

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6403816号
(P6403816)

(45) 発行日 平成30年10月10日(2018.10.10)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/113 (2006.01)

G03G 9/113 351

G03G 9/107 (2006.01)

G03G 9/107 321

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/113 362

G03G 9/107 331

G03G 9/087 331

請求項の数 13 (全 40 頁)

(21) 出願番号

特願2017-19724 (P2017-19724)

(22) 出願日

平成29年2月6日(2017.2.6)

(65) 公開番号

特開2017-142496 (P2017-142496A)

(43) 公開日

平成29年8月17日(2017.8.17)

審査請求日

平成29年9月11日(2017.9.11)

(31) 優先権主張番号

特願2016-22014 (P2016-22014)

(32) 優先日

平成28年2月8日(2016.2.8)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信

(74) 代理人 100100549

弁理士 川口 嘉之

(74) 代理人 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

(74) 代理人 100155871

弁理士 森廣 亮太

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁性を有するフェライト系芯材粒子、該フェライト系芯材粒子上の中間層、及び該中間層上の樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該中間層は、アミノ基を有する化合物を含有し、

該樹脂被覆層は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含むモノマーの重合体である被覆用樹脂Aを含有し、

該中間層中の該アミノ基を有する化合物の含有量が、該フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.090質量部以下であり、

該磁性キャリア粒子中の該樹脂被覆層の含有量が、該フェライト系芯材粒子及び該中間層の合計質量100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下であり、10

該樹脂被覆層は、

(i) 脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体であり、酸価が0.0mg KOH/g以上3.0mg KOH/g以下の被覆用樹脂A、及び、

(ii) (メタ)アクリル酸を含むモノマーの重合体であり、酸価が3.5mg KOH/g以上5.0mg KOH/g以下の被覆用樹脂B

を含有する、

ことを特徴とする磁性キャリア。

【請求項 2】

10

20

前記被覆用樹脂Aは、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及びマクロモノマーを含むモノマーの共重合体を含有し、

該マクロモノマーは、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる1種以上のモノマーの重合体である、請求項1に記載の磁性キャリア。

【請求項3】

前記中間層中の前記アミノ基を有する化合物の含有量が、前記フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.080質量部以下である、請求項1または2に記載の磁性キャリア。10

【請求項4】

前記中間層中の前記アミノ基を有する化合物の含有量が、前記フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.060質量部以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の磁性キャリア。

【請求項5】

前記中間層中の前記アミノ基を有する化合物の含有量が、前記フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.020質量部以上0.080質量部以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の磁性キャリア。

【請求項6】

前記樹脂被覆層の最小膜厚が、0.010μm以上4.000μm以下である、請求項1~5のいずれか1項に記載の磁性キャリア。20

【請求項7】

前記樹脂被覆層が、前記アミノ基を有する化合物を含有し、
前記樹脂被覆層中の前記アミノ基を有する化合物の含有量が、4.0質量%以下である
、請求項1~6のいずれか1項に記載の磁性キャリア。

【請求項8】

前記フェライト系芯材粒子が、
空孔を有する多孔質粒子、及び
該空孔に充填されている樹脂
を有する粒子である、請求項1~7のいずれか1項に記載の磁性キャリア。30

【請求項9】

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

該磁性キャリアが、請求項1~8のいずれか1項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項10】

前記トナー粒子が、結晶性ポリエステルを含有する、請求項9に記載の二成分系現像剤。。

【請求項11】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、及び転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有する画像形成方法であって、

該二成分系現像剤が、請求項9又は10に記載の二成分系現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、該現像器内の二成分40

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

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

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

該磁性キャリアは、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする補給用現像剤。

【請求項 1 3】

静電潜像担持体を帯電する帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像器内の二成分系現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程、該トナー像を中間転写体を介して又は介さずに、転写材に転写する転写工程、転写された該トナー像を該転写材に定着する定着工程を有し、該現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、補給用現像剤が該現像器に補給される画像形成方法であって、

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

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

該磁性キャリアが、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の磁性キャリアであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法によって静電潜像（静電荷像）を現像（顕像化）するための二成分系現像剤に用いられる磁性キャリア、及び、該磁性キャリアを有する二成分系現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真法は複写機やプリンターなど広く用いられており、細線や小文字、写真又はカラー原稿のような様々な対象に対応できることが要求されている。さらに高画質化や高品位化、高速化及び連続化についても、合わせて要求されており、今後も益々これらの要求は高くなるものと思われる。

これらの諸要求を満たすキャリア粒子として高速化、連続化によってもトナーを壊すことのない比重 2.0 ~ 5.0 程度の軽量の複合体粒子が広く使用されている。

キャリア粒子の特性向上の要求はとどまることがなく、特にフルカラー画像の高画質化を達成するためには、小粒径のトナーに対して磁性キャリアとしての帶電性に優れていることが要求される。

すなわち、トナーに対して均一な帶電量を与え、かつ、長時間の使用によっても帶電量が変化せず、また、環境の変化によっても帶電量が変化しないことが重要である。このような諸特性を満たす磁性キャリアは、さらに耐久性に優れていることも強く要求される。

従来、磁性キャリアの耐久性を向上させるために、(1) 磁性芯材粒子表面をアミノシランカップリング剤で処理し、さらに樹脂を被覆した磁性キャリアがある（特許文献 1、2、3、4、及び 5 参照）。

しかしながら、耐久性が優れている磁性キャリアは、現在最も要求が高く、さらなる耐久性の向上が望まれている。

また、軽量の複合体粒子を形成するために、磁性キャリアコア粒子は、磁性体成分及び樹脂成分から構成されるものが一般的である。製法の容易さや安価である樹脂成分を使用することで起こる懸念の一つに、帶電の環境による影響が挙げられる。

このような中で、磁性キャリア粒子の水分吸着量を規定した例がある（特許文献 6、7

10

20

30

40

50

、及び8参照）。これにより、磁性キャリア粒子の水分吸着量を抑制することができるが、さらなる改善が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-181162号公報

【特許文献2】特開2000-314990号公報

【特許文献3】特開2000-039740号公報

【特許文献4】特開平5-072815号公報

【特許文献5】特開2002-091090号公報

【特許文献6】特開2009-139707号公報

【特許文献7】特開2001-075315号公報

【特許文献8】特開2001-343790号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、高温高湿環境、常温低湿環境、及び常温常湿環境の各環境下において、画像濃度に差が生じにくく、高温高湿環境下で放置前後での画像濃度の変化が少ない磁性キャリアを提供するものである。

また、該磁性キャリアを含有する二成分系現像剤、及び該磁性キャリアを含有する補給用現像剤を提供するものである。

さらに、該二成分系現像剤又は補給用現像剤を用いた画像形成方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

(1) 本発明は、磁性を有するフェライト系芯材粒子、該フェライト系芯材粒子上の中間層、及び該中間層上の樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該中間層は、アミノ基を有する化合物を含有し、

該樹脂被覆層は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含むモノマーの重合体である被覆用樹脂Aを含有し、

該中間層中の該アミノ基を有する化合物の含有量が、該フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.090質量部以下であり、

該磁性キャリア粒子中の該樹脂被覆層の含有量が、該フェライト系芯材粒子及び該中間層の合計質量100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下、であり、

該樹脂被覆層は、

(i) 脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体であり、酸価が0.0mg KOH/g以上3.0mg KOH/g以下の被覆用樹脂A、及び、

(ii) (メタ)アクリル酸を含むモノマーの重合体であり、酸価が3.5mg KOH/g以上50.0mg KOH/g以下の被覆用樹脂B

を含有することを特徴とする磁性キャリアである。

(2) 本発明は、上記磁性キャリア及びトナーを含有する二成分系現像剤である。

(3) 本発明は、上記磁性キャリア及びトナーを含有する補給用現像剤である。

(4) 本発明は、上記二成分系現像剤又は補給用現像剤を用いた画像形成方法である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、高温高湿環境、常温低湿環境、及び常温常湿環境の各環境下において、画像濃度に差が生じにくく、高温高湿環境下放置前後での画像濃度の変化が少ない磁性キャリアを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】画像形成装置の概略図

【図2】フルカラー画像形成装置の概略図

【図3】GPC分子量分布曲線における被覆樹脂含有量規定方法の概略図

【図4】GPC分子量分布曲線における被覆樹脂含有量規定方法の概略図

【図5】磁性キャリアの比抵抗測定装置の概略図

【発明を実施するための形態】

【0008】

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

本発明の磁性キャリアは、フェライト系芯材粒子、該フェライト系芯材粒子上の中間層、及び該中間層上の樹脂被覆層を有する磁性キャリア粒子を有する磁性キャリアであって、

該中間層は、アミノ基を有する化合物を含有し、

該樹脂被覆層は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含むモノマーの重合体である被覆用樹脂Aを含有し、

該中間層中の該アミノ基を有する化合物の含有量が、該フェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.090質量部以下であり、

該磁性キャリア粒子中の該樹脂被覆層の含有量が、該フェライト系芯材粒子及び該中間層の合計質量100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下である、ことを特徴とする。

以下、上記フェライト系芯材粒子及び上記中間層を合わせて「フェライト系芯材」とも表記する。また、上記アミノ基を有する化合物を「アミノ基を有するプライマー化合物」又は「プライマー化合物」とも表記する。

【0009】

上記アミノ基を有するプライマー化合物の役割は、フェライト系芯材と樹脂被覆層の密着性を高めることであるが、アミノ基を有するプライマー化合物は、磁性キャリアの帯電能を向上させる効果があることも知られている。そのため、特に被覆樹脂として帯電能の低いフッ素含有アクリル樹脂や、シリコーン樹脂に添加することで帯電能を調整する例もある。

しかし、常温低湿環境下での帯電能は向上するが、高温高湿環境下での帯電能向上は見られず、環境の違いにより画像濃度の差が拡大するという課題があった。

また、フッ素含有アクリル樹脂や、シリコーン樹脂の場合、フェライト系芯材との間にプライマー層(中間層)として使用しても、思うような帯電能向上効果は得られなかった。

【0010】

一方で樹脂被覆層の役割は、長期的かつ安定的にトナーを帯電させることである。そのために重要なことは、被覆樹脂の塗膜強度が高く、摩擦などのストレスで被覆樹脂表面が変質しないことである。該効果を得るために、従来技術として、フッ素含有アクリル樹脂や、シリコーン樹脂が用いられている。

しかし、環境変動や連続出力など、過酷な使用条件で複写機を使用し続けた場合、被覆樹脂の削れや剥がれなどが発生し、画像品質に支障をきたすことがあった。これはフッ素含有アクリル樹脂や、シリコーン樹脂が硬くて脆い性質であるが故であった。

こういった中で、アクリル系樹脂やポリエステル系樹脂を被覆樹脂として用いることが行われている例がある。フッ素含有アクリル樹脂やシリコーン樹脂に比べ、硬さはないが脆さもなく、樹脂の削れや剥がれが起きにくく、フェライト系芯材を被覆し易い特徴がある。

【0011】

これらの結果を踏まえ、本発明者らは、アミノ基を有するプライマー化合物による密着

10

20

30

40

50

性と帯電能向上効果、アクリル系被覆樹脂による画像安定性の全ての効果を発揮できるキャリア設計を鋭意検討し、本発明に至った。

本発明の磁性キャリアは、フェライト系芯材、及び該フェライト系芯材の表面に存在する樹脂被覆層を有する磁性キャリアであって、該フェライト系芯材は、磁性を有するフェライト系芯材粒子、及びアミノ基を有するプライマー化合物を含有する。

また、該樹脂被覆層は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体である被覆用樹脂を含有する。

該構成を採用することで、本発明の磁性キャリアは、常温低湿環境下での帯電能は必要以上に向上させずに高温高湿環境下での帯電能を向上させることができた。

これは、プライマー化合物のアミノ基の一部が、高湿環境下の水分でアンモニウムイオン化し、磁性キャリアのポジ帯電能を向上させているものと推察する。10

一方、低温環境下では、アミノ基がアンモニウムイオン化しにくく、帯電能は必要以上に向上しない。

【0012】

また、この効果を発現させるには、被覆用樹脂の特性が重要になる。

鋭意検討の結果、その効果を最大限に発揮する被覆用樹脂は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含むモノマーの重合体であることを、本発明者らは見出した。ここで、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを意味する。

