンマスター バッチ(着色剤分40質量%) 22.5質量部
- ・ジターシャリップチルサリチル酸のアルミニウム化合物(荷電制御剤) 1.0質量部

上記の処方で十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で混練物温度が150になるよう溶融混練し、冷却後ハンマー ミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎した。さらにターボ工業製のターボ・ミル(RSローター/SNBライナー)を用いて7μm程度に微粉碎物を作った。次にホソカワミクロン社製のファカルティを用

10

20

30

40

50

いて、分級と同時に球形化を行うことで重量平均粒子径 (D₄) が 7.4 μm の、シアン粒子（トナー粒子）を得た。

【0102】

上記シアン粒子（トナー粒子）100質量部に対して、アナターゼ型酸化チタン微粉末（BET比表面積 8.0 m²/g、イソブチルトリメトキシシラン 1.2 質量%処理）1.0 質量部、さらにオイル処理シリカ（BET比表面積 9.5 m²/g、シリコーンオイル 1.5 質量%処理）1.5 質量部、ゾルゲルシリカ（BET比表面積 2.4 m²/g、個数平均粒径 (D₁) : 110 nm) 1.5 質量部を投入して、ヘンシェルミキサーにより外添してシアントナーとした。

【0103】

[磁性コア粒子（磁性成分分散型樹脂コア粒子）1～4の製造例]

・フェノール	1.0 質量部
・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 3.6 質量%水溶液）	1.6 質量部
・マグネタイト微粒子（個数平均粒径 200 nm）	8.4 質量部

を、フラスコに導入し、40にしてよく混合した。このときの反応媒体中の溶存酸素量は 9.00 g / m³ であった。次いで 65まで加温しながら、この反応媒体中に窒素ガスを導入した。窒素ガスの導入量の流量を 250 cm³ / 分とし、30分間のガス置換を行った。30分間のガス置換後の反応媒体中の溶存酸素量は 0.90 g / m³ であった。

その後、窒素導入量を 50 cm³ / 分に抑えながら、酸素が入らないようにして 28 質量%アンモニア水 4 質量部および水 8 質量部をフラスコに加えた。フラスコに設置された攪拌機を用いて攪拌しながら平均昇温速度 3 / 分で、65から 85に加熱した。85にて保持し、3時間重合反応させて硬化させた。このときの攪拌機の攪拌翼の周速は 2.2 m / 秒とした。

重合反応させた後、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 (5 hPa 以下) にて、60で乾燥して、体積分布基準の 50%粒径 (D₅₀) が 5.4 μm の磁性成分分散型樹脂コア粒子 1 を得た。

攪拌翼の周速を変更する以外は、磁性成分分散型樹脂コア粒子 1 と同様に作製し、磁性成分分散型樹脂コア粒子 2～4 を得た。磁性成分分散型樹脂コア粒子 2 の D₅₀ は 4.8 μm、磁性成分分散型樹脂コア粒子 3 の D₅₀ は 5.8 μm、磁性成分分散型樹脂コア粒子 4 の D₅₀ は 6.2 μm であった。

【0104】

[磁性コア粒子（磁性成分分散型樹脂コア粒子）5の製造例]

・フェノール	1.0 質量部
・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド 3.6 質量%水溶液）	1.6 質量部
・マグネタイト微粒子（個数平均粒径 200 nm）	6.0 質量部
・ヘマタイト微粒子（個数平均粒径 700 nm）	2.4 質量部

上記配合に変更すること、及び攪拌翼の周速を変更する以外は、磁性成分分散型樹脂コア粒子 1 と同様に作製し、D₅₀ が 4.4 μm の磁性成分分散型樹脂コア粒子 5 を得た。

【0105】

[磁性成分分散型樹脂コア粒子 6 の製造例]

・スチレン-メチルメタクリレート共重合体 (スチレン : メチルメタクリレート (質量基準) は 7.5 : 2.5)	3.0 質量部
・マグネタイト微粒子（個数平均粒径 200 nm）	7.0 質量部

