

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

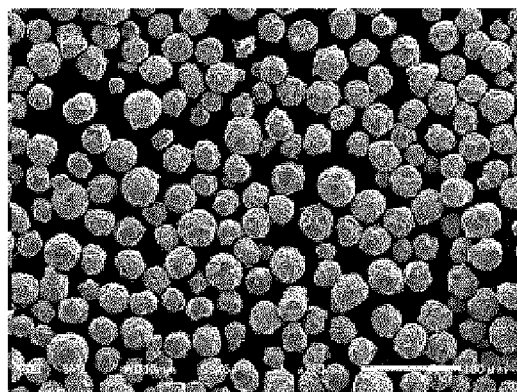
WO 2016/143646 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/107 (2006.01) G03G 9/113 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056521
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-046574 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015) JP
- (71) 出願人: DOWA エレクトロニクス株式会社
(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目
14 番 1 号 Tokyo (JP). DOWA IP クリエイ
ション株式会社(DOWA IP CREATION CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7028053 岡山県岡山市南区築港栄町 7
番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 石川 洋平(ISHIKAWA, Yohei); 〒7028053
岡山県岡山市南区築港栄町 7 番地 DOWA
IP クリエイション株式会社内 Okayama (JP).
佐々木 信也(SASAKI, Shinya); 〒7028053 岡山県
岡山市南区築港栄町 7 番地 DOWA IP ク
リエイション株式会社内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 山田 茂樹(YAMADA, Shigeki); 〒6308253
奈良県奈良市内侍原町 6 番地 奈良県林業会館
3 階 Nara (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CARRIER CORE MATERIAL AND CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT COMPRISING SAME, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

(54) 発明の名称: キャリア芯材並びにこれを用いた電子写真現像用キャリア及び電子写真用現像剤



(57) Abstract: A carrier core material represented by the compositional formula: $M_XFe_{3-X}O_4$ (wherein M represents Mn and/or Mg; and X represents the total number of Mn atoms and Mg atoms, i.e., the number of substitutions of Fe by Mn and Mg, and is more than 0 and 1 or less ($0 < X \leq 1$)), said carrier core material being characterized in that bonded particles each composed of 2 to 5 spherical particles bonded to each other are contained in an amount of 5 to 20% in terms of the number of particles, and the absolute value of the difference in lattice constant calculated from a peak position of a plane index (311) in a powder X-ray diffraction pattern before and after the milling of the carrier core material is 0.005 or less. The carrier core material makes it possible to increase the amount of a toner to be supplied to a region to be developed, and also makes it possible to prevent the occurrence of image defects such as black spots and white spots even when the carrier core material is broken or cracked.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/143646 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

組成式 $M_x Fe_{3-x}O_4$ (但し、M は、Mn 及び／又は Mg であり、X は Mn と Mg の総計であって、Mn と Mg とによる Fe との置換数である。 $0 < X \leq 1$) で表されるキャリア芯材であって、球形粒子が 2 個～5 個結合した結合粒子が 5 個数%～20 個数% 含まれ、粉碎前後での、粉末 X 線回折パターンにおける面指数 (3 1 1) のピーク位置から算出される格子定数の差が絶対値で 0.005 以下であることを特徴とする。これにより、現像領域へのトナー供給量を増加させることができ、しかもキャリア芯材に割れや欠けが生じた場合であっても黒点や白点などの画像不良が生じることもない。

明 細 書

発明の名称：

キャリア芯材並びにこれを用いた電子写真現像用キャリア及び電子写真用現像剤

技術分野

[0001] 本発明は、キャリア芯材並びにこれを用いた電子写真現像用キャリア及び電子写真用現像剤に関するものである。

背景技術

[0002] 例えば、電子写真方式を用いたファクシミリやプリンター、複写機などの画像形成装置では、感光体の表面に形成された静電潜像にトナーを付着させて可視像化し、この可視像を用紙等に転写した後、加熱・加圧して定着させている。高画質化やカラー化の観点から、現像剤としては、キャリアとトナーとを含むいわゆる二成分現像剤が広く使用されている。

[0003] 二成分現像剤を用いた現像方式では、キャリアとトナーとを現像装置内で攪拌混合し、摩擦によってトナーを所定量まで帯電させる。そして、回転する現像ローラに現像剤を供給し、現像ローラ上で磁気ブラシを形成させて、磁気ブラシを介して感光体へトナーを電氣的に移動させて感光体上の静電潜像を可視像化する。トナー移動後のキャリアは現像ローラ上に残留し、現像装置内で再びトナーと混合される。このため、キャリアの特性として、磁気ブラシを形成する磁気特性及び所望の電荷をトナーに付与する帯電特性が要求される。このようなキャリアとしては、マグネタイトや各種フェライト等からなるキャリア芯材の表面を樹脂で被覆した、いわゆるコーティングキャリアがこれまで多く用いられていた。また、コーティングキャリアに用いられていたこれまでのキャリア芯材は真球状であった。

[0004] 近年、画像形成装置における画像形成速度の高速化という市場要求に対応するため、現像ローラの回転速度を速めて、現像領域への現像剤の単位時間当たりの供給量を増加させる傾向にある。

[0005] ところが、真球状のキャリア芯材を用いたコーティングキャリアでは、現像領域へのトナー供給が不十分となり画像濃度が低下する不具合があった。例えば、現像ローラの1周前の画像の影響を受けて画像濃度が低下する現像メモリーと呼ばれる不具合があった。

[0006] そこで、キャリア芯材の表面を凹凸形状としたり、キャリア芯材の形状を異形化することで、感光体表面との摩擦抵抗及びキャリア同士の摩擦抵抗を大きくし、現像領域へのトナー供給量を増加させる技術が提案されている（例えば、特許文献1，2など）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-25204号公報