これについて詳細は定かではないが、本発明者らは以下のように考える。脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、通常の(メタ)アクリル酸エステルに対して極性が低く撥水性が高い。ゆえにプライマー化合物を有するフェライト系芯材上に本発明に係る被覆用樹脂を被覆すると、極性の低い脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル部分は、磁性キャリア表層に配向し易くなる。20

【0013】

その結果、キャリア表層部は水分の出入りが減り、キャリア表層の脂環式の炭化水素基よりも内側に取り込まれた水分は、キャリアから放出されにくいため、プライマー化合物のアミノ基の効果で、高湿環境下でのポジ帯電能を向上させているものと考える。

一方、キャリア表層の脂環式の炭化水素基は、大気中の水分の出入りを低減させるため、湿度による電荷緩和を低減し、高温高湿環境下放置前後での画像濃度の変化を低減できるものと考える。30

実際の検証では、フッ素含有アクリル樹脂やシリコーン樹脂では水分を通さないため、また、ポリエステル樹脂や、脂環式の炭化水素基を有さないアクリル樹脂では、水分の出入りが多過ぎるため、本発明の効果は得られなかった。

【0014】

本発明において、上記樹脂被覆層は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体である被覆用樹脂Aを含有する。

脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体(被覆用樹脂A)は、フェライト系芯材表面に被覆された樹脂層の塗膜面を平滑にする。その結果、磁性キャリアに対するトナー由来成分の付着を抑制し、帯電能低下を抑える働きがある。40

また、本発明では、水分の吸脱着頻度を低減する効果も有しており、高湿環境下において特徴的にプライマー化合物の帯電付与効果を向上させることが可能となる。また、放置による帯電能緩和も低減することができ、高温高湿環境下放置前後での画像濃度差を低減させることができる。

さらに、樹脂被覆層が該被覆用樹脂Aを含有しない場合、樹脂被覆層の劣化が起こり、ハーフトーンの濃度再現性が低下する。

【0015】

上記脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル(モノマー)としては、例えば、アクリル酸シクロブチル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシ50

ル、アクリル酸シクロヘプチル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペントニル、メタクリル酸シクロブチル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸ジシクロペンテニル及びメタクリル酸ジシクロペンタニルなどが挙げられる。これらは、1種又は2種以上を選択して使用してもよい。

また、被覆用樹脂Aには、上記脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル以外の、その他の(メタ)アクリル系モノマーをモノマーとして用い、共重合体としてもよい。

その他の(メタ)アクリル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル(*n*-ブチル、*s e c -*ブチル、*i s o -*ブチル又は*t e r t -*ブチル。以下同様)、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸又はメタクリル酸などが挙げられる。

脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル(モノマー)は、被覆用樹脂Aの全モノマーを100質量部としたとき、50.0質量部以上95.0質量部以下(より好ましくは50.0質量部以上90.0質量部以下)で含有されていることが、本発明に係るプライマー化合物との相乗効果を得やすいという点で好ましい。

本発明に用いられる被覆用樹脂Aの重量平均分子量(*Mw*)は、被覆の安定性の点から、20,000以上、120,000以下であることが好ましく、30,000以上、100,000以下であることがより好ましい。

【0016】

また、上記アミノ基を有するプライマー化合物の含有量は、磁性を有するフェライト系芯材粒子100質量部に対して、0.010質量部以上0.090質量部以下であり、好ましくは0.010質量部以上0.080質量部以下である。より好ましくは0.010質量部以上0.060質量部以下、又は、0.020質量部以上0.080質量部以下である。

プライマー化合物の量は、多過ぎても少な過ぎても、帯電能の制御が難しい。したがって、環境の違いによる画像濃度差や、高温高湿環境下放置前後の画像濃度差を低減させるには、適切な量でなければならない。

【0017】

上記アミノ基を有するプライマー化合物の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン、トリメトキシ[3-(メチルアミノ)プロピル]シラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

該プライマー化合物は、フェライト系芯材粒子表面に反応、固着させることが好ましい。これにより、より長期的に安定した磁性キャリアを得ることができる。

フェライト系芯材粒子の表面部分にプライマー化合物を反応、固着させる方法としては、例えば、フェライト系芯材粒子と、プライマー化合物とを加熱しながら攪拌する方法などが挙げられる。

一般的に、磁性を有するフェライト系芯材粒子のヒドロキシ基と上記プライマー化合物が反応することで固着することが知られている。これまで上記化合物をプライマーとして使用する例は多数みられるが、過剰である場合が多いため、プライマーとしての効果は高いが、高温高湿環境下のみの帯電能を向上させたり、高温高湿環境下放置前後での帯電能

10

20

30

40

50

を維持させることが困難であった。

【0018】

本発明において、磁性キャリア中の樹脂被覆層の含有量は、フェライト系芯材100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下であり、好ましくは1.0質量部以上4.5質量部以下である。

該樹脂被覆層の含有量は、多過ぎても少な過ぎても、帯電能の制御が難しく、環境の違いによる画像濃度差や、高温高湿環境下放置前後の画像濃度差を低減させるには、適切な量でなければならない。

【0019】

また、樹脂被覆層に用いられる被覆用樹脂Aは、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及びマクロモノマーを含むモノマーの共重合体であることが好ましい。10

樹脂被覆層にマクロモノマーを使用しない場合に比べ、環境の違いによる画像濃度差や高温高湿環境下放置前後の画像濃度差の低減により効果があり、さらに画像濃度の安定性も向上する。

該マクロモノマーを生成し得るモノマーとしては、その他の(メタ)アクリル系モノマーとして前述したモノマーに加え、スチレン、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリルなどを用いることができる。

また、マクロモノマーは、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル(n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル又はtert-ブチル)、メタクリル酸ブチル(n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル又はtert-ブチル)、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる1種又は2種以上のモノマーの重合体であることが好ましい。20

【0020】

該マクロモノマーの、重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2,000以上10,000以下であり、より好ましくは3,000以上8,000以下である。

マクロモノマーの含有量は、被覆用樹脂Aの全モノマーを100質量部としたとき、5.0質量部以上50.0質量部未満であることが好ましく、5.0質量部以上40.0質量部以下であることがより好ましい。30

【0021】

次に、該樹脂被覆層を2種類以上の樹脂組成物を使用する場合について説明する。

本発明では、i) 脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル(モノマー)、並びに、必要に応じてその他の(メタ)アクリル系モノマー及びマクロモノマーを含むモノマーの(共)重合体(被覆用樹脂A)と、ii) 特定の酸価を有する被覆用樹脂Bと、をブレンドして使用することも可能である。なお、被覆用樹脂Bは、少なくとも前記その他の(メタ)アクリル系モノマーを含むモノマーの重合体であることが好ましい。

これにより、樹脂被覆層の塗膜強度が向上し、より長期にわたり安定した画像を出力可能であり、環境追従性も向上する。

樹脂被覆層に、被覆用樹脂A及び被覆用樹脂Bを用いる場合、その質量比(A:B)は、9:1~1:9であることが好ましい。40

【0022】

被覆用樹脂Aが、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマーの重合体、又は、脂環式の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル及びマクロモノマーを含むモノマーの共重合体である場合、該被覆用樹脂Aの酸価は、0.0mg KOH/g以上3.0mg KOH/g以下であることが好ましく、0.0mg KOH/g以上2.5mg KOH/g以下であることがより好ましい。

また、少なくとも前記その他の(メタ)アクリル系モノマーを含むモノマーの重合体を被覆用樹脂Bとした場合、該被覆用樹脂Bの酸価は、3.5mg KOH/g以上50.0mg KOH/g以下であることが好ましく、4.0mg KOH/g以上50.0mg KO50

H / g 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは、4 . 5 mg KOH / g 以上 40 . 0 mg KOH / g 以下である。

樹脂被覆層に2種類以上の被覆用樹脂を使用する場合、上記酸価の範囲内であることと、環境の違いによる画像濃度差や高温高湿環境下放置前後の画像濃度差の低減効果が向上する。なお、樹脂の酸価は用いるモノマーによって制御することができる。

被覆用樹脂Bの重量平均分子量(Mw)は、被覆の安定性から、30,000以上、120,000以下であることが好ましく、40,000以上、100,000以下であることがより好ましい。

【0023】

また、本発明において、樹脂被覆層の最小膜厚は、0 . 010 μm 以上 4 . 000 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは、0 . 050 μm 以上 3 . 500 μm 以下である。10

該樹脂被覆層の最小膜厚が上記範囲にあることで、プライマー化合物の帶電付与能効果を制御しやすくなり、環境の違いによる画像濃度差や高温高湿環境下放置前後の画像濃度差の低減が容易になる。なお、樹脂被覆層の最小膜厚は、被覆樹脂量により制御することができる。

本発明において、前記樹脂被覆層が、アミノ基を有するプライマー化合物を含有していないことが本発明の効果をより顕著に得る上で好ましい。しかし帶電能調整が必要な場合は、少量含有していてもよい。前記樹脂被覆層中の該プライマー化合物の含有量は、0 . 0 質量% 以上 4 . 0 質量% 以下であることが好ましく、0 . 0 質量% 以上 3 . 0 質量% 以下であることがより好ましい。20

【0024】

以下、磁性を有するフェライト系芯材粒子について説明する。

磁性を有するフェライト系芯材粒子としては、マグнетタイト又はフェライトが例示できるが、フェライトが好適に例示できる。

また、フェライト系芯材粒子は、空孔を有する多孔質粒子、及び該空孔に充填されている樹脂を有する粒子であることが、磁性キャリアの比重を低減でき、画像の長期安定性を向上させる上で好ましい。

フェライトは次の一般式で表される焼結体である。



(式中、M1は1価、M2は2価の金属であり、 $x + y + z = 1 . 0$ とした時、x及びyは、それぞれ0 (x, y) 0 . 8 であり、zは、0 . 2 < z < 1 . 0 である)

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

【0025】

以下に、フェライト系芯材粒子の製造工程を詳細に説明するが、これに限定されることはない。

<工程1(秤量及び混合工程)>

上記フェライトの原料を、秤量し、混合する。

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

上記フェライト原料を粉碎及び混合する装置としては、例えば以下のものが挙げられる。ボールミル、遊星ミル、ジェットミル、振動ミル。特にボールミルが混合性の観点から好ましい。

具体的には、ボールミル中に、秤量したフェライト原料、ボールを入れ、0 . 1 時間以上 20 . 0 時間以下、粉碎及び混合する。

【0026】

<工程2(仮焼成工程)>

10

20

30

40

50

粉碎及び混合したフェライト原料を、大気中又は窒素雰囲気下で焼成温度700以上1200以下の範囲で、0.5時間以上5.0時間以下仮焼成し、フェライト化する。焼成には、例えば以下の炉が用いられる。バーナー式焼却炉、ロータリー式焼成炉、電気炉。

<工程3(粉碎工程)>

工程2で作製した仮焼フェライトを粉碎機で粉碎し、仮焼フェライト粉碎品を得る。

粉碎機としては、所望の粒径及び粒度分布が得られれば特に限定されない。

例えば、以下のものがあげられる。クラッシャーやハンマーミル、ボールミル、ビーズミル、遊星ミル、ジェットミル。

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

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

【0027】

<工程4(造粒工程)>

得られた仮焼フェライト粉碎品に対し、水、バインダーと、必要に応じて、細孔調整剤を加えるとよい。

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

上記バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが用いられる。

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

得られたフェライトスラリーを、噴霧乾燥機を用い、100以上200以下の加温雰囲気下で、乾燥及び造粒する。

噴霧乾燥機としては、所望のフェライト系芯材粒子の粒径が得られれば特に限定されない。例えば、スプレードライヤーが使用できる。

【0028】

<工程5(本焼成工程)>

次に、得られた造粒品を800以上1500以下で1時間以上24時間以下焼成するよ。

焼成温度を上げたり、焼成時間を長くしたりすることで、フェライト系芯材粒子の焼成

10

20

30

40

50

が進み、その結果、細孔径は小さく、かつ、細孔の数も減る。焼成温度を上げ、焼成時間を長くすることで、空孔の無いフェライト系芯材を調整することができる。また、焼成する雰囲気をコントロールすることで、フェライト系芯材粒子の抵抗を好ましい範囲にコントロールすることができる。好ましくは酸素濃度が0.1体積%以下、より好ましくは0.01体積%以下、さらには還元雰囲気(水素存在下)とすることで、フェライト系芯材粒子の300V/cmにおける比抵抗を所望の範囲($1.0 \times 10^6 \text{ } \cdot \text{ cm} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ } \cdot \text{ cm}$ が好ましい)にすることができる。