上記材料を加压ニーダーで溶融混練し、機械式で粉碎し、さらに熱風処理することで球形化した後、分級を行って、D₅₀ が 4.4 μm の磁性成分分散型樹脂コア粒子 6 を得た。

【0106】

[被覆樹脂 1 の製造例]

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（メタクリロイル基）を有する重量平均分子量 5,000 のメタクリル酸メチルマクロマー（平均値 n =

10

20

30

40

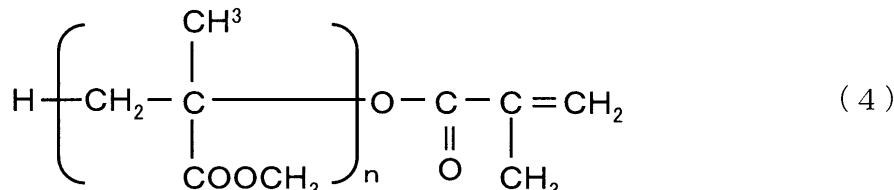
50

50) 35質量部と、下記式(5)で示される構造を有するシクロヘキシリルユニットとしてエステル部位を有するメタクリル酸シクロヘキシリルモノマー65質量部を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管、及びすり合わせ方式攪拌装置を有する四つ口フラスコに加えた。さらにトルエン90質量部、メチルエチルケトン110質量部、及びアゾビスイソバレロニトリル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、重合反応終了後、洗浄を繰り返し、グラフト共重合体溶液(固体分33質量%)を得た。この溶液のゲルパークミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量は、56,000であった。また、Tgは94°であった。

【0107】

【化12】

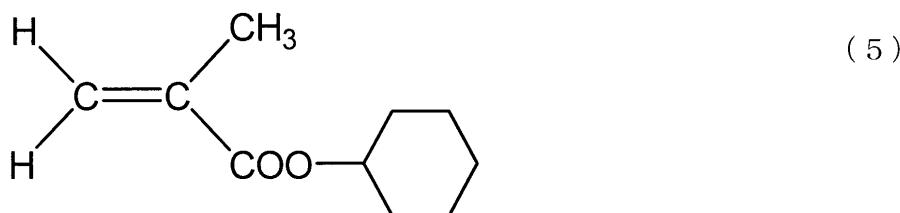
10



【0108】

【化13】

20



【0109】

得られたグラフト共重合体溶液を固体分濃度10質量%になるようにトルエンで希釈して被覆樹脂1を得た。

【0110】

〔被覆樹脂2の製造例〕

30

被覆樹脂1で使用したマクロマー及びモノマーを、メタクリル酸メチルモノマー100質量部のみに変更する以外、被覆樹脂1と同様にして、被覆樹脂2を作製した。得られた被覆樹脂2は、重量平均分子量が80,000、Tgが101°であった。

【0111】

〔磁性キャリア1の製造例〕

・被覆樹脂1(固体分として) 1.5質量部

・磁性コア粒子1 100質量部

上記材料をナウタミキサー(ホソカワミクロン(株))にて、60°で2時間の湿式コートを行い、樹脂被覆処理された磁性キャリア粒子1を得た。さらに、図1に示された被覆処理装置を用い、下記処方に添加剤の固着を行って、磁性キャリア1を得た。

被覆処理装置の構成は、攪拌羽根の軸方向に対する角度を45°、端部の重なりを5mmとした。また、添加剤の固着処理条件は、攪拌羽根とケーシングの内周部との間隙を3.0mm、空間充填率を90%、攪拌羽根の回転数を1600rpm、処理時間を20分間で行った。尚、被覆処理装置のジャケットには20°の冷却水を導入し、固着処理時の被処理物が処理されるときの温度は56°であった。該処理終了後に75μ開口の篩いを通して、D50が55μmの磁性キャリア1を得た。