特許文献2：特開2007-148452号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、キャリア芯材表面を凹凸形状にただけでは、キャリア芯材表面を樹脂被覆した際に凹部にコート樹脂が厚く成膜されるため、コーティングキャリアの表面凹凸が不十分となりトナー保持性が十分でない。また異形キャリアとして、不等多角形状や塊状のキャリアが提案されているが、球形状を逸脱した極端な異形化によってキャリア芯材の割れや欠けが発生しやすくなる。割れや欠けによるキャリア芯材の破片は、キャリア芯材の本来の電気抵抗よりも低いものが多く、感光体表面に付着して、黒点あるいは白点となって画像に表れる不具合が生じる。

[0009] そこで、本発明の目的は、現像領域へのトナー供給量を増加させることができ、しかもキャリア芯材に割れや欠けが生じた場合であっても黒点や白点などの画像不良が生じることのないキャリア芯材を提供することにある。

[0010] また本発明の他の目的は、長期間の使用においても安定して良好な画質画像を形成することができる電子写真現像用キャリア及び電子写真用現像剤を

提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明によれば、組成式 $M_x Fe_{3-x}O_4$ （但し、Mは、Mn及び／又はMgであり、XはMnとMgの総計であって、MnとMgとによるFeとの置換数である。 $0 < X \leq 1$ ）で表されるキャリア芯材であって、球形粒子が2個～5個結合した結合粒子が5個数%～20個数%含まれ、粉碎前後での、粉末X線回折パターンにおける面指数（3 1 1）のピーク位置から算出される格子定数の差が絶対値で0.005以下であることを特徴とするキャリア芯材が提供される。なお、粉末X線回折パターンの分析深度としては1 μm 程度である。格子定数の算出方法については、後述する実施例で説明する。また、本明細書において示す「～」は、特に断りのない限り、その前後に記載の数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。
- [0012] 本発明に係るキャリア芯材の体積平均粒径（以下、単に「平均粒径」と記すことがある）は25 μm 以上50 μm 未満であるのが好ましい。
- [0013] また、本発明によれば、前記記載のキャリア芯材の表面を樹脂で被覆したことを特徴とする電子写真現像用キャリアが提供される。
- [0014] さらに、本発明によれば、前記記載の電子写真現像用キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤が提供される。

発明の効果

- [0015] 本発明に係るキャリア芯材によれば、現像領域へのトナー供給量を増加させることができ現像メモリーの発生を抑制できる。また、キャリア芯材に割れや欠けが生じた場合であっても感光体表面へのキャリア付着が抑制され、黒点や白点などの画像不良が抑制される。
- [0016] 本発明に係るキャリア芯材を含む現像剤を用いれば、長期間の使用においても安定して良好な画質画像を形成することができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施例1のキャリア芯材のSEM写真である。
[図2]実施例2のキャリア芯材のSEM写真である。

[図3]実施例3のキャリア芯材のSEM写真である。

[図4]実施例4のキャリア芯材のSEM写真である。

[図5]実施例5のキャリア芯材のSEM写真である。

[図6]比較例1のキャリア芯材のSEM写真である。

[図7]比較例2のキャリア芯材のSEM写真である。

[図8]本発明に係るキャリアを用いた現像装置の一例を示す概説図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明者等は、まず、現像領域へのトナー供給量を増加できないか鋭意検討を重ねた結果、数個のフェライト球形粒子が結合した結合粒子を、キャリア芯材中に所定の個数割合含有させればよいことを見出した。球形粒子が2個～5個結合した、球形から大きく外れた異形な結合粒子がキャリア芯材中に所定の個数割合で含まれていると、結合粒子以外の通常粒子と結合粒子との間にトナーが取り込まれる空間が生じ得る。そして、通常粒子と結合粒子との間の空間に取り込まれたトナーは、現像ローラの回転によって現像領域に搬送されると共に、前記空間に取り込まれていたトナーが磁気ブラシの表面に現れ現像に寄与する。加えて、従来の不等多角形状や塊状のキャリアと異なって、本発明で使用する結合粒子は、球形粒子同士が結合した粒子であるため角部がない。このため、感光体表面を磁気ブラシで摺擦しても粒子の角部で感光体表面が傷つくことはない。

[0019] すなわち、本発明に係るキャリア芯材は、組成式 $M_x Fe_{3-x} O_4$ （但し、Mは、Mn及び／又はMgであり、XはMnとMgの総計であって、MnとMgとによるFeとの置換数である。 $0 < X \leq 1$ ）で表されるキャリア芯材であって、球形粒子が2個～5個結合した結合粒子が5個数%～20個数%含まれることが大きな特徴の一つである。なお、キャリア芯材は、フェライト粒子からなる粉体であり、ここでは、本発明にかかる結合粒子以外の通常粒子は球形であるのが好ましい。

[0020] 結合粒子を形成する球形粒子の各粒径に特に限定はないが、結合粒子としては粒径が最も大きい母粒子と、この母粒子よりも粒径の小さい1個～4個

の子粒子とが結合したものが好ましい。さらには、少なくとも1つの子粒子の粒径が母粒子の粒径に対して $1/2$ より大きい結合粒子が好ましい。このような結合粒子がキャリア芯材に所定割合で含まれていることで、トナーが取り込まれ得る通常粒子と結合粒子との間の空間及び結合粒子同士の空間が大きくなり、より多くのトナーが現像領域に搬送され、現像メモリーの発生が効果的に抑制されるようになる。

[0021] なお、結合粒子は母粒子と子粒子とが結合部分を共有した形態で存在しているので、母粒子及び子粒子の粒径は、キャリア芯材の形状を走査電子顕微鏡（日本電子社製：J S M - 6 5 1 0 L A）を用いて倍率250倍で撮影した画像において、結合粒子の結合部分を除いた領域から粒子を球形近似することによりそれぞれ算出した。

[0022] 本発明で使用する結合粒子において、母粒子と子粒子の組成は、同じであってもよいし異なってもよい。

[0023] このような結合粒子は、例えば、後述するキャリア芯材の製造工程において、焼成温度での保持時間を長くしたり、焼成後の解粒操作を調整することにより得ることができる。この方法によれば、キャリア芯材中の結合粒子の含有割合を容易に調整することができる。