<工程6(選別工程)>

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

フェライト系芯材粒子の体積分布基準50%粒径(D50)は、 $18.0 \mu\text{m}$ 以上 $68.0 \mu\text{m}$ 以下であることが、画像へのキャリア付着や高画質のため好ましい。

【0029】

<工程7(充填工程)>

本発明において、フェライト系芯材粒子は、フェライト系芯材粒子の空孔の少なくとも一部に、樹脂が充填された粒子であることが好ましい。

フェライト系芯材粒子は、内部の細孔容積によっては物理的強度が低くなることがある、磁性キャリアとしての物理的強度を高めるために、フェライト系芯材粒子の空孔の少なくとも一部に樹脂を充填することが好ましい。

フェライト系芯材粒子の空孔に充填される樹脂の量としては、フェライト系芯材粒子10質量部に対して、2質量部以上15質量部以下であることが好ましい。

磁性キャリア毎の樹脂含有量にバラつきが少なければ、内部空孔の一部にのみ樹脂が充填されていても、フェライト系芯材粒子の表面近傍の空孔にのみ樹脂が充填され内部に空孔が残っていても、内部空孔が完全に樹脂で充填されていてもよい。

フェライト系芯材粒子の空孔に、樹脂を充填する方法としては、特に限定されないが、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、及び流動床のような塗布方法により、樹脂と溶剤を混合した樹脂溶液をフェライト系芯材粒子に含浸させ、その後、溶剤を揮発させる方法が挙げられる。

上記溶剤は、樹脂を溶解できるものであればよい。有機溶剤に可溶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。また、水溶性の樹脂又はエマルジョンタイプの樹脂である場合には、溶剤として水を用いればよい。

上記樹脂溶液における樹脂固形分の量は、好ましくは1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上30質量%以下である。

上記充填する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のどちらを用いてもかまわない。フェライト系芯材粒子に対する親和性が高いものであることが好ましく、親和性が高い樹脂を用いた場合には、フェライト系芯材粒子の空孔への樹脂の充填時に、同時にフェライト系芯材粒子表面も樹脂で覆うことができる。

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

また、上記熱硬化性樹脂としては、以下のものが挙げられる。フェノール系樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メチルフェニルシリコーンレジン及びメチルシリコーンレジンなどのシリコーン樹脂、などが挙げられる。

粒子の空孔の少なくとも一部に樹脂を充填したフェライト系芯材粒子の真密度は、常温低湿環境下での帶電上昇の防止、環境安定性、及びハーフトーンの濃度再現性の観点から、 3.4 g/cm^3 以上 4.7 g/cm^3 以下であることが好ましい。

【0030】

本発明の磁性キャリアと組み合わせて用いられるトナーについて説明する。

トナーは、トナー粒子と、必要に応じて外添剤を有する。また、トナー粒子は、結着樹

脂、並びに、必要に応じて着色剤及び離型剤を含有する。

トナー粒子に用いられる結着樹脂としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、帯電性や定着性の観点から、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0031】

本発明においては、必要に応じて、ビニル系モノマーの単独重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などを結着樹脂に混合して用いることができる。

2種以上の樹脂を混合して、トナー粒子の結着樹脂として用いる場合、分子量の異なる樹脂を混合して用いることが好ましい。10

結着樹脂のガラス転移温度は、45以上80以下であることが好ましく、55以上70以下であることがより好ましい。

結着樹脂の数平均分子量(M_n)は、2,500以上50,000以下であることが好ましい。

結着樹脂の重量平均分子量(M_w)は、10,000以上1,000,000以下であることが好ましい。

【0032】

上記ポリエステル樹脂としては、ポリエステル樹脂を構成する全成分中、45mol%以上55mol%以下がアルコール成分であり、55mol%以下45mol%以上が酸成分であるポリエステル樹脂が好ましい。20

ポリエステル樹脂の酸価は、90mg KOH/g以下であることが好ましく、50mg KOH/g以下であることがより好ましい。また、ポリエステルの水酸基価は、50mg KOH/g以下であることが好ましく、30mg KOH/g以下であることがより好ましい。

ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価が上記範囲であることで、トナーの帯電特性の環境依存性が小さくなる傾向があるためである。

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、50以上75以下であることが好ましく、55以上65以下であることがより好ましい。

ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)は、1,500以上50,000以下であることが好ましく、2,000以上20,000以下であることがより好ましい。30

ポリエステル樹脂の重量平均分子量(M_w)は、6,000以上100,000以下であることが好ましく、10,000以上90,000以下であることがより好ましい。

【0033】

トナーとして磁性トナーを用いる場合、磁性トナーを構成する磁性トナー粒子に含まれる磁性体としては、例えば、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの酸化鉄、他の金属酸化物を含む酸化鉄、Fe, Co, Niなどの金属、及び、これらの金属とAl, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vなどの金属との合金、並びにこれらの混合物などが挙げられる。

より具体的には、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄(- Fe_2O_3)、酸化鉄亜鉛($ZnFe_2O_4$)、酸化鉄イットリウム($Y_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄カドミウム($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛($PbFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄ニッケル($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム($NdFe_2O_3$)、酸化鉄バリウム($BaFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄マグネシウム($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン($LaFeO_3$)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)などが挙げられる。40

磁性トナー粒子中の磁性体の含有量は、磁性トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して、20質量部以上150質量部以下であることが好ましく、50質量部以上130質量部以下であることがより好ましい。さらに好ましくは、60質量部以上120質量部以下である。50

【0034】

トナー粒子に用いることのできる非磁性の着色剤としては、以下のものが挙げられる。

ブラックトナー用着色剤としては、例えば、カーボンブラック、並びに、下記イエローカラーレーキ着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を用いて黒色に調整したものなどが挙げられる。

【0035】

マゼンタトナー用着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などが挙げられる。

10

具体的には、C.I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、269、C.I. ピグメントバイオレット19、C.I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などの顔料が挙げられる。

【0036】

20

また、マゼンタトナー用着色剤として、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. ディスパーバイオレット1などの油溶染料や、C.I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの塩基性染料なども挙げられる。

【0037】

シアントナー用着色剤としては、例えば、C.I. ピグメントブルー1、2、3、7、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62、66、C.I. バットブルー6、C.I. アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチルを1個以上5個以下置換した銅フタロシアニン顔料などの顔料が挙げられる。

30

イエロートナー用着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属化合物、メチレン化合物、アリルアミド化合物などの顔料が挙げられる。具体的には、C.I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、180、181、185、191、C.I. バットイエロー1、3、20などが挙げられる。

40

また、イエロートナー用着色剤として、例えば、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、C.I. ソルベントイエロー162などの染料も挙げられる。

【0038】

着色剤としては、顔料のみを用いてもよいし、鮮明度を向上させたり、フルカラー画像の画質を向上させたりする観点から、顔料と染料とを併用してもよい。

トナー粒子中の着色剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上20質量部以下であることがより好ましい。さらに好ましくは、3質量部以上15質量部以下である。

また、トナー粒子の製造において、結着樹脂にあらかじめ着色剤を混合し、マスターバ

50

ツチ化させたもの（着色剤マスターバッチ）を用いることが好ましい。そして、この着色剤マスターバッチとその他の原材料（結着樹脂及び離型剤など）とを溶融混練することにより、トナー粒子中に着色剤を良好に分散させることができる。

【0039】

該トナー粒子には、その帶電性を安定化させるために、必要に応じて、荷電制御剤を含有させることができる。

トナー粒子中の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、0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。0.5質量部以上であれば、より十分な帶電特性が得られる。10質量部以下であれば、他材料との相溶性が低下しにくく、低湿環境下において帶電過剰になりにくい。

10

トナー粒子を負荷電性に制御する負荷電性制御剤としては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物などが挙げられる。具体的には、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体などが挙げられる。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸若しくは芳香族ポリカルボン酸、又は、それらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、あるいは、ビスフェノールのフェノール誘導体類などが挙げられる。

【0040】

トナー粒子を正荷電性に制御する正荷電性制御剤としては、例えば、ニグロシン又はその脂肪酸金属塩などによる変性物、トリプチルベンジルアンモニウム・1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩、トリフェニルメタン染料、これらのレーク顔料（レーク化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアソ酸、フェロシアソ化合物など）、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキサイドやジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレートなどが挙げられる。

20

【0041】

トナー粒子には、必要に応じて、1種以上の離型剤を含有させることができる。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスなどが挙げられる。

30

また、離型剤としては、例えば、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物、カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したものなども挙げられる。

トナー粒子中の離型剤の含有量は、トナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上10質量部以下であることがより好ましい。

40

また、離型剤の示差走査型熱量計（DSC）で測定される昇温時の最大吸熱ピーク温度で規定される融点は、65以上130以下であることが好ましく、80以上125以下であることがより好ましい。融点が65以上であれば、トナーの粘度が低下しにくく、電子写真感光体へのトナー付着が発生しにくくなる。融点が130以下であれば、十分な低温定着性が得られる。

【0042】

トナー粒子には、必要に応じて、結晶性ポリエステルを含有させることができる。

結晶性ポリエステルは、炭素数6～12の脂肪族ジオール及び炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸の縮重合により得られるものが好ましい。該脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸は、飽和のものが好ましく、また直鎖であることが好ましい。なお、結晶性とは

50

、示差走査型熱量計（DSC）による比熱変化測定の可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピークが観測されることを意味する。

【0043】

トナー粒子には、流動性向上などの観点から、外添剤（流動性向上剤）を外添することもできる。

外添剤としては、例えば、フッ化ビニリデン粒子、ポリテトラフルオロエチレン粒子などのフッ素原子含有樹脂粒子、湿式製法シリカ粒子、乾式製法シリカ粒子などのシリカ粒子、酸化チタン粒子、アルミナ粒子などの無機粒子が挙げられる。

無機粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルなどにより表面処理を施し、疎水化処理したものが好ましい。具体的には、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が、30以上80以下の範囲の値を示すように処理した無機酸化物粒子が好ましい。10

トナーに含まれる外添剤の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上8質量部以下であることがより好ましい。

【0044】

本発明の磁性キャリアは、結着樹脂、必要に応じて着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーと、磁性キャリアと、を含有する二成分系現像剤として用いることができる。

本発明の磁性キャリアをトナーと混合して二成分系現像剤として使用する場合、二成分系現像剤中のトナーの含有量（トナー濃度）は、2質量%以上15質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、4質量%以上13質量%以下である。2質量%以上であれば、出力画像の濃度が低下しにくく、15質量%以下であれば、出力画像におけるカブリや画像形成装置内のトナーの飛散（機内飛散）が発生しにくい。20

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

また、本発明の磁性キャリアは、該画像形成方法において、該現像器内の二成分系現像剤のトナー濃度の低減に応じて、該現像器に補給される補給用現像剤に用いることができる。該画像形成方法は、現像器内で過剰になった磁性キャリアが必要に応じて現像器から排出される構成を有してもよい。30

また、該補給用現像剤は、磁性キャリアと、結着樹脂、必要に応じて着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーと、を含有する。

該補給用現像剤は、本発明の磁性キャリア1質量部に対して、トナーを2質量部以上50質量部以下含有する。なお、補給用現像剤は、磁性キャリアを有さず、トナーのみであつてもよい。

【0045】

磁性キャリアを含む二成分系現像剤及び補給用現像剤を用いる現像装置を備えた画像形成装置（電子写真装置）について説明する。40

<画像形成方法>

図1において、静電潜像担持体である電子写真感光体1は、図1中の矢印方向に回転する。電子写真感光体1の表面は、帯電手段である帯電器2により帯電され、帯電した電子写真感光体1の表面には、像露光手段（静電潜像形成手段）である像露光器3により像露光光が照射され、静電潜像が形成される。現像手段である現像器4は、二成分系現像剤を収容する現像容器5を有する。

現像器4中の現像剤担持体6は、回転可能な状態で配置される。現像剤担持体6は、その内部に磁界発生手段としてマグネット7を内包している。マグネット7の少なくとも1つは電子写真感光体1に対して対向の位置になるように設置されている。二成分系現像剤50

は、マグネット7の磁界により現像剤担持体6上に保持され、規制部材8により、二成分系現像剤量が規制され、電子写真感光体1と対向する現像部に搬送される。現像部においては、マグネット7の発生する磁界により磁気ブラシが形成される。