・樹脂被覆処理磁性キャリア粒子1 100質量部

・ゾルゲルシリカ(個数平均粒径140nm) 0.75質量部

【0112】

50

[磁性キャリア2～11の製造例]

表2に示すように、磁性コア粒子、被覆樹脂、添加微粒子の種類、及び添加微粒子の添加量を変更させること以外は、磁性キャリア1と同様に作製し、磁性キャリア2～11を得た。

【0113】

【表2】

磁性キャリア	磁性コア粒子	被覆樹脂	添加微粒子			D50 (μm)
			材料	個数平均粒径	添加量 (質量%)	
磁性キャリア1	磁性コア粒子1	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	140nm	0.75	55
磁性キャリア2	磁性コア粒子2	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	85nm	0.50	49
磁性キャリア3	磁性コア粒子3	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	190nm	0.75	60
磁性キャリア4	磁性コア粒子4	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	290nm	0.75	64
磁性キャリア5	磁性コア粒子5	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	85nm	0.50	45
磁性キャリア6	磁性コア粒子5	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	60nm	0.50	45
磁性キャリア7	磁性コア粒子6	被覆樹脂1	アルミナ	90nm	0.60	45
磁性キャリア8	磁性コア粒子6	被覆樹脂1	チタニア	280nm	0.60	45
磁性キャリア9	磁性コア粒子6	被覆樹脂1	-	-	-	45
磁性キャリア10	磁性コア粒子4	被覆樹脂1	ゾルゲルシリカ	380nm	0.75	66
磁性キャリア11	磁性コア粒子4	被覆樹脂2	ゾルゲルシリカ	290nm	0.75	64

【0114】

【現像剤の作製】

10質量部のシアントナーと、90質量部の磁性キャリア1を混合し、二成分系現像剤1とした。同様にシアントナーと磁性キャリア2乃至11を混合したものを、それぞれ二成分現像剤2乃至11とした。また、各磁性キャリアの特性を表3に示す。

【0115】

<実施例1乃至6、及び比較例1乃至5>

上記の現像剤を、下記に示す高速仕様に改造した、キヤノン(株)製フルカラー複写機IRC5180改造機を用いて、下記に示す評価を実施した。

上記改造の内容は、高速対応で75枚/分の出力スピードに変更したことである。

各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3に示す。

【0116】

<白ポチの評価>

常温低湿環境下(23 / 5 %)、単色モードでA4画像(印字比率: 60 %)を500枚出力した。その後、A4画像(印字比率: 100 %)3枚連続で出力した。目視で白く抜けている数をカウントした。

(評価基準)

- A : 拡大観察によっても抜けている部分の殆どない画像で非常に良好
- B : 目視によっても抜けている部分が2個以下/枚の少ない画像で良好
- C : 目視で抜けている部分が、4個/枚ある。
- D : 目視で抜けている部分が、5個以上/枚ある。

【0117】

10

20

30

40

50

< ハーフトーン (H T) におけるスジの評価方法 >

常温低湿環境下 (23 / 5 %) 、単色モードで [(T トナーの質量 (T) / 現像剤の質量 (D) : (T / D)] を 3 質量 % にした二成分現像剤を用いて実験を行った。A 4 画像 (印字比率 : 0 %) を 5000 枚出力した後、一旦現像剤だけを取り出し、(T / D) が 10 質量 % になるようトナーを混合した。その後、現像剤を現像器に入れ、A 4 画像 (印字比率 : 10 %) 2000 枚連続で出力した後、A 4 画像全面にハーフトーン画像を 3 枚連続で出力した。ちなみにハーフトーン画像は、X - R i t e 500 型 (X - r i t e 社製) で濃度 0.5 であった。目視でスジになっている本数をカウントした。

(評価基準)