[0024] あるいはまた、キャリア芯材の製造工程において、平均粒径の異なる造粒物を混合し焼成することにより得ることができる。この方法によれば、キャリア芯材中の結合粒子の含有割合を容易に調整することができ、同時に母粒子を子粒子との粒径を所望の粒径に容易に調整することができる。

[0025] キャリア芯材における結合粒子の含有割合は5個数%～20個数%である。結合粒子の含有割合が5個数%未満であると、現像領域へのトナー供給量が不十分となることがある一方、結合粒子の含有割合が20個数%を超えると、キャリア芯材の流動性が悪くなりすぎて磁気ブラシ内でのキャリアの循環移動が十分に行われず、画像形成速度が速くなった場合に十分な画像濃度が得られない。より好ましい結合粒子の含有割合は10個数%～20個数%の範囲である。

[0026] ところで、キャリア芯材の表面を樹脂で被覆したキャリアは、現像装置内でトナーと共に攪拌混合され、トナーを所定の電荷量まで帯電させる。現像装置内でのこのような攪拌等によってキャリアに割れや欠けが起こり得る。特に、球形粒子が複数個結合した結合粒子の場合は、攪拌抵抗が大きいため割れや欠けが通常のキャリアに比べて起こりやすい。従来のキャリア芯材では粒子の表面と内部とで物性が異なっていた。具体的には、キャリア粒子表面よりも内部の方が電気抵抗の低いことが多かった。このため、キャリアの割れや欠けが生じると、キャリア粒子の内部が露出して電気抵抗が低くなって帯電量が低くなりキャリアが感光体に移動し付着することがあった。感光体にキャリアが付着すると、付着部分の表面電荷が下がるので、画像に黒点又は白点となって表れる。

[0027] そこで、本発明者等は、キャリア芯材に割れや欠けが生じても感光体へのキャリア付着が生じないようにするため、キャリア芯材の表面と内部とで物性が変わらないようにすることとした。そして、キャリア芯材の物性を表す一つの指標として特定の格子定数を用い、キャリア芯材を粉砕してその粉砕前後の格子定数差を減算により差を絶対値で求めた。この格子定数差を所定値以下とすることでキャリア芯材の表面と内部とが均質であることを規定した。

[0028] 本発明のキャリア芯材の体積平均粒径としては、 $25\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満の範囲が好ましく、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

[0029] 本発明のキャリア芯材の製造方法に特に限定はないが、以下に説明する製造方法が好適である。

[0030] まず、Fe成分原料、Mn成分原料、Mg成分原料、そして必要によりSr成分などの添加剤を秤量する。Fe成分原料としては、 Fe_2O_3 等が好適に使用される。M成分原料としては、Mnであれば MnCO_3 、 Mn_3O_4 等が使用でき、Mgであれば MgO 、 Mg(OH)_2 、 MgCO_3 が好適に使用できる。また、Sr成分原料としては、 SrCO_3 、 $\text{Sr(NO}_3)_2$ などが好適

に使用される。

[0031] 次いで、原料を分散媒中に投入しスラリーを作製する。本発明で使用する分散媒としては水が好適である。分散媒には、前記仮焼成原料の他、必要によりバインダー、分散剤等を配合してもよい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが好適に使用できる。バインダーの配合量としてはスラリー中の濃度が0.5質量%～2質量%程度とするのが好ましい。また、分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム等が好適に使用できる。分散剤の配合量としてはスラリー中の濃度が0.5質量%～2質量%程度とするのが好ましい。その他、潤滑剤や焼結促進剤等を配合してもよい。スラリーの固形分濃度は50質量%～90質量%の範囲が望ましい。より好ましくは60質量%～80質量%である。60質量%以上であれば、造粒物中に粒子内細孔が少なく、焼成時の焼結不足を防ぐことができる。

[0032] なお、秤量した原料を混合し仮焼成し解粒した後、分散媒に投入しスラリーを作製してもよい。仮焼成の温度としては750℃～900℃の範囲が好ましい。750℃以上であれば、仮焼による一部フェライト化が進み、焼成時のガス発生量が少なく、固体間反応が十分に進むため、好ましい。一方、900℃以下であれば、仮焼による焼結が弱く、後のスラリー粉砕工程で原料を十分に粉砕できるので好ましい。また、仮焼成時の雰囲気としては大気雰囲気が好ましい。

[0033] 次に、以上のようにして作製されたスラリーを湿式粉砕する。例えば、ボールミルや振動ミルを用いて所定時間湿式粉砕する。粉砕後の原材料の平均粒径は5 μm 以下が好ましく、より好ましくは1 μm 以下である。振動ミルやボールミルには、所定粒径のメディアを内在させるのがよい。メディアの材質としては、鉄系のクロム鋼や酸化物系のジルコニア、チタニア、アルミナなどが挙げられる。粉砕工程の形態としては連続式及び回分式のいずれであってもよい。粉砕物の粒径は、粉砕時間や回転速度、使用するメディアの材質・粒径などによって調整される。

[0034] そして、粉砕されたスラリーを噴霧乾燥させて造粒する。具体的には、ス

プレードライヤーなどの噴霧乾燥機にスラリーを導入し、雰囲気中へ噴霧することによって球形に造粒する。噴霧乾燥時の雰囲気温度は $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。これにより、粒径 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の球形の造粒物が得られる。次いで、得られた造粒物を振動ふるいを用いて分級し所定の粒径範囲の造粒物を作製する。

[0035] このとき、ふるい分けられた粒径の大きい造粒物を母粒子として用い、粒径の小さい造粒物を子粒子として用いてもよい。このような操作によれば分級によっても母粒子及び子粒子の粒径を制御できる。