【0046】

その後、直流電界に交番電界を重畠してなる現像バイアスが現像剤担持体に印加されることにより、静電潜像はトナー像として現像（可視像化）される。電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像は、転写手段である転写帯電器11によって記録媒体（転写材）12に静電的に転写される。

ここで、図2に示すように、トナー像は、電子写真感光体1から中間転写体9に一旦転写（一次転写）され、その後、記録媒体12へ静電的に転写（二次転写）されてもよい。
10 その後、記録媒体12は、定着手段である定着器13に搬送され、ここで加熱及び加圧されることにより、記録媒体12上にトナーが定着される。その後、記録媒体12は、出力画像として画像形成装置の外へ排出される。転写工程後、電子写真感光体1の表面に残留したトナー（転写残トナー）は、クリーニング手段であるクリーナー15により除去される。その後、クリーナー15により清掃された電子写真感光体1の表面には、前露光手段である前露光器16からの前露光光が照射されることにより、電気的に初期化され、上記画像形成動作が繰り返される。

【0047】

図2は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図の一例を示す。
20

図2中のKはブラック、Yはイエロー、Cはシアン、Mはマゼンタを意味している。図2において、電子写真感光体1K、1Y、1C、1Mは、図2中矢印方向に回転する。各色用の電子写真感光体1K、1Y、1C、1Mの表面は、それぞれ、帯電手段である帯電器2K、2Y、2C、2Mにより帯電される。帯電した各色用の電子写真感光体1K、1Y、1C、1Mの表面には、それぞれ、像露光手段（静電潜像形成手段）である像露光器3K、3Y、3C、3Mにより像露光光が照射され、静電潜像が形成される。その後、現像手段である現像器4K、4Y、4C、4Mに具備される現像剤担持体6K、6Y、6C、6M上に担持された二成分系現像剤により、それぞれの静電潜像はトナー像として現像（可視像化）される。トナー像は、一次転写手段である一次転写帯電器10K、10Y、10C、10Mにより中間転写体9に転写（一次転写）される。さらに、トナー像は、二次転写手段である二次転写帯電器11により、記録媒体12に転写（二次転写）される。
30

その後、記録媒体12は、定着手段である定着器13に搬送され、加熱及び加圧されることにより、記録媒体12上にトナーが定着される。その後、記録媒体12は、出力画像として画像形成装置の外へ排出される。二次転写工程後、中間転写体9のクリーニング手段である中間転写体クリーナー14は、転写残トナーなどを除去する。なお、一次転写工程後、電子写真感光体1K、1Y、1C、1Mの表面に残留したトナーは、クリーニング手段であるクリーナー15K、15Y、15C、15Mにより除去される。

【0048】

本発明の二成分系現像剤を用いた現像方法としては、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像部に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが電子写真感光体に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体6と電子写真感光体との距離は、キャリア付着防止及びドット再現性の向上の観点から、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、二成分系現像剤が十分に供給され、出力画像の濃度が低下しにくくなる。 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、磁極からの磁力線が広がりにくくなり、磁気ブラシの密度が低くなりにくくなり、ドット再現性が低下しにくくなる。また、磁性キャリアを拘束する力が弱まりにくくなり、磁性キャリアの付着が生じにくくなる。
40

交番電界のピーク間の電圧（V_{pp}）は、 300 V 以上 3000 V 以下であることが好ましく、 500 V 以上 1800 V 以下であることがより好ましい。また、交播電界の周波数は 500 Hz 以上 10000 Hz 以下であることが好ましく、 1000 Hz 以上 700 Hz 以下であることがより好ましい。この場合、交番電界を形成するための交流バイア
50

スの波形としては、三角波、矩形波、正弦波、Duty比を変えた波形などが挙げられる。トナー像の形成速度の変化に対応するためには、非連続の交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧（断続的な交番重疊電圧）を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。印加電圧が300V以上であれば、十分な画像濃度が得られやすく、非画像部のカブリトナーを回収しやすくなる。また、3000V以下であれば、磁気ブラシによる静電潜像の乱れが起きにくい。

【0049】

良好に帶電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(Vback)を低くすることができ、電子写真感光体の一次帶電を低めることができるため、電子写真感光体を長寿命化できる。Vbackは、200V以下であることが好ましく、150V以下であることがより好ましい。コントラスト電位は、十分な画像濃度が出るように、100V以上400V以下であることが好ましい。

また、周波数が500Hz以上であれば、通常の画像形成装置（電子写真装置）に用いられる電子写真感光体を用いることができる。電子写真感光体としては、例えば、アルミニウム、SUSなどの導電性の支持体の上に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に設けてなる構成の電子写真感光体が挙げられる。電荷輸送層の上には、必要に応じて、保護層を設けることもできる。

導電層、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層としては、通常、電子写真感光体に採用されるものを採用することができる。

【0050】

<磁性キャリア、フェライト系芯材、及びフェライト系芯材粒子の体積平均粒径(D50)の測定方法>

粒度分布などは、レーザー回折・散乱方式の粒度分布測定装置（商品名：マイクロトラックMT3300EX、日機装（株）製）を用いて測定を行った。

磁性キャリアなどの体積平均粒径(D50)の測定には、乾式測定用の試料供給機（商品名：ワンショットドライ型サンプルコンディショナー Turbotrac、日機装（株）製）を装着して行った。Turbotracの供給条件として、真空源として集塵機を用い、風量33L/s、圧力17kPaとした。制御は、ソフトウェア上で自動的に行った。粒径は、体積平均の累積値である50%粒径(D50)を求めた。制御及び解析は、付属ソフト（バージョン10.3.3-202D）を用いて行った。測定条件は、以下のとおりである。

Set Zero時間：10秒

測定時間：10秒

測定回数：1回

粒子屈折率：1.81%

粒子形状：非球形

測定上限：1408μm

測定下限：0.243μm

測定環境：温度23 / 湿度50%RH

【0051】

<トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)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（商品名：コールター・カウンター Multisizer 3、ベックマン・コールター社製）、及び、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（商品名：ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51、ベックマン・コールター社製）を用いた。実効測定チャンネル数は2万5千チャンネルとし、測定データの解析を行い、算出した。

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

10

20

30

40

50

製)を使用した。

なお、測定及び解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回とし、Kd値を「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に設定した。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に設定し、ゲインを2に設定し、電解液を「ISOTON II」に設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れた。

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間隔を対数粒径に設定し、粒径BINを256粒径BINに設定し、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定した。
10

具体的な測定法は、以下のとおりである。

(1) 「Multisizer 3」専用のガラス製250 mL丸底ビーカーに上記電解水溶液200 mL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回転速度24回転/秒の条件にて行った。専用ソフトの「アーチャーのフラッシュ」機能により、アーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておいた。

(2) ガラス製の100 mL平底ビーカーに上記電解水溶液30 mLを入れた。この中に分散剤(商品名:コンタミノンN、和光純薬工業(株)製)をイオン交換水で3倍(質量比)に希釈した希釈液を0.3 mL加えた。「コンタミノンN」は、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pH 7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液である。
20

(3) 発振周波数50 kHz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120 Wの超音波分散器(商品名:Ultrasonic Dispersion System Tetra 150、日科機バイオス(株)製)の水槽内にイオン交換水を入れた。この水槽中に「コンタミノンN」を2 mL添加した。

(4) 上記(2)のビーカーを上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にビーカーの高さ位置を調整した。

(5) 上記(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10 mgを少量ずつ上記電解水溶液に添加し、分散させた。そして、60秒間超音波分散処理を継続した。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となるよう調節した。
30

(6) サンプルスタンド内に設置した上記(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上記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が5%となるように調整した。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上記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)を算出した。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が、重量平均粒径(D4)である。専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値(算術平均)画面の「平均径」が、個数平均粒径(D1)である。
40

【0052】

<酸価の測定方法>

酸価は、試料1 gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。すなわち、試料1 g中に含有されている遊離脂肪酸及び樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価という。

本発明において酸価は、JIS K 0070-1992に準じて測定する。具体的には以下の手順に従って測定する。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレン1.0 gをエチルアルコール(95 vol%)90 mLに溶かし、イオン交換水を加えて100 mLとし、フェノールフタレン溶液を得る。
50

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

(2) 操作

(A) 本試験

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

(B) 空試験

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

(3) 酸価の算出

得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

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

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

【0053】

<磁性キャリアからの樹脂被覆層の分離及び樹脂被覆層中の被覆用樹脂 A 及び B の分取>

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

溶出させた樹脂を、以下の装置を用いて分取する。

[装置構成]

L C - 908 (日本分析工業株式会社製)

J R S - 86 (同社 ; リピートインジェクタ)

J A R - 2 (同社 ; オートサンプラー)

F C - 201 (ギルソン社 ; フラクションコレクタ)

[カラム構成]

J A I G E L - 1 H ~ 5 H (20 × 600 mm : 分取カラム) (日本分析工業株式会社製)

[測定条件]

温度 : 40

溶媒 : T H F

流量 : 5 mL / min.

検出器 : R I

分取方法は、被覆用樹脂の分子量分布を下記方法で、被覆用樹脂 A、被覆用樹脂 B のピーク分子量 (M_p) となる溶出時間を予め測定し、その前後でそれぞれの樹脂成分を分取する。その後溶剤を除去し、乾燥させ、被覆用樹脂 A、被覆用樹脂 B を得た。なお、樹脂構成は、フーリエ変換赤外分光分析装置 (Spectrum One : PerkinElmer 社製) を用いて吸光波数から原子団を特定し、被覆用樹脂 A、被覆用樹脂 B を特定した。

【0054】

<樹脂被覆層における、被覆用樹脂 A、被覆用樹脂 B 及び被覆用樹脂の重量平均分子量 (M_w)、ピーク分子量 (M_p) 及び含有量比の測定 >

被覆用樹脂 A、被覆用樹脂 B、及び被覆用樹脂の重量平均分子量 (M_w) 及びピーク分

10

20

30

40

50

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

まず、測定試料は以下のようにして作製した。

試料（磁性キャリアから分離した被覆用樹脂、分取装置で分取した被覆用樹脂 A 及び被覆用樹脂 B）と、テトラヒドロフラン (THF) とを 5 mg / mL の濃度で混合し、室温にて 24 時間静置して、試料を THF に溶解した。その後、サンプル処理フィルター（マイショリディスク H - 25 - 2 東ソー社製、エキクロディスク 25 CR ゲルマン サイエンスジャパン社製）を通過させたものを GPC の試料とした。

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

(測定条件)

装置：高速 GPC 「HLC 8120 GPC」（東ソー社製）

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

溶離液 : THF

流速 : 1.0 mL / min

オーブン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 mL

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

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

【0055】

<フェライト系芯材粒子の細孔径、細孔容積及び細孔径分布の測定>

フェライト系芯材粒子の細孔径、細孔容積及び細孔径分布は、水銀圧入法により測定した。

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

測定装置としては、ユアサアイオニクス社製、全自動多機能水銀ポロシメータ Pore Master シリーズ・PoreMaster-GT シリーズや、島津製作所社製、自動ポロシメータオートポア IV 9500 シリーズなどを用いて測定することができる。

具体的には、株式会社 島津製作所社のオートポア IV 9520 を用いて、下記条件及び手順にて測定を行った。

(測定条件)

測定環境 20

測定セル 試料体積 5 cm³、圧入体積 1.1 cm³、用途 粉体用

測定範囲 2.0 psia (13.8 kPa) 以上、59989.6 psia (413.7 kPa) 以下

測定ステップ 80 ステップ

10

20

30

40

50

(細孔径を対数で取った時に、等間隔になるようにステップを刻む)
 低圧パラメータ 排気圧力 $50 \mu\text{mHg}$ 、排気時間 5.0 min 水銀注入圧力 2.0 psia (13.8 kPa) 平衡時間 5 secs
 高圧パラメータ 平衡時間 5 secs
 水銀パラメータ 前進接触角 130.0 degrees 後退接触角 130.0 degrees
 表面張力 485.0 mN/m (485.0 dynes/cm)
 水銀密度 13.5335 g/mL

(測定手順)

(1) フェライト系芯材粒子を、約 1.0 g 秤量し試料セルに入れる。そして、秤量値を 10
入力する。

(2) 低圧部で、 2.0 psia (13.8 kPa) 以上、 45.8 psia (315.6 kPa) 以下の範囲を測定。

(3) 高圧部で、 45.9 psia (316.3 kPa) 以上、 59989.6 psia (413.6 MPa) 以下の範囲を測定。

(4) 水銀注入圧力及び水銀注入量から、細孔径分布を算出した。

(2)、(3)、(4)は、装置付属のソフトウェアにて、自動で行った。

上記の様にして計測した細孔径分布から、 $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $3.00 \mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲における微分細孔容積が最大となる細孔径を読み取り、それを持って、微分細孔容積が極大となる細孔径（本発明における細孔径）とする。 20