A : スジがなく、綺麗で非常に良好

B : 1 本以内 / 枚で良好

C : 2 本以上 4 本未満 / 枚

D : 4 本以上 / 枚

10

【 0118 】

< 濃度変動の評価方法 >

常温低湿環境下 (23 / 5 %) 、単色モードで A 4 画像 (印字比率 : 30 %) を 5000 枚出力した後、A 4 画像 (印字比率 : 1 %) を 5000 枚出力した。さらに A 4 画像 (印字比率 : 30 %) を 5000 枚出力し、100 枚毎に画像濃度を X - R i t e 500 型 (X - r i t e 社製) で測定した。

20

(評価基準)

A : 濃度変動幅が 0.05 未満で非常に良好

B : 濃度変動幅が 0.05 以上 0.1 未満で良好

C : 濃度変動幅が 0.1 以上 0.2 未満

D : 濃度変動幅が 0.2 以上

【 0119 】

【表3】

		キャリア特性		画質		
		Et100	平均円形度 0.950以下 の存在率	白ポチ	HTスジ	濃度変動
実施例1	現像剤1	830mJ	0.4個数%	A	A	A
実施例2	現像剤2	890mJ	0.9個数%	A	A	A
実施例3	現像剤3	770mJ	0.6個数%	A	A	A
実施例4	現像剤4	720mJ	0.5個数%	A	A	B
実施例5	現像剤5	950mJ	1.8個数%	B	B	A
比較例1	現像剤6	1090mJ	1.9個数%	C	B	A
比較例2	現像剤7	1250mJ	1.5個数%	D	B	C
比較例3	現像剤8	1150mJ	3.5個数%	C	C	C
比較例4	現像剤9	1350mJ	3.5個数%	D	C	D
比較例5	現像剤10	670mJ	0.8個数%	B	C	C
実施例6	現像剤11	930mJ	0.9個数%	B	B	B

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】本発明の磁性キャリアの製造に用いた被覆処理装置の一例を示す模式図である。

30

【図2-1】本発明の磁性キャリアの製造に用いた被覆処理装置の一例を示す模式図である。

【図2-2】本発明の磁性キャリアの製造に用いた被覆処理装置の一例を示す模式図である。

【図3】フルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図4】画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図5】画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0121】

- 1 : 感光体
- 2 : 帯電装置
- 3 : 露光装置
- 4 : 現像装置
- 5 : 転写装置
- 6 : 中間転写体
- 7 : 転写装置
- 8 : 定着装置
- 9 : クリーニング装置
- 10 : 均し装置(補助ブラシ帶電装置)
- 11 : 転写ベルトのクリーニング部材