[0036] 例えば、粒径 $100\mu\text{m}$ の母粒子と粒径 $50\mu\text{m}$ の子粒子を作製する場合には、目開き $103\mu\text{m}$ のステンレス篩を用いて、まず造粒物を篩上と篩下とに分級する。そして、篩上となった造粒物を母粒子用の原料とする。一方、篩下となった造粒物をさらに目開き $74\mu\text{m}$ のステンレス篩を用いて分級し、篩下となった造粒物を子粒子用の原料とする。

[0037] そして、所定割合で結合粒子が生じるように、母粒子用の造粒物原料と子粒子用の造粒物原料とを所定の割合で混合する。このようにして得られた混合原料の粒度分布は、通常の操作では得られない複数のピークが見られるか、あるいは異形な分布状態となる。混合後の原料は、混合操作により子粒子と母粒子とが仮の結合状態となるが、特に結合のための結合剤の必要はなく、後工程の焼結工程において母粒子と子粒子が隣接されるように混合すればよい。

[0038] 次に、前記の造粒物を所定温度に加熱した炉に投入して、フェライト粒子を合成するための一般的な手法で焼成することにより、フェライト粒子を生成させる。焼成温度としては $1100^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。焼成温度が 1100°C 以下であると、相変態が起こりにくくなるとともに焼結も進みにくくなる。また、焼成温度が 1300°C を超えると、過剰焼結による過大グレインの発生するおそれがある。結合粒子の含有割合は、焼成温度での保持時間によっても調整することができ、通常、保持時間を長くすると結合粒子の含有割合は増える。保持時間としては6時間以上が好ましい。前

記焼成温度に至るまでの昇温速度としては $250^{\circ}\text{C}/\text{h} \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の範囲が好ましい。

[0039] また、キャリア芯材の粉碎前後の特定の格子定数差を所定値以下とする、すなわちキャリア芯材の表面と内部とを均質にするには、焼成の時間や温度、焼成時の酸素濃度等を調整すればよい。ここで重要なことは、昇温及び保持過程は還元性雰囲気化とし、冷却過程は酸化性雰囲気下で造粒物を焼成することにある。具体的には、昇温及び保持時は還元雰囲気とすることで、粒子内部まで均質にフェライト化反応を進行させる。次いで、冷却過程でフェライト粒子を、前記昇温及び保持過程よりも高い酸素濃度雰囲気下で徐冷することにより、粒子内部まで十分に酸素を拡散させる。このような焼成工程における雰囲気制御を行うことで、表面と内部との均質なキャリア芯材が得られる。加熱保持過程における焼成温度としては、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、保持時間としては6時間以上が好ましい。粒子表面と内部を均質とする観点から、冷却過程における徐冷速度は $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下が好ましい。また、冷却過程における雰囲気中の酸素濃度は、 $1000\text{ ppm} \sim 20000\text{ ppm}$ 程度である。

[0040] このようにして得られた焼成物を解粒する。具体的には、例えば、ハンマーミル等によって焼成物を解粒する。解粒工程の形態としては連続式及び回分式のいずれであってもよい。この解粒処理によっても、結合粒子の含有割合を調整することができる。すなわち、焼成物に与える衝撃力を強く、長くするほど、結合粒子の結合が解消され結合粒子の含有割合は減少する。

[0041] 解粒処理後、必要により、粒径を所定範囲に揃えるため分級を行ってもよい。分級方法としては、風力分級や篩分級など従来公知の方法を用いることができる。また、風力分級機で1次分級した後、振動篩や超音波篩で粒径を所定範囲に揃えるようにしてもよい。さらに、分級工程後に、磁場選鉱機によって非磁性粒子を除去するようにしてもよい。フェライト粒子の粒径としては $25\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満が好ましい。

[0042] その後、必要に応じて、分級後のフェライト粒子を酸化性雰囲気中で加熱

して、粒子表面に酸化被膜を形成してフェライト粒子の高抵抗化を図ってもよい（高抵抗化処理）。酸化性雰囲気としては大気雰囲気又は酸素と窒素の混合雰囲気のいずれでもよい。また、加熱温度は200℃以上800℃以下の範囲が好ましく、360℃以上500℃以下の範囲がさらに好ましい。加熱時間は0.5時間以上5時間以下の範囲が好ましい。なお、フェライト粒子の表面と内部とを均質化する観点からは加熱温度は低温であるのが望ましい。

[0043] 以上のようにして作製したフェライト粒子を本発明のキャリア芯材として用いる。そして、所望の帯電性等を得るために、キャリア芯材の外周を樹脂で被覆して電子写真現像用キャリアとする。

[0044] キャリア芯材の表面を被覆する樹脂としては、従来公知のものが使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリ塩化ビニリデン、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）樹脂、ポリスチレン、（メタ）アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、並びにポリ塩化ビニル系やポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系等の熱可塑性エストラマー、フッ素シリコン系樹脂などが挙げられる。

[0045] キャリア芯材の表面を樹脂で被覆するには、樹脂の溶液又は分散液をキャリア芯材に施せばよい。塗布溶液用の溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類溶媒；エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒などの1種又は2種以上を用いることができる。塗布溶液中の樹脂成分濃度は、一般に0.001質量%～30質量%、特に0.001質量%～2質量%の範囲内にあるのがよい。

[0046] キャリア芯材への樹脂の被覆方法としては、例えばスプレードライ法や流

動床法あるいは流動床を用いたスプレードライ法、浸漬法等を用いることができる。これらの中でも、少ない樹脂量で効率的に塗布できる点で流動床法が特に好ましい。樹脂被覆量は、例えば流動床法の場合には吹き付ける樹脂溶液量や吹き付け時間によって調整することができる。

[0047] キャリアの粒子径は、一般に、体積平均粒子径で $25\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 未満の範囲、特に $30\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。