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

【0056】

<比抵抗 (· cm) 測定 >

比抵抗は、図 5 に概略される測定装置を用いて測定する。

なお、磁性キャリアは電界強度 2000 (V/cm)、フェライト系芯材粒子は電界強度 300 (V/cm) における比抵抗を測定する。

抵抗測定セル A は、断面積 2.4 cm^2 の穴の開いた円筒状容器 (PTFE樹脂製) 17、下部電極 (ステンレス製) 18、支持台座 (PTFE樹脂製) 19、上部電極 (ステンレス製) 20 から構成される。支持台座 19 上に円筒状容器 17 を載せ、試料 (磁性キャリアなど) 21 を厚さ約 1 mm になるように充填し、充填された試料 21 に上部電極 20 を載せ、試料の厚みを測定する。図 5 (a) に示すように、試料のないときの間隙を d_1 とし、図 5 (b) に示すように、厚さ約 1 mm になるように試料を充填したときの間隙を d_2 とすると、試料の厚み d は下記式で算出される。 30

$$d = d_2 - d_1 (\text{mm})$$

この時、試料の厚み d が 0.95 mm 以上 1.04 mm 以下となるように試料の質量を適宜変える。

電極間に直流電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって試料の比抵抗を求めることができる。測定には、エレクトロメーター 22 (ケスレー 6517A ケスレー社製) 及び制御用に処理コンピュータ 23 を用いる。 40

制御用の処理コンピュータにナショナルインスツルメンツ社製の制御系と制御ソフトウェア (LabVIEW ナショナルインスツルメンツ社製) を用いる。

測定条件として、試料と電極との接触面積 $S = 2.4 \text{ cm}^2$ 、試料の厚み 0.95 mm 以上 1.04 mm 以下になるように実測した値 d を入力する。また、上部電極の荷重 270 g とする。

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

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

試料の上記電界強度における比抵抗は、グラフ上の上記電界強度における比抵抗をグラフから読み取る。

【0057】

<樹脂被覆層の膜厚の測定>

樹脂被覆層の膜厚は、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、樹脂被覆層の厚みを計測した。

具体的には、アルゴンイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名E-3500）を用い、磁性キャリアをイオンミリングし、透過電子顕微鏡（TEM）（各50,000倍）にて磁性キャリア断面の樹脂被覆層厚みを任意に10点測定した。

磁性キャリア100点に対して上記と同様の測定を行い、得られた樹脂被覆層の厚みの測定値1000点の中から最小値及び最大値を選出し、最小膜厚（μm）及び最大膜厚（μm）とした。イオンミリング測定条件は下記の通りである。

ビーム径	: 400 μm (半値幅)	10
イオンガン加速電圧	: 5 kV	
イオンガン放電電圧	: 4 kV	
イオンガン放電電流	: 463 μA	
イオンガン照射電流量	: 90 μA / cm ³ / 1 min	

【0058】

<フェライト系芯材の真密度（g/cm³）の測定>

真密度は、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。

【0059】

<磁化量の測定>

磁化量は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-30を用いて、以下の手順で測定する。

円筒状のプラスチック容器に試料を十分に密に充填し、一方で79.6（kA/m）（1000エルステッド）の外部磁場を作り、この状態で容器に充填された試料の磁化モーメントを測定する。さらに、該容器に充填した試料の実際の質量を測定して、試料の磁化の強さ（Am²/kg）を求める。

【0060】

<フェライト系芯材中のプライマー化合物の含有量の測定>

フェライト系芯材中のプライマー化合物の含有量は、まず、下記樹脂被覆層の含有量の測定のように磁性キャリア粒子から樹脂被覆層を剥がし、次に、樹脂被覆層を剥がしたフェライト系芯材に対し、飛行時間型二次イオン質量分析装置（FIB-TOF-SIMS）を用いて構造を同定する。次に、JIS K 0102 45.1によりフェライト系芯材表面の全窒素量を測定することで、プライマー化合物の含有量を算出する。

【0061】

<磁性キャリア中の、樹脂被覆層の含有量の測定>

A 100mLビーカーを精秤（測定値1）した後、測定対象となる試料（磁性キャリア）約5gを入れ、試料とビーカーとの合計質量を精秤する（測定値2）。

B トルエン約50mLをビーカーに入れ、超音波振盪機で5分間振盪する。

C 振盪終了後数分静置し、ビーカー内の試料を、ネオジム磁石で20回ビーカー底部をなぞる様に攪拌した後、被覆樹脂の溶解したトルエン溶液のみを廃液として流す。

D ビーカー内の試料を外側からネオジム磁石で保持したまま、再度トルエン約50mLをビーカーに入れ、上記B、Cの操作を10回繰り返す。

E 溶媒をクロロホルムに変えてさらに上記B、Cの操作を1回行う。

F ビーカーごと真空乾燥機に投入し、溶媒を乾燥除去させる（真空乾燥機は溶剤トラップのついたものを用い、温度50、真空度-0.093Mpa以下、乾燥時間12時間で実施する）。

G 真空乾燥機からビーカーを取り出し、約20分間放置して冷却した後、質量を精秤する（測定値3）。

H 以上のようにして得られた測定値から、下記式にしたがって、樹脂被覆量（質量）を算出する。

10

20

30

40

50

樹脂被覆量質量 = (試料質量 - 樹脂被覆層剥離後試料質量)

試料質量は(測定値2 - 測定値1)を、樹脂被覆剥離後試料質量は(測定値3 - 測定値1)を、それぞれ計算することで求められる。

【0062】

<樹脂被覆層中のプライマー化合物の含有量の測定>

上記樹脂被覆層の含有量の測定で剥がした樹脂被覆層の樹脂成分を、FIB-TOF-SIMSにより同定する。樹脂成分に窒素が含まれていない場合は、剥がした樹脂被覆層をJIS K 0102 45.1により、樹脂被覆層中のプライマー化合物の含有量を算出する。

【実施例】

10

【0063】

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のみに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0064】

<被覆用樹脂Aの製造例>

表1に記載の原料を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した4ツ口フラスコに入れ、更にトルエン100質量部、メチルエチルケトン100質量部、アゾビスイソバレオニトリル2.4質量部を加え、窒素気流下80で10時間保ち、被覆用樹脂A-1溶液(固体分35質量%)を得た。

20

また、表1に記載の原料を用いて、同様にして被覆用樹脂A-2~A-13を得た。

なお、被覆用樹脂A-14は、ポリエステル樹脂(ビスフェノールA70モル%、テレフタル酸20モル%、無水トリメリット酸10モル%で構成され、ガラス転移温度は70)を用い、被覆用樹脂A-15は、ストレートシリコーン樹脂((株)タナック社製、TSR102)を用いた。物性を表1に示す。

【0065】

<被覆用樹脂Bの製造例>

表2に記載の原料を、還流冷却器、温度計、窒素吸い込み管及びすり合わせ方式攪拌装置を配した4ツ口フラスコに入れ、更にトルエン50質量部、メチルエチルケトン100質量部、アゾビスイソバレオニトリル2.4質量部を加え、窒素気流下80で10時間保ち、被覆用樹脂B-1溶液(固体分40質量%)を得た。

30

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

【0066】

<被覆用樹脂溶液1~33の製造例>

表1及び表2に示す被覆用樹脂A及び被覆用樹脂Bを、表3に示す質量部(固体分量)で混合した。続いて樹脂成分の総量100質量部に対してトルエン900質量部を入れて、樹脂成分が十分に溶融するまで混合し、被覆用樹脂溶液1~33を調製した。

【0067】

<フェライト系芯材粒子1の製造例>

40

工程1(秤量及び混合工程)

F e ₂ O ₃	67.5質量%
M n C O ₃	29.2質量%
M g (O H) ₂	2.0質量%
S r C O ₃	1.3質量%

上記フェライト原材料を秤量し、フェライト原材料80質量部に水20質量部を加えて粉砕し、スラリーを調製した。スラリーの固体分濃度は、80質量%とした。

工程2(仮焼成工程)

得られたスラリーをスプレードライヤー(大川原化工機社製)により乾燥した後、バッチ式電気炉で、窒素雰囲気下(酸素濃度1.0体積%)、温度1030で3.0時間焼

50

成し、仮焼フェライトを作製した。

工程3（粉碎工程）

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

工程4（造粒工程）

上記仮焼フェライトスラリーに、仮焼フェライト100質量部に対して、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.0質量部、バインダーとしてポリビニルアルコール1.5質量部を添加した後、スプレードライヤー(大川原化工機社製)で球状粒子に造粒、乾燥した。得られた造粒物に対して、粒度調整を行った後、ロータリー式電気炉を用いて750で2時間加熱し、分散剤やバインダーなどの有機物を除去した。

工程5（焼成工程）

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

工程6（選別工程）

凝集した粒子を解碎した後に、目開き150μmの篩で篩分して粗大粒子を除去、風力分級を行い、微粉を除去し、さらに磁力選鉱により低磁力分を除去してフェライト系芯材粒子を得た。得られたフェライト系芯材粒子は、多孔質状で空孔を有していた。

工程7（充填工程）

得られたフェライト系芯材粒子100質量部を混合攪拌機(ダルトン社製の万能攪拌機NDMV型)の攪拌容器内に入れ、60に温度を保ち、2.3kPaまで減圧しながら窒素を導入した。そこにメチルフェニルシリコーンレジン50質量部に対し、トルエン50質量部をマルチブレンダーミキサーで10分間攪拌したものをフェライト系芯材粒子に滴下した。滴下量はフェライト系芯材粒子100質量部に対して、樹脂成分の固形分として5.0質量部となるように調整した。

滴下終了後2.5時間そのまま攪拌を続けた後、70まで温度を上げ、減圧下で溶剤を除去して、フェライト系芯材粒子の粒子内に上記樹脂組成物を充填した。

冷却後、得られたフェライト系芯材粒子を回転可能な混合容器内に、スパイラル羽根を有する混合機(杉山重工業社製のドラムミキサーUD-AT型)に移し、窒素雰囲気下で、2/分の昇温速度で、攪拌機の設定温度220に昇温した。この温度で1.0時間加熱攪拌を行い、樹脂を硬化させ、さらに1.0時間、200を保持しながら攪拌を続けた。

その後室温まで冷却し、樹脂が充填、硬化されたフェライト系芯材粒子を取り出し、磁力選鉱機を用いて、非磁性物を取り除いた。さらに、振動篩にて粗大粒子を取り除き樹脂が充填されたフェライト系芯材粒子1を得た。フェライト系芯材粒子1の体積分布基準の50%粒径(D50)は、37.7μmであった。物性を表4に示す。

【0068】

<フェライト系芯材粒子2、3の製造例>

フェライト系芯材粒子1の製造例の、工程4～7の製造条件、及び工程7の充填樹脂種を表4に記載のものに変更すること以外は、フェライト系芯材粒子1の製造例と同様にして、フェライト系芯材粒子2、3を得た。物性を表4に示す。

【0069】

<フェライト系芯材粒子4の製造例>

フェライト系芯材粒子1の製造例の、工程5の焼成条件により、空孔を無くし、工程7を行わなかった以外は、フェライト系芯材粒子1の製造例と同様にして、フェライト系芯材粒子4を得た。物性を表4に示す。

【0070】

10

20

30

40

50

<フェライト系芯材1～33の製造例>

表5に示すフェライト系芯材粒子(表中では、芯材粒子No.1～4と表記した)100質量部に対し、表5に示すプライマー化合物を、表5に示す質量部になるようにプライマー層(中間層)を形成し、フェライト系芯材1～33(表中では、芯材No.1～33と表記した)を製造した。表5に物性を示す。

なお、プライマー層の形成は、芯材粒子100質量部を遊星運動型混合機(ホソカワミクロン社製のナウタミキサVN型)に投入し、スクリュー状の搅拌羽根を、公転を1分間に3.5回転させ、自転を1分間に100回転させながら搅拌し、窒素を流量0.1m³/minでフローさせ、減圧下(75mmHg)になるよう調整した。温度70℃に加熱した後、トルエンで10倍に希釈したプライマー化合物を投入した。20分間塗布操作を行い、その後回転可能な混合容器内にスパイラル羽根を有する混合機(杉山重工業社製のドラムミキサーUD-AT型)に移し、混合容器を1分間に10回転させて搅拌しながら、窒素雰囲気下に温度150℃で2時間熱処理した。
10