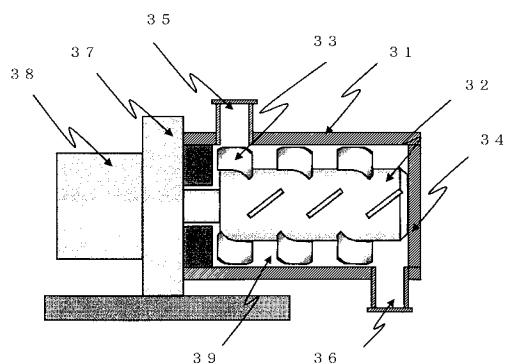
40

50

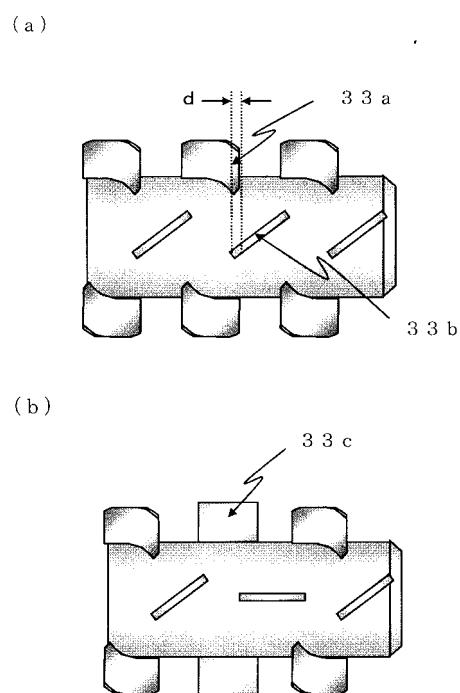
1 K、1 Y、1 C、1 M : 感光体
 2 K、2 Y、2 C、2 M : 帶電装置
 3 K、3 Y、3 C、3 M : 露光装置
 4 K、4 Y、4 C、4 M : 現像装置
 5 K、5 Y、5 C、5 M : 転写装置
 17 K、17 Y、17 C、17 M : 現像剤担持体
 P : 転写材
 PK、PY、PC、PM : 画像形成ユニット
 31 : ケーシング
 32 : 回転体
 33、33a、33b、33c : 攪拌羽根
 34 : ジャケット
 35 : 投入口
 36 : 排出口
 37 : 支持体
 38 : 駆動部
 39 : 空間
 d : 攪拌羽根の位置関係を示す間隔

10

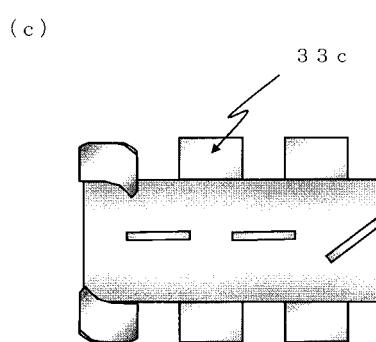
【図1】



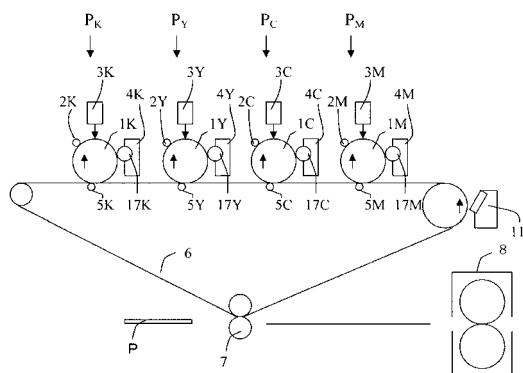
【図2-1】



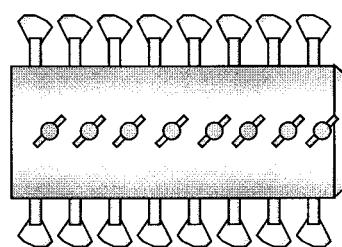
【図 2 - 2】



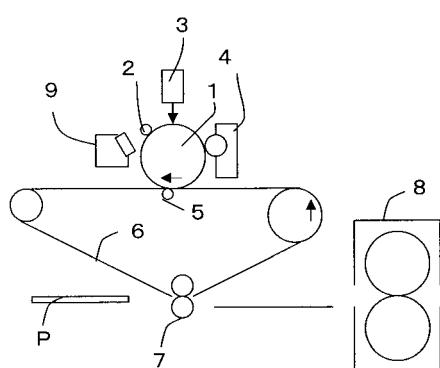
【図 3】



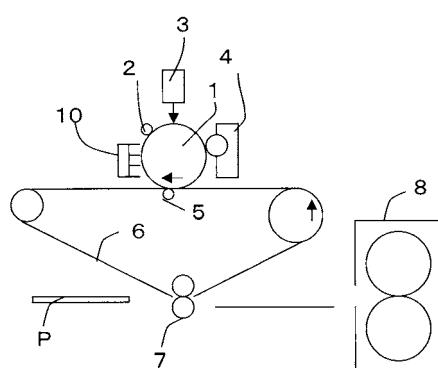
(d)



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(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 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 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 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

(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

F ターム(参考) 2H005 BA03 BA07 CB13 EA05 EA06 EA07 EA10 FA01