[0048] 本発明に係る電子写真用現像剤は、以上のようにして作製したキャリアとトナーとを混合してなる。キャリアとトナーとの混合比に特に限定はなく、使用する現像装置の現像条件などから適宜決定すればよい。一般に現像剤中のトナー濃度は 1 質量%～15 質量%の範囲が好ましい。トナー濃度が 1 質量%未満の場合、画像濃度が薄くなりすぎ、他方トナー濃度が 15 質量%を超える場合、現像装置内でトナー飛散が発生し機内汚れや転写紙などの背景部分にトナーが付着する不具合が生じるおそれがあるからである。より好ましいトナー濃度は 3 質量%～10 質量%の範囲である。

[0049] トナーとしては、重合法、粉碎分級法、熔融造粒法、スプレー造粒法など従来公知の方法で製造したものが使用できる。具体的には、熱可塑性樹脂を主成分とする結着樹脂中に、着色剤、離型剤、帯電制御剤等を含有させたものが好適に使用できる。

[0050] トナーの粒径は、一般に、コールターカウンターによる体積平均粒径で $5\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上 $12\ \mu\text{m}$ 以下の範囲がより好ましい。

[0051] トナー表面には、必要により、改質剤を添加してもよい。改質剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。これらの 1 種又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。

[0052] キャリアとトナーとの混合は、従来公知の混合装置を用いることができる。例えばヘンシェルミキサー、V 型混合機、タンブラーミキサー、ハイブリタイザー等を用いることができる。

- [0053] 本発明の現像剤を用いた現像方法に特に限定はないが、磁気ブラシ現像法が好適である。図8に、磁気ブラシ現像を行う現像装置の一例を示す概説図を示す。図8に示す現像装置は、複数の磁極を内蔵した回転自在の現像ローラ3と、現像部へ搬送される現像ローラ3上の現像剤量を規制する規制ブレード6と、水平方向に平行に配置され、互いに逆向きに現像剤を攪拌搬送する2本のスクリー1、2と、2本のスクリー1、2の間に形成され、両スクリーの両端部において、一方のスクリーから他方のスクリーに現像剤の移動を可能とし、両端部以外での現像剤の移動を防ぐ仕切板4とを備える。
- [0054] 2本のスクリー1、2は、螺旋状の羽根13、23が同じ傾斜角で軸部11、21に形成されたものであって、不図示の駆動機構によって同方向に回転し、現像剤を互いに逆方向に搬送する。そして、スクリー1、2の両端部において一方のスクリーから他方のスクリーに現像剤が移動する。これによりトナーとキャリアからなる現像剤は装置内を常に循環し攪拌されることになる。
- [0055] 一方、現像ローラ3は、表面に数 μm の凹凸を付けた金属製の筒状体の内部に、磁極発生手段として、現像磁極 N_1 、搬送磁極 S_1 、剥離磁極 N_2 、汲み上げ磁極 N_3 、ブレード磁極 S_2 の5つの磁極を順に配置した固定磁石を有してなる。現像ローラ3が矢印方向に回転すると、汲み上げ磁極 N_3 の磁力によって、スクリー1から現像ローラ3へ現像剤が汲み上げられる。現像ローラ3の表面に担持された現像剤は、規制ブレード6により層規制された後、現像領域へ搬送される。
- [0056] 現像領域では、直流電圧に交流電圧を重ねたバイアス電圧が転写電圧電源8から現像ローラ3に印加される。バイアス電圧の直流電圧成分は、感光体ドラム5表面の背景部電位と画像部電位との間の電位とされる。また、背景部電位と画像部電位とは、バイアス電圧の最大値と最小値との間の電位とされる。バイアス電圧のピーク間電圧は0.5～5kVの範囲が好ましく、周波数は1～10kHzの範囲が好ましい。またバイアス電圧の波形は矩形

波、サイン波、三角波などいずれであってもよい。これによって、現像領域においてトナー及びキャリアが振動し、トナーが感光体ドラム5上の静電潜像に付着して現像がなされる。

[0057] その後現像ローラ3上の現像剤は、搬送磁極 S_1 によって装置内部に搬送され、剥離電極 N_2 によって現像ローラ3から剥離して、スクリー1, 2によって装置内を再び循環搬送され、現像に供していない現像剤と混合攪拌される。そして汲み上げ極 N_3 によって、新たに現像剤がスクリー1から現像ローラ3へ供給される。

[0058] なお、図8に示した実施形態では現像ローラ3に内蔵された磁極は5つであったが、現像剤の現像領域での移動量を一層大きくしたり、汲み上げ性等を一層向上させるために、磁極を8極や10極、12極と増やしてももちろん構わない。

実施例

[0059] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

[0060] 実施例1

原料として、 Fe_2O_3 (平均粒径: $0.6\mu m$) 7985 g、 Mn_3O_4 (平均粒径: $0.9\mu m$) 3814 g、 $SrCO_3$ (平均粒径: $0.6\mu m$) 113 gを純水113 g中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を70 g添加して混合物とした。この混合物を湿式ボールミル (メディア径2 mm) により粉碎処理し、混合スラリーを得た。

この混合スラリーをスプレードライヤーにて約 $130^\circ C$ の熱風中に噴霧し、粒径 $10\mu m \sim 75\mu m$ の乾燥造粒物を得た。この造粒物から粒径 $25\mu m$ 以下の微小な粒子は篩を用いて除去した。

この造粒物を、電気炉に投入し $1170^\circ C$ まで4.5時間かけて昇温した。その後 $1170^\circ C$ で10時間保持することにより焼成を行った。その後10時間かけて室温まで冷却した。昇温及び保持時の電気炉内の酸素濃度は1000 ppmとし、次いで、冷却時の酸素濃度は12000 ppmとなるよ

う、酸素と窒素とを混合したガスを炉内に供給した。

得られた焼成物をハンマーミル（三庄インダストリー社製「ハンマークラッシャーNH-34S」，スクリーン目開き：0.3mm）で2回解粒し、平均粒径33.7 μ mのキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図1に、実施例1のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0061] 実施例2