【0071】

<磁性キャリア1～33の製造例>

フェライト系芯材1(100.0質量部)、及び、固形分比が10%になるようにトルエンで希釈した被覆用樹脂溶液1を、フェライト系芯材100質量部に対する樹脂被覆層の含有量が表3の「樹脂成分の総量(質量部)」になるように、減圧下(1.5kPa)、温度60℃で維持されている遊星運動型混合機(ホソカワミクロン社製のナウタミキサVN型)に投入した。なお、磁性キャリア7～8、20～22、24、及び32においては、フェライト系芯材で使用したプライマー化合物を、樹脂被覆層中のプライマー化合物の含有量が、表6に示す質量%分になるようにプライマー化合物を同時に投入した。
20

投入の仕方として、まず、フェライト系芯材に対し、1/2の量の樹脂溶液を投入し、30分間溶媒除去及び塗布操作を行った。次いで、さらに1/2の量の樹脂溶液を投入し、30分間溶媒除去及び塗布操作を行った。

その後、被覆樹脂組成物で被覆された磁性キャリアを回転可能な混合容器内にスパイラル羽根を有する混合機(杉山重工業社製のドラムミキサーUD-AT型)に移した。混合容器を1分間に10回転させて搅拌しながら、窒素雰囲気下に温度120℃で2時間熱処理した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口150μmの篩を通した後、風力分級器で分級し、磁性キャリア1を得た。
30

フェライト系芯材2～33に対し、被覆用樹脂溶液2～33を、それぞれフェライト系芯材100質量部に対する樹脂被覆層の含有量が表3の「樹脂成分の総量(質量部)」になるように用いて、磁性キャリア1と同様にして、磁性キャリア2～33を得た。得られた磁性キャリア1～33の各物性値を表6に示す。

【0072】

【表1】

	主鎖モノマー		マクロモノマー			重量平均分子量(Mw)	酸価(mg KOH/g)			
	構成モノマー	添加量(質量部)	構成モノマー	重量平均分子量(Mw)	添加量(質量部)					
樹脂A-1	メタクリル酸シクロヘキシリ	74.5	メタクリル酸メチル	5000	25.0	54,000	0.5			
	メタクリル酸メチル	0.5								
樹脂A-2	メタクリル酸シクロヘキシリ	80.0	メタクリル酸メチル	5000	20.0	48,000	0.2			
	アクリル酸ジシクロペニタニル	60.0								
樹脂A-3	メタクリル酸メチル	19.8			20.0	79,000	1.0			
	メタクリル酸	0.2								
樹脂A-4	メタクリル酸シクロヘキシリ	74.4	スチレン	5000	20.0	45,000	2.5			
	メタクリル酸メチル	5.0								
	メタクリル酸	0.6								
樹脂A-5	メタクリル酸シクロヘキシリ	75.0	スチレン	5000	20.0	53,000	0.5			
	メタクリル酸メチル	5.0								
樹脂A-6	メタクリル酸シクロヘキシリ	75.0	アクリロニトリル	5000	20.0	55,000	0.5			
	メタクリル酸メチル	5.0								
樹脂A-7	メタクリル酸シクロヘキシリ	80.0	—	—	—	55,000	1.5			
	メタクリル酸メチル	19.7								
	メタクリル酸	0.3								
樹脂A-8	アクリル酸ジシクロペニタニル	20.0	メタクリル酸2エチルヘキシリ	3000	15.0	67,000	2.7			
	メタクリル酸シクロヘキシリ	60.0								
	メタクリル酸メチル	4.4								
	メタクリル酸	0.6								
樹脂A-9	アクリル酸ジシクロペニタニル	15.0	メタクリル酸2エチルヘキシリ	3000	20.0	70,000	0.1			
	メタクリル酸シクロヘキシリ	60.0								
	メタクリル酸メチル	5.0								
樹脂A-10	アクリル酸ジシクロペニタニル	20.0	メタクリル酸ブチル	4000	10.0	96,000	3.5			
	メタクリル酸シクロヘキシリ	60.0								
	メタクリル酸メチル	9.2								
	メタクリル酸	0.8								
樹脂A-11	メタクリル酸メチル	95.0	—	—	—	55,000	1.0			
	メタクリル酸tert-ブチル	4.8								
	メタクリル酸	0.2								
樹脂A-12	メタクリル酸メチル	70.0	—	—	—	55,000	0.1			
	スチレン	20.0								
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	10.0								
樹脂A-13	2-(パーフルオロオクチル)-エチルメタクリレート	60.0	—	—	—	65,000	0.1			
	メタクリル酸メチル	40.0								
樹脂A-14	ポリエステル樹脂					75,000	20.5			
樹脂A-15	ストレートシリコーン樹脂									

10

20

30

【0073】

【表2】

	モノマー		重量 平均 分子量 (Mw)	酸価 (mg KOH /g)
	構成モノマー	添加量 (質量部)		
樹脂B-1	メタクリル酸メチル	80.0	38,000	6.2
	メタクリル酸iso-ブチル	18.6		
	メタクリル酸	1.4		
樹脂B-2	メタクリル酸メチル	79.9	36,000	4.0
	メタクリル酸iso-ブチル	19.2		
	メタクリル酸	0.9		
樹脂B-3	メタクリル酸メチル	71.0	38,000	45.0
	メタクリル酸iso-ブチル	20.0		
	アクリル酸	9.0		
樹脂B-4	メタクリル酸メチル	80.0	85,000	3.0
	メタクリル酸iso-ブチル	19.6		
	アクリル酸	0.4		
樹脂B-5	メタクリル酸メチル	70.0	30,000	55.0
	メタクリル酸iso-ブチル	20.0		
	アクリル酸	10.0		

10

20

【0074】

【表3】

被覆用 樹脂 溶液 No.	樹脂A		樹脂B		被覆用 樹脂Aの ピーク 面積 比率 (%)	樹脂 成分 の 総量 (質量 部)	樹脂 被覆層 の酸価 (mg KOH /g)
	樹脂種	添加量 (質量 部)	樹脂種	添加量 (質量 部)			
1	樹脂A-1	1.50	樹脂B-1	0.50	75	2.00	1.9
2	樹脂A-2	1.00	樹脂B-1	1.00	50	2.00	3.2
3	樹脂A-2	2.00	—	—	100	2.00	0.2
4	樹脂A-2	1.50	—	—	100	1.50	0.2
5	樹脂A-1	1.80	樹脂B-1	0.50	78	2.30	1.7
6	樹脂A-1	1.00	樹脂B-1	0.20	83	1.20	1.5
7	樹脂A-3	1.20	樹脂B-2	0.60	67	1.80	2.0
8	樹脂A-1	0.80	樹脂B-3	0.40	67	1.20	15.3
9	樹脂A-1	2.70	樹脂B-1	1.80	60	4.50	2.8
10	樹脂A-4	1.20	樹脂B-2	0.60	67	1.80	3.0
11	樹脂A-5	1.80	—	—	100	1.80	0.5
12	樹脂A-5	1.80	—	—	100	1.80	0.5
13	樹脂A-6	1.80	—	—	100	1.80	0.5
14	樹脂A-7	2.00	—	—	100	2.00	1.5
15	樹脂A-7	1.50	樹脂B-3	0.50	75	2.00	12.4
16	樹脂A-8	0.50	樹脂B-4	1.50	25	2.00	2.9
17	樹脂A-9	1.70	樹脂B-5	0.30	85	2.00	8.3
18	樹脂A-10	1.25	樹脂B-2	0.75	63	2.00	3.7
19	樹脂A-7	1.70	樹脂B-3	0.30	85	2.00	8.0
20	樹脂A-7	1.80	—	—	100	1.80	1.5
21	樹脂A-7	0.40	樹脂B-2	0.30	57	0.70	2.6
22	樹脂A-7	3.60	樹脂B-5	1.20	75	4.80	15.3
23	樹脂A-2	1.25	樹脂B-1	0.75	63	2.00	2.4
24	樹脂A-2	1.50	樹脂B-1	0.50	75	2.00	2.4
25	樹脂A-2	0.40	—	—	—	0.40	0.2
26	樹脂A-2	5.30	—	—	—	5.30	0.2
27	樹脂A-11	1.20	—	—	—	1.20	1.0
28	樹脂A-12	1.50	—	—	—	1.50	0.1
29	樹脂A-13	1.50	—	—	—	1.50	0.1
30	樹脂A-14	1.50	—	—	—	1.50	20.5
31	樹脂A-15	2.00	—	—	—	2.00	—
32	樹脂A-15	3.00	—	—	—	3.00	—
33	樹脂A-2	3.00	—	—	—	3.00	0.2

10

20

30

40

【0075】

【表4】

フェラ イト 系 芯材 粒子 No.	体積 平均 粒径 D50 (μm)	水銀圧入法		充填 樹脂種	芯材 100 質量部 に対する 固形分量 (質量部)	磁化量 (Am^2 /kg)
		細孔径 (μm)	細孔 容積 (mm^3 /g)			
1	37.7	0.65	65	メチルフェニル シリコーン	5.0	51.5
2	60.5	0.76	80	フェノール	4.0	55.3
3	41.0	1.30	98	メチル シリコーン	6.0	49.6
4	53.6	—	—	—	—	57.2

【0076】

【表5】

芯材 No.	芯材 粒子 No.	プライマー化合物	プライ マ ー 化 合 物 含 有 量 (質量部)	体積 平均 粒 径 (D50) (μm)	真 密度 (g/ cm ³)
1	1	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.040	40.5	4.05
2	1	3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン	0.040	40.2	4.09
3	1	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン	0.030	40.1	4.10
4	1	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン	0.030	40.1	4.09
5	1	トリメトキシ[3-(メチルアミノ)プロピル]シラン	0.040	40.6	4.04
6	4	3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン	0.040	55.3	4.82
7	1	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.050	40.7	4.04
8	1	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.030	39.1	4.13
9	1	トリメトキシ[3-(フェニルアミノ)プロピル]シラン	0.060	41.6	3.95
10	1	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン	0.015	40.0	4.09
11	1	3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン	0.065	40.2	4.08
12	2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.075	62.8	4.26
13	2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.084	62.7	4.27
14	1	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン	0.040	40.4	4.05
15	1	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.040	40.2	4.05
16	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.040	43.7	3.94
17	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.040	43.5	3.89
18	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.040	43.6	3.87
19	3	[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン	0.012	43.2	3.85
20	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.088	43.7	3.95
21	3	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン	0.012	41.6	3.98
22	3	[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン	0.012	44.8	3.82
23	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.007	43.6	3.95
24	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.100	43.7	3.96
25	3	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.088	41.6	3.97
26	3	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.088	45.1	3.79
27	4	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	0.010	55.6	4.81
28	4	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.010	55.7	4.80
29	4	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.090	55.9	4.80
30	4	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.090	55.7	4.79
31	4	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.090	56.2	4.75
32	4	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.090	57.4	4.61
33	4	3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	0.090	57.1	4.63