原料として、Fe₂O₃（平均粒径：0.6 μ m）7985g、Mn₃O₄（平均粒径：0.9 μ m）3814g、SrCO₃（平均粒径：0.6 μ m）111gを用い、焼成温度1170℃での保持時間を8時間とし、ハンマーミル（スクリーン目開き：0.3mm）で1回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を1回とした以外は、実施例1と同様にして平均粒径35.1 μ mのキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図2に、実施例2のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0062] 実施例3

原料として、Fe₂O₃（平均粒径：0.6 μ m）7985g、Mn₃O₄（平均粒径：0.9 μ m）3814g、SrCO₃（平均粒径：0.6 μ m）107gを用い、焼成温度1170℃での保持時間を8時間とし、ハンマーミル（スクリーン目開き：0.3mm）で1回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして平均粒径35.0 μ mのキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図3に、実施例3のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0063] 実施例4

原料として、 Fe_2O_3 （平均粒径： $0.6\ \mu\text{m}$ ） $7985\ \text{g}$ 、 Mn_3O_4 （平均粒径： $0.9\ \mu\text{m}$ ） $3145\ \text{g}$ 、 SrCO_3 （平均粒径： $0.6\ \mu\text{m}$ ） $67\ \text{g}$ を純水 $4800\ \text{g}$ 中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を $67\ \text{g}$ 添加して混合物としたスラリーを用い、焼成温度 1170°C での保持時間を8時間とし、昇温及び保持時の電気炉内の酸素濃度は $1000\ \text{ppm}$ とし、冷却時の酸素濃度は $10000\ \text{ppm}$ となるよう、酸素と窒素とを混合したガスを炉内に供給し焼成を行った。さらに、得られた焼成物をハンマーミル（スクリーン目開き： $1.5\ \text{mm}$ ）で2回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を1回行った。その後、大気雰囲気下で温度 360°C で1時間酸化処理を行った以外は、実施例1と同様にして平均粒径 $34.2\ \mu\text{m}$ のキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図4に、実施例4のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0064] 実施例5

原料として、 Fe_2O_3 （平均粒径： $0.6\ \mu\text{m}$ ） $7985\ \text{g}$ 、 MgO （平均粒径： $0.8\ \mu\text{m}$ ） $261\ \text{g}$ 、 Mn_3O_4 （平均粒径： $0.9\ \mu\text{m}$ ） $2754\ \text{g}$ 、 SrCO_3 （平均粒径： $0.6\ \mu\text{m}$ ） $24\ \text{g}$ を純水 $4725\ \text{g}$ 中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を $66\ \text{g}$ 添加して混合物としたスラリーを乾燥してなる造粒物を用い、焼成温度 1300°C での保持時間を6時間とし、昇温及び保持時の電気炉内の酸素濃度は $1000\ \text{ppm}$ とし、冷却時の酸素濃度は $10000\ \text{ppm}$ となるよう、酸素と窒素とを混合したガスを炉内に供給し焼成を行った。さらに、得られた焼成物をハンマーミル（スクリーン目開き： $0.3\ \text{mm}$ ）で2回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を1回行った以外は、実施例1と同様にして平均粒径 $34.8\ \mu\text{m}$ のキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図5に

、実施例5のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0065] 比較例1

原料として、 Fe_2O_3 （平均粒径： $0.6\mu\text{m}$ ）7985g、 Mn_3O_4 （平均粒径： $0.9\mu\text{m}$ ）3145g、 SrCO_3 （平均粒径： $0.6\mu\text{m}$ ）67gを純水4800g中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を67g添加して混合物としたスラリーを乾燥してなる造粒物を用い、焼成温度 1300°C での保持時間を6時間とし、昇温及び保持時の電気炉内の酸素濃度は5000ppmとし、冷却時の酸素濃度は5000ppmとなるよう、酸素と窒素とを混合したガスを炉内に供給し焼成を行った。さらに、得られた焼成物をハンマーミル（スクリーン目開き： 1.5mm ）で2回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を行わなかった。その後、大気雰囲気下で温度 500°C で1時間酸化処理を行った以外は、実施例1と同様にして平均粒径 $34.1\mu\text{m}$ のキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図6に、比較例1のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0066] 比較例2

原料として、 Fe_2O_3 （平均粒径： $0.6\mu\text{m}$ ）7985g、 MgO （平均粒径： $0.8\mu\text{m}$ ）261g、 Mn_3O_4 （平均粒径： $0.9\mu\text{m}$ ）2754g、 SrCO_3 （平均粒径： $0.6\mu\text{m}$ ）24gを純水4725g中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を66g添加して混合物としたスラリーを乾燥してなる造粒物を用い、焼成温度 1300°C での保持時間を6時間とし、昇温及び保持時の電気炉内の酸素濃度は5000ppmとし、冷却時の酸素濃度も5000ppmとなるよう、酸素と窒素とを混合したガスを炉内に供給し焼成を行った。さらに、得られた焼成物をハンマーミル（スクリーン目開き： 0.3mm ）で2回解粒した後、パルベライザーによる解粒処理を行わなかった。その後、大気雰囲気下で温度 495°C で1時間酸化処理を行った以外は、実施例1と同様にして平均粒径 34.1

μm のキャリア芯材を得た。得られたキャリア芯材の組成、粉碎前後の格子定数差、結合粒子の粒径（直径）比、結合粒子の割合、現像特性などを後述の方法で測定した。測定結果を表1及び表2に示す。また、図7に、比較例2のキャリア芯材のSEM写真を示す。

[0067] （組成分析）

（Feの分析）

鉄元素を含むキャリア芯材を秤量し、塩酸と硝酸の混酸水に溶解させた。この溶液を蒸発乾固させた後、硫酸水を添加して再溶解し過剰な塩酸と硝酸とを揮発させる。この溶液に固体A1を添加して液中の Fe^{3+} を全て Fe^{2+} に還元する。続いて、この溶液中の Fe^{2+} イオンの量を過マンガン酸カリウム溶液で電位差滴定することにより定量分析し、Fe（ Fe^{2+} ）の滴定量を求めた。

（Mnの分析）

キャリア芯材のMn含有量は、JIS G1311-1987記載のフェロマンガ分析手法（電位差滴定法）に準拠して定量分析を行った。本願発明に記載したキャリア芯材のMn含有量は、このフェロマンガ分析手法（電位差滴定法）で定量分析し得られたMn量である。

（Mgの分析）

キャリア芯材のMg含有量は、以下の方法で分析を行った。本願発明に係るキャリア芯材を酸溶液中で溶解し、ICPにて定量分析を行った。本願発明に記載したキャリア芯材のMg含有量は、このICPによる定量分析で得られたMg量である。

（Srの分析）

キャリア芯材のSr含有量は、Mgの分析同様にICPによる定量分析で行った。

[0068] （キャリア芯材の粉碎前後の格子定数差）

（粉碎条件）

作製したキャリア芯材30gを、メディア径6.5mmのCr鋼球250

gと共に容積 110 cm^3 のポッドに入れ小型振動ミル（HEIKO社製「HEIKO Sample Mill TI-100型」）で5時間粉碎を行った。

（格子定数の測定）

リガク社製「Ultima IV」を用いて粉碎前後のキャリア芯材の粉末X線回折測定を行った。X線源にはCu管球（ $K\alpha$ ）を使用し、加速電圧 40 kV 、電流 20 mA の条件でX線を発生させた。発散スリット開口角は 1° 、散乱スリット開口角は 1° 、受光スリット幅は 0.15 mm 、スキャン範囲は $15^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ とした。得られたX線回折パターンに対し、分割擬Voigt関数によりピークフィッティングを行い、精度よく回折角を算出した。算出したスピネル構造の（311）面のピーク回折角からブラッグの式により格子定数を算出した。そして、キャリア芯材の粉碎前後における格子定数差を求めた。粉碎前の測定は、キャリア芯材の表面における格子定数であり、粉碎後は、キャリア芯材の組成全体の格子定数である。

[0069] （結合粒子の含有率及び粒径）

キャリア芯材の形状を走査電子顕微鏡（日本電子社製：JSM-6510LA）を用いて倍率250倍で撮影した。撮影した画像より任意の400粒子を選択し、その中で結合粒子の数をカウントし、上記400粒子中に含まれる結合粒子の個数割合を結合粒子含有率とした。

なお、結合粒子は、球形粒子が2個～5個結合した粒子とした。そして、結合粒子では球形粒子と球形粒子とが結合部分を共有した形態で存在しているので、それぞれの球形粒の粒径は、キャリア芯材の形状を走査電子顕微鏡（日本電子社製：JSM-6510LA）を用いて倍率250倍で撮影した画像において、結合粒子の結合部分を除いた領域から粒子を球形近似することによりそれぞれ算出した。

[0070] （見掛け密度）

キャリア芯材の見掛け密度はJIS Z 2504に準拠して測定した。

[0071] （流動度）

キャリア芯材の流動度は J I S Z 2502 に準拠して測定した。

[0072] (平均粒径)

キャリア芯材の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（日機装社製「マイクロトラック Model 9320-X100」）を用いて測定した。

[0073] (磁気特性)

室温専用振動試料型磁力計（VSM）（東英工業社製「VSM-P7」）を用いて、外部磁場を $0 \sim 79.58 \times 10^4 \text{ A/m}$ （10000 エルステッド）の範囲で 1 サイクル連続的に印加して、飽和磁化、残留磁化、保磁力及び $79.58 \times 10^3 \text{ A/m}$ （1000 エルステッド）の磁場における磁化 σ_{1k} （ $\text{A m}^2/\text{kg}$ ）をそれぞれ測定した。

[0074] (電気抵抗)

電極として表面を電解研磨した板厚 2 mm の真鍮板 2 枚を電極間距離が 2 mm となるように配置し、2 枚の電極板の間の空隙にキャリア芯材 200 mg を装入したのち、それぞれの電極板の背後に断面積 240 mm^2 の磁石を配置して電極間に被測定粉体のブリッジを形成させた状態で電極間に 100 V、250 V、500 V、1000 V の直流電圧を印加し、キャリア芯材を流れる電流値を 4 端子法により測定した。その電流値と、電極間距離 2 mm および断面積 240 mm^2 からキャリア芯材の電気抵抗を算出した。

[0075] (現像剤の作製)

得られたキャリア芯材の表面を樹脂で被覆してキャリアを作製した。具体的には、シリコン樹脂 450 重量部と、（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン 9 重量部とを、溶媒としてのトルエン 450 重量部に溶解してコート溶液を作製した。このコート溶液を、流動床型コーティング装置を用いてキャリア芯材 50000 重量部に塗布し、温度 300°C の電気炉で加熱してキャリアを得た。以下、全ての実施例、比較例についても同様にしてキャリアを得た。

[0076] 得られたキャリアと平均粒径 $5.0 \mu\text{m}$ 程度のトナーとを、ポットミルを

用いて所定時間混合し、二成分系の電子写真現像剤を得た。この場合、キャリアとトナーとをトナーの重量／（トナーおよびキャリアの重量）＝5／100となるように調整した。以下、全ての実施例、比較例についても同様にして現像剤を得た。得られた現像剤を、図8に示す構造の現像装置（現像スリーブの周速度 V_s ：406 mm／sec，感光体ドラムの周速度 V_p ：205 mm／sec，感光体ドラム－現像スリーブ間距離：0.3 mm）に投入した。

[0077] （画像メモリーの評価）

感光体ドラムの長手方向にベタ画像部と非画像部とが隣り合い、その後は広い面積の中間調が続く画像を初期と20万枚画像形成後に取得し、現像ローラ2周目の現像ローラ1周目のベタ画像が現像された領域とそうでない領域との画像濃度を反射濃度計（東京電色社製の型番TC-6D）を用いて測定し、その差を求め下記基準で評価した。結果を表2に合わせて示す。