10

20

30

【0077】

【表6】

磁性 キャリア No.	芯材 No.	被覆用 樹脂 溶液 No.	樹脂 被覆層中 のプライマー 化合物 の含有量 (質量%)	電界強度 2000 V/cm における 比抵抗 (Ω·cm)	樹脂被覆層		樹脂 被覆層 の 含有量 (質量部)
					最小膜厚 (μm)	最大膜厚 (μm)	
1	1	1	—	4.6×10^8	2.355	2.937	2.0
2	2	2	—	3.8×10^8	2.215	2.873	2.0
3	3	3	—	3.9×10^8	2.190	2.765	2.0
4	4	4	—	3.5×10^8	2.165	2.740	2.0
5	5	5	—	5.2×10^8	2.615	3.025	2.3
6	6	6	—	9.1×10^7	1.750	2.295	1.2
7	7	7	4.0	5.3×10^8	2.790	3.410	1.8
8	8	8	2.0	1.5×10^8	0.015	1.035	1.2
9	9	9	—	5.6×10^9	3.620	4.105	4.5
10	10	10	—	3.7×10^8	2.030	2.545	1.8
11	11	11	—	7.2×10^8	2.055	2.600	1.8
12	12	12	—	2.1×10^7	2.105	2.610	1.8
13	13	13	—	2.3×10^7	2.115	2.650	1.8
14	14	14	—	3.9×10^8	2.365	2.900	2.0
15	15	15	—	3.1×10^8	2.305	2.895	2.0
16	16	16	—	1.5×10^7	2.385	2.855	2.0
17	17	17	—	1.1×10^7	2.380	2.640	2.0
18	18	18	—	1.1×10^7	2.365	2.655	2.0
19	19	19	—	1.0×10^7	2.265	2.985	2.0
20	20	20	3.7	1.9×10^7	2.460	3.005	2.0
21	21	21	3.8	4.5×10^6	0.010	0.025	0.7
22	22	22	4.0	4.2×10^7	3.785	4.055	4.8
23	23	23	—	1.8×10^7	2.195	2.830	2.0
24	24	24	10.0	2.2×10^7	2.465	3.010	2.0
25	25	25	—	2.4×10^6	0.005	0.450	0.4
26	26	26	—	6.8×10^7	3.985	4.225	5.3
27	27	27	—	9.5×10^7	1.725	2.175	1.2
28	28	28	—	9.7×10^7	1.955	2.685	1.5
29	29	29	—	9.8×10^7	1.850	2.705	1.5
30	30	30	—	9.7×10^7	1.650	2.935	1.5
31	31	31	—	1.5×10^8	2.655	3.025	2.0
32	32	32	5.0	4.5×10^6	3.105	3.865	3.0
33	33	33	—	4.9×10^8	3.250	3.810	3.0

【0078】

〔シアントナー1の製造例〕

・結着樹脂

100 質量部

(Tg: 5.8、酸価: 15 mg KOH/g、水酸基価: 15 mg KOH/g のポリエス
テル)

10

20

30

40

50

- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5 . 5 質量部
- ・ 3 , 5 - ジ - t - プチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 5 質量部
- ・ ノルマルパラフィンワックス (融点: 78) 6 質量部

上記の処方の材料を、ヘンシェルミキサー (FM-75J型、三井鉱山(株)製) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機 (商品名: PCM-30 型、池貝鉄鋼(株)製) にて 10 kg / hr の Feed 量で混練 (吐出時の混練物温度は 150) した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗碎した後、機械式粉碎機 (商品名: T-250、ターボ工業(株)製) にて 15 kg / hr の Feed 量で微粉碎した。そして、重量平均粒径が 5.5 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子を 55.6 個数 % 含有し、粒径 10.0 μm 以上の粒子を 0.8 体積 % 含有する粒子を得た。

得られた粒子を回転式分級機 (商品名: TTSPI00、ホソカワミクロン(株)製) にて、微粉及び粗粉をカットする分級を行った。重量平均粒径が 6.4 μm であり、粒径 4.0 μm 以下の粒子の存在率が 25.8 個数 %、かつ粒径 10.0 μm 以上の粒子の存在率が 2.5 体積 % であるシアントナー粒子 1 を得た。

さらに、下記材料をヘンシェルミキサー (商品名: FM-75 型、日本コークス工業(株)製) に投入し、回転羽根の周速を 35.0 (m / 秒) とし、混合時間 3 分で混合することにより、シアントナー粒子 1 の表面に、シリカ粒子と酸化チタン粒子を付着させてシアントナー 1 を得た。

- ・ シアントナー粒子 1 : 100 質量部
 - ・ シリカ粒子 : 3.5 質量部
- (ゾルゲル法で作製したシリカ粒子にヘキサメチルジシラザン 1.5 質量 % で表面処理した後、分級によって所望の粒度分布に調整したもの)
- ・ 酸化チタン粒子 : 0.5 質量部
- (アナターゼ形の結晶性を有するメタチタン酸をオクチルシラン化合物で表面処理したもの。)

【0079】

[結晶性ポリエステル樹脂の合成]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、1,6-ヘキサンジオール 120.0 部、デカン二酸 120.0 部、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.4 部を入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスで不活性雰囲気とし、機械攪拌により 180 rpm で 4 時間攪拌を行った。その後、減圧下で 210 まで徐々に昇温して 1.5 時間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷して反応を停止させ [結晶性ポリエステル樹脂]を得た。

【0080】

[シアントナー 2 の製造例]

- ・ 結着樹脂 90 質量部
- ・ (Tg: 58 、酸価: 15 mg KOH / g、水酸基価: 15 mg KOH / g のポリエステル)
- ・ 上記結晶性ポリエステル樹脂 10 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5 . 5 質量部
- ・ 3 , 5 - ジ - t - プチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 5 質量部
- ・ ノルマルパラフィンワックス (融点: 78) 6 質量部

上記の処方の材料を用いる以外は、シアントナー 1 の製造例と同様にして、シアントナー 2 を得た。

【0081】

<実施例 1 ~ 5 >

90 質量部の磁性キャリア 1 に対して、シアントナー 1 又はシアントナー 2 を 10 質量部加え、振とう機 (YS-8D 型: (株)ヤヨイ製) にて振とうし、二成分系現像剤 30.0 g を調製した。振とう機の振幅条件は 200 rpm、2 分間とした。

この二成分系現像剤を用いて以下の評価を行った。

10

20

30

40

50

画像形成装置として、キヤノン（株）製のカラー複写機（商品名：imageRUNNER ADVANCE C9075 PRO）の改造機を用いた。

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

複写機での環境評価は、温度23 / 湿度50%RH（以下、N/N）、温度23 / 湿度5%RH（以下、N/L）、温度30 / 湿度80%RH（以下、H/H）で行った。

出力画像の種類や出力枚数は、各評価項目によって変更した。

条件：

紙：レーザービームプリンター用紙（商品名：CS-814（81.4g/m²、キヤノンマーケティングジャパン（株）製）10

画像形成速度：A4サイズの紙をフルカラーで80枚/分で出力できるように改造した。。

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

補給用現像剤容器にはトナーのみを充填したものを、補給用現像剤として使用した。

各評価項目を以下に示す。

【0082】

(1) 各環境での濃度差（評価V, W）20

シアントナー1を用いて評価した

「N/N」で、各色単色の紙上のベタ画像反射濃度が1.50となるように、現像コントラストを調整し、シアンベタ画像を1000枚出力した。その後N/Nで設定した現像コントラストのまま複写機本体をN/L、H/Hの各環境に24時間放置後、各環境でシアンベタ画像を10枚出力した。

測定は、10枚出力した画像の、1枚目、5枚目、10枚目の画像中の任意の5点の反射濃度を測定してその平均値を求めた。なお、反射濃度は、分光濃度計500シリーズ(X-Rite社製)を使用した。

評価は、N/Nに対するH/Hの反射濃度差の絶対値を評価V、N/Nに対するN/Lの反射濃度差の絶対値を評価Wとした。

評価V、Wの判定基準は以下のとおりである。30

A(10点) : 0.06未満

B(8点) : 0.06以上0.10未満

C(6点) : 0.10以上0.14未満

D(4点) : 0.14以上0.18未満

E(2点) : 0.18以上

【0083】

(2) ハーフトーンの濃度再現性（評価X）

シアントナー1を用いて評価した。

初期設定で、各パターンを以下に示す濃度に設定した画像を、N/L環境下で、500枚通紙直後に outputし、初期と500枚通紙直後の階調性のズレを確認した。画像はX-Riteカラー反射濃度計(Color reflection densitometer X-Rite 404A)によりそれぞれの画像濃度を測定することにより判断した。評価はシアン単色で行った（評価X）。40

パターン1 : 0.10 ~ 0.13

パターン2 : 0.25 ~ 0.28

パターン3 : 0.45 ~ 0.48

パターン4 : 0.65 ~ 0.68

パターン5 : 0.85 ~ 0.88

パターン6 : 1.05 ~ 1.08

パターン7 : 1.25 ~ 1.28

50

パターン 8 : 1 . 4 5 ~ 1 . 4 8

判断基準は、以下の通りである。

- A (5 点) : すべてのパターン画像が上記の濃度範囲を満足する
- B (4 点) : 一つのパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる
- C (3 点) : 二つのパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる
- D (2 点) : 三つのパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる
- E (1 点) : 四つ以上のパターン画像が上記の濃度範囲をはずれる

【 0 0 8 4 】

(3) 高温高湿環境下放置前後での画像濃度差（評価 Y , Z ）

シアントナー 2 を用いて評価した。

10

H / H 環境下で 72 時間調湿後、ベタ画像反射濃度が 1 . 5 0 となるように現像コントラストを調整し、ベタ画像を 5 0 0 0 枚出力した。その後そのままの状態で放置し、9 日後にベタ画像を 1 枚出力した。分光濃度計 5 0 0 シリーズ (X - R i t e 社製) により画像濃度を測定し、放置前後の濃度差（放置前の画像濃度 - 放置後の画像濃度）を評価した（評価 Y ）。

さらにその後、連続して 9 枚ベタ白画像を出力し、1 枚ベタ画像を出力する工程を繰り返した。この工程の中で、1 枚のベタ画像反射濃度が $1 . 5 0 \pm 0 . 0 2$ となるのに要した工程の回数を測定し、判断した（評価 Z ）。

評価 Y の判定基準は以下のとおりである。

- A (1 0 点) : 0 . 0 6 未満
- B (8 点) : 0 . 0 6 以上 0 . 1 0 未満
- C (6 点) : 0 . 1 0 以上 0 . 1 4 未満
- D (4 点) : 0 . 1 4 以上 0 . 1 8 未満
- E (2 点) : 0 . 1 8 以上

20

評価 Z の判定基準は以下のとおりである。

- A (5 点) : 1 工程以上 2 工程以下
- B (4 点) : 3 工程以上 5 工程以下
- C (3 点) : 6 工程以上 8 工程以下
- D (2 点) : 9 工程以上 1 2 工程以下
- E (1 点) : 1 3 工程以上

30

【 0 0 8 5 】

(4) 総合判定

上記評価 V から評価 Z における評価ランクを数値化し、合計値を以下の基準により判定を行った。

- A : 3 8 以上 4 0 以下
- B : 3 1 以上 3 7 以下
- C : 2 3 以上 3 0 以下
- D : 1 9 以上 2 2 以下
- E : 1 8 以下

【 0 0 8 6 】

40

実施例 1 ~ 5 では、いずれの評価においても、非常に良好な結果であった。評価結果を表 7 、 8 に示す。

なお、実施例 1 ~ 2 2 では、それぞれ磁性キャリア 1 ~ 2 2 を用い、比較例 1 ~ 1 1 では、それぞれ磁性キャリア 2 3 ~ 3 3 を用いた。また、実施例 1 6 ~ 1 8 および 2 2 は、それぞれ参考例 1 6 ~ 1 8 および 2 2 とする。

【 0 0 8 7 】

< 実施例 6 >

実施例 6 では、芯材粒子の真密度が大きい例であり、N / L で帶電上昇が起こり易く、環境安定性やハーフトーンの濃度再現性に若干の影響が出やすくなる。評価結果を表 7 、 8 に示す。

50

【0088】

<実施例7>

実施例7では、樹脂被覆層にアミノ基を有するプライマー化合物が少量含まれている例であり、N/Lでの帯電上昇で、環境安定性や放置前後の画像濃度差に若干の影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。

【0089】

<実施例8、9>

実施例8では被覆層の膜厚がやや薄い例であり、N/Lでの帯電上昇で、環境安定性や放置前後の画像濃度差に若干の影響が出た。実施例9では被覆層の膜厚がやや厚い例であり、アミノ基含有のプライマー化合物の効果が低下する傾向にあり、放置前後の画像濃度差に若干の影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。
10

【0090】

<実施例10～13>

実施例10～13では、プライマー化合物の量を変更している。プライマー化合物の量が少ないとH/Hでの帯電低下、多いとN/Lの帯電上昇で環境安定性に影響が出やすくなる。また放置前後の画像濃度差に若干の影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。

【0091】

<実施例14～18>

実施例14～18では、樹脂被覆層の樹脂を変更している。樹脂にマクロモノマーを使用することで、環境安定性の向上や放置前後の画像濃度差低減効果を高めることができる。また、被覆用樹脂2種使用する場合、酸価の範囲を適正にすることで、耐久時の濃度安定性にも効果がある。評価結果を表7、8に示す。
20

【0092】

<実施例19>

実施例19では、プライマー化合物を少なく添加した例である。H/Hでの帯電低下で環境安定性に影響が出やすくなる。また放置前後の画像濃度差に影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。