「◎」：0.003未満

「○」：0.003以上0.006未満

「△」：0.006以上0.020未満

「×」：0.020以上

[0078] （キャリア飛散の評価）

A4サイズの白紙を1000枚印刷した後、1000枚目の用紙における黒点の数を目視にて測定し、下記基準で評価した。結果を表2に合わせて示す。

「◎」：黒点なし

「○」：黒点が1個～5個

「△」：黒点が6個～10個

「×」：黒点が11個以上

[0079]

[表1]

	組成 (mol%)				粉体特性			磁気特性			
	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	SrO	見かけ密度 (g/cm ³)	流動度 (sec)	平均粒径 (μm)	σ_s Am ² /kg	σ_{1000} Am ² /kg	σ_r Am ² /kg	H _c A/mK 10 ³ (4.2°)
実施例1	50	0	50	0.8	2.27	34.7	33.7	70.0	59.5	1.0	11.6
実施例2	50	0	50	0.7	2.25	38.4	35.1	70.2	59.7	1.1	12.9
実施例3	50	0	50	0.7	2.21	39.4	35.0	70.2	59.7	1.0	11.0
実施例4	55	0	45	0.5	2.25	31.4	34.2	71.0	59.8	1.0	11.4
実施例5	54	7	39	0.2	2.23	35.6	34.8	68.2	58.5	0.8	9.1
比較例1	55	0	45	0.5	2.26	33.8	34.1	68.9	59.0	0.9	10.7
比較例2	54	7	39	0.2	2.26	30.4	34.1	70.6	59.6	0.9	10.9

[0080] [表2]

	抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)			結合粒子 割合 (%)	結合粒子 粒径比	格子定数			現像メモリ	キャリア飛散
	100V	250V	1000V			粉碎前	粉碎後	格子定数差		
						Å	Å	Å		
実施例1	1.4E+09	6.1E+08	5.4E+07	5	0.7	8.497	8.498	0.001	○	◎
実施例2	1.4E+09	6.3E+08	7.5E+07	10	0.8	8.496	8.497	0.001	◎	◎
実施例3	1.3E+09	6.2E+08	7.6E+07	20	0.8	8.495	8.499	0.004	○	○
実施例4	2.0E+09	6.2E+08	1.5E+08	6	0.7	8.498	8.499	0.001	◎	◎
実施例5	2.6E+08	4.9E+08	5.9E+07	5	0.7	8.455	8.460	0.005	○	○
比較例1	2.6E+08	2.3E+08	1.3E+08	6	0.8	8.508	8.515	0.007	○	△
比較例2	4.5E+08	2.9E+08	1.9E+08	8	0.7	8.480	8.489	0.009	○	×

[0081] 表1及び表2から明らかなように、本発明で規定する結合粒子の含有割合及び格子定数差を満たす実施例1～5のキャリア芯材を用いた現像剤では現像メモリ及びキャリア飛散の発生は抑制されていた。格子定数差を満たすものは、キャリア芯材の表面と全体との差が小さいことにより、結合粒子や、他の通常の球状粒子の割れや欠けによる破片であっても絶縁性の低下が抑制でき、すなわち、キャリア芯材の本来の電気抵抗よりも低下することを抑制し、感光体表面への付着が抑制され、黒点あるいは白点の発生を抑制できた。

[0082] これに対して、格子定数差が0.005よりも大きい比較例1及び比較例2のキャリア芯材を用いた現像剤では、キャリア飛散が見られた。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明に係るキャリア芯材によれば、現像領域へのトナー供給量を増加させることができ現像メモリの発生を抑制できる。また、キャリア芯材に割れや欠けが生じた場合であっても感光体表面へのキャリア付着が抑制され、黒点や白点などの画像不良が抑制され有用である。

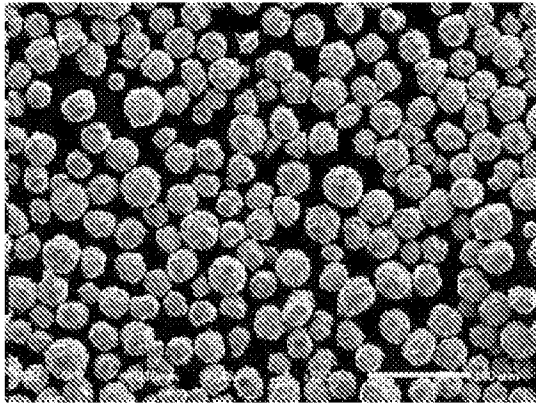
符号の説明

[0084]	3	現像ローラ
	5	感光体ドラム

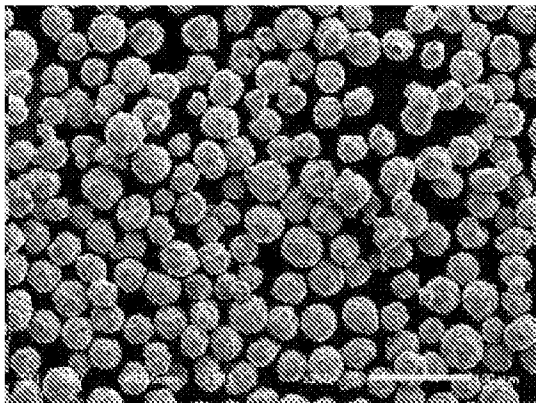
請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $M_x Fe_{3-x} O_4$ (但し、Mは、Mn及び／又はMgであり、XはMnとMgの総計であって、MnとMgとによるFeとの置換数である。 $0 < X \leq 1$) で表されるキャリア芯材であって、
- 球形粒子が2個～5個結合した結合粒子が5個数%～20個数%含まれ、
- 粉碎前後での、粉末X線回折パターンにおける面指数(311)のピーク位置から算出される格子定数の差が絶対値で0.005以下である
- ことを特徴とするキャリア芯材。
- [請求項2] 体積平均粒径が25 μm 以上50 μm 未満である請求項1記載のキャリア芯材。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のキャリア芯材の表面を樹脂で被覆したことを特徴とする電子写真現像用キャリア。
- [請求項4] 請