【0093】

<実施例20>

実施例20では、プライマー化合物を多く添加した例である。N/Lの帯電上昇で環境安定性に影響が出やすくなる。また放置前後の画像濃度差に影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。
30

【0094】

<実施例21>

実施例21では、樹脂被覆量が少ない例であり、N/L、H/Hとともに環境安定性や放置前後の画像濃度差に影響が出ている。評価結果を表7、8に示す。

【0095】

<実施例22>

実施例22では、樹脂被覆量が多い例であり、プライマー化合物の効果が得られにくくなり、放置前後の画像濃度差に影響が出やすくなる。評価結果を表7、8に示す。
40

【0096】

<比較例1>

比較例1では、プライマー処理量が少な過ぎる例であり、プライマー化合物の効果が得られておらず、環境安定性、放置前後の画像濃度差に影響が出ている。評価結果を表7、8に示す。

【0097】

<比較例2>

比較例2では、プライマー処理量が多過ぎる例であり、プライマー化合物の過剰な帯電付与により、環境安定性は低下する。また放置前後の画像濃度差が拡大傾向にある。評価
50

結果を表7、8に示す。

【0098】

<比較例3>

比較例3では、樹脂被覆量が少な過ぎる例であり、N/Lでの帶電上昇で、環境安定性や放置前後の画像濃度差に影響が出ている。評価結果を表7、8に示す。

【0099】

<比較例4>

比較例4では、樹脂被覆量が多い例であり、プライマー化合物の効果が得られにくくなり、放置前後の画像濃度差が拡大した。評価結果を表7、8に示す。

【0100】

<比較例5～10>

比較例5～10では、脂環式の炭化水素基を有しない被覆用樹脂を使用した例であり、それぞれ、脂環式炭化水素基特有の表面平滑性が得られず、濃度安定性やハーフトーンの濃度再現性が低下した。また、環境安定性や放置前後の画像濃度差に影響が出ている。評価結果を表7、8に示す。

【0101】

<比較例11>

比較例11では、アミノ基を有しないプライマー化合物を使用した例である。本発明の効果が発揮することなく、環境安定性や放置前後の画像濃度差に影響が出ている。評価結果を表7、8に示す。

【0102】

10

20

【表7】

	評価 V (N/N-H/H)			評価 W (N/N-N/L)			評価 X			評価 Y			評価 Z	
	H/H 反射 濃度 (%)	NN との 差 (%)	評価	N/L 反射 濃度 (%)	NN との 差 (%)	評価	外れた パターン 番号	外れた 個数 (個)	評価	反射 濃度 (%)	放置前 との差 (%)	評価	回復に 要した 回数 (回)	評価
実施例1	1.52	0.02	A	1.47	0.03	A	—	0	A	1.53	0.03	A	1	A
実施例2	1.53	0.03	A	1.47	0.03	A	—	0	A	1.53	0.03	A	1	A
実施例3	1.54	0.04	A	1.46	0.04	A	—	0	A	1.54	0.04	A	1	A
実施例4	1.54	0.04	A	1.46	0.04	A	—	0	A	1.55	0.05	A	2	A
実施例5	1.54	0.04	A	1.45	0.05	A	—	0	A	1.55	0.05	A	2	A
実施例6	1.55	0.05	A	1.44	0.06	B	6	1	B	1.55	0.05	A	2	A
実施例7	1.55	0.05	A	1.43	0.07	B	2	1	B	1.55	0.05	A	2	A
実施例8	1.55	0.05	A	1.44	0.06	B	—	0	A	1.57	0.07	B	2	A
実施例9	1.54	0.04	A	1.43	0.07	B	—	0	A	1.58	0.08	B	3	B
実施例10	1.56	0.06	B	1.45	0.05	A	6	1	B	1.57	0.07	B	4	B
実施例11	1.55	0.05	A	1.43	0.07	B	5	1	B	1.59	0.09	B	4	B
実施例12	1.54	0.04	A	1.40	0.10	C	4	1	B	1.59	0.09	B	4	B
実施例13	1.55	0.05	A	1.39	0.11	C	4, 6	2	C	1.59	0.09	B	5	B
実施例14	1.57	0.07	B	1.43	0.07	B	2, 3	2	C	1.59	0.09	B	6	C
実施例15	1.57	0.07	B	1.41	0.09	B	2, 3	2	C	1.58	0.08	B	7	C
実施例16	1.58	0.08	B	1.42	0.08	B	5, 6	2	C	1.61	0.11	C	6	C
実施例17	1.60	0.10	C	1.41	0.09	B	2, 4	2	C	1.60	0.10	C	7	C
実施例18	1.62	0.12	C	1.41	0.09	B	3, 5	2	C	1.61	0.11	C	8	C
実施例19	1.64	0.14	D	1.38	0.12	C	2, 7	2	C	1.63	0.13	C	8	C
実施例20	1.63	0.13	C	1.36	0.14	D	3, 4	2	C	1.62	0.12	C	8	C
実施例21	1.65	0.15	D	1.35	0.15	D	2, 6	2	C	1.63	0.13	C	8	C
実施例22	1.65	0.15	D	1.35	0.15	D	2, 3	2	C	1.63	0.13	C	8	C
比較例1	1.68	0.18	E	1.34	0.16	D	3, 6	2	C	1.64	0.14	D	8	C
比較例2	1.66	0.16	D	1.32	0.18	E	2, 5, 7	3	D	1.65	0.15	D	8	C
比較例3	1.67	0.17	D	1.32	0.18	E	2, 4, 6	3	D	1.65	0.15	D	9	D
比較例4	1.68	0.18	E	1.34	0.16	D	2, 3, 4	3	D	1.65	0.15	D	10	D
比較例5	1.69	0.19	E	1.35	0.15	D	6, 7, 8	3	D	1.67	0.17	D	11	D
比較例6	1.69	0.19	E	1.35	0.15	D	5, 6, 7	3	D	1.67	0.17	D	11	D
比較例7	1.69	0.19	E	1.35	0.15	D	2, 4, 7	3	D	1.69	0.19	E	12	D
比較例8	1.68	0.18	E	1.34	0.16	D	3, 4, 6	3	D	1.68	0.18	E	13	E
比較例9	1.69	0.19	E	1.34	0.16	D	3, 4, 6	3	D	1.69	0.19	E	14	E
比較例10	1.68	0.18	E	1.34	0.16	D	2, 4	2	C	1.70	0.20	E	12	D
比較例11	1.70	0.20	E	1.35	0.15	D	3, 4, 7	3	D	1.72	0.22	E	13	E

10

20

30

【0103】

【表8】

	評価 V	評価 W	評価 X	評価 Y	評価 Z	判定 指數	総合 評価
実施例1	10	10	5	10	5	40	A
実施例2	10	10	5	10	5	40	A
実施例3	10	10	5	10	5	40	A
実施例4	10	10	5	10	5	40	A
実施例5	10	10	5	10	5	40	A
実施例6	10	8	4	10	5	37	B
実施例7	10	8	4	10	5	37	B
実施例8	10	8	5	8	5	36	B
実施例9	10	8	5	8	4	35	B
実施例10	8	10	4	8	4	34	B
実施例11	10	8	4	8	4	34	B
実施例12	10	6	4	8	4	32	B
実施例13	10	6	3	8	4	31	B
実施例14	8	8	3	8	3	30	C
実施例15	8	8	3	8	3	30	C
実施例16	8	8	3	6	3	28	C
実施例17	6	8	3	6	3	26	C
実施例18	6	8	3	6	3	26	C
実施例19	4	6	3	6	3	22	D
実施例20	6	4	3	6	3	22	D
実施例21	4	4	3	6	3	20	D
実施例22	4	4	3	6	3	20	D
比較例1	2	4	3	4	3	16	E
比較例2	4	2	2	4	3	15	E
比較例3	4	2	2	4	2	14	E
比較例4	2	4	2	4	2	14	E
比較例5	2	4	2	4	2	14	E
比較例6	2	4	2	4	2	14	E
比較例7	2	4	2	2	2	12	E
比較例8	2	4	2	2	1	11	E
比較例9	2	4	2	2	1	11	E
比較例10	2	4	3	2	2	13	E
比較例11	2	4	2	2	1	11	E

【符号の説明】

【0104】

1、1K、1Y、1C、1M：電子写真感光体（静電潜像担持体）、2、2K、2Y、
 2C、2M：帶電器、3、3K、3Y、3C、3M：像露光器、4、4K、4Y、4C、
 4M：現像器、5：現像容器、6、6K、6Y、6C、6M：現像剤担持体、7：マグネ
 ット、8：規制部材、9：中間転写体、10K、10Y、10C、10M：一次転写帶電器、
 11：転写帶電器、12：記録媒体（転写材）、13：定着器、14：中間転写体ク
 リーナー、15、15K、15Y、15C、15M：クリーナー、16：前露光器、17
 円筒状容器、18：下部電極、19：支持台座、20：上部電極、21：試料、22：工
 レクトロメーター、23：処理コンピュータ

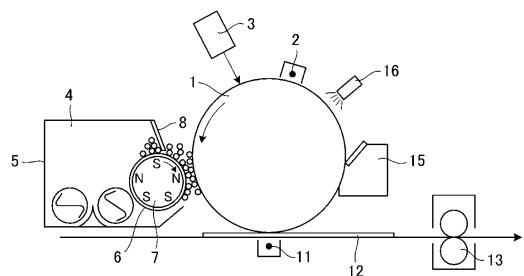
10

20

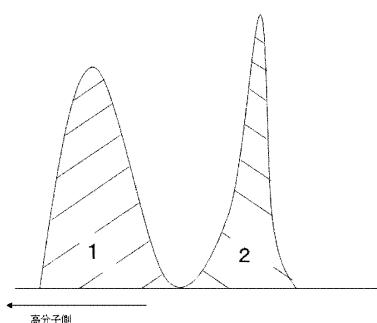
30

40

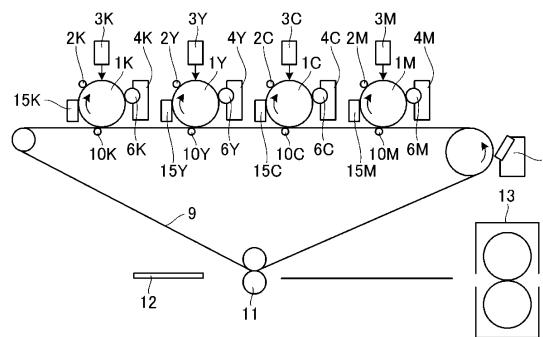
【図1】



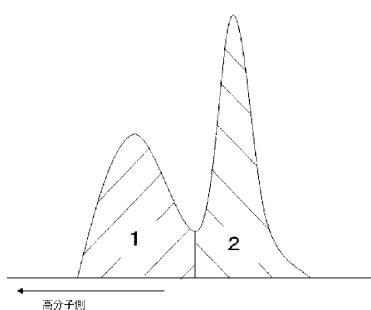
【図3】



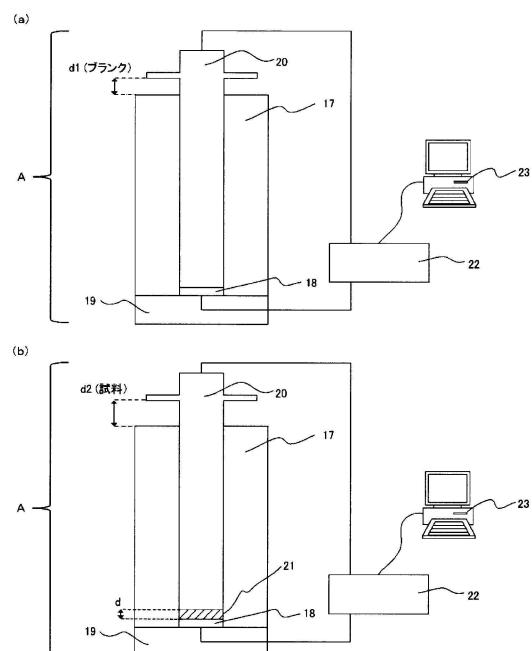
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 庸好
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 皆川 浩範
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 飯田 育
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 中野 敦史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2011-158831(JP,A)
特開2009-237525(JP,A)
特開2013-231766(JP,A)
特開2011-112839(JP,A)
特開平05-072815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 10 - 9 / 11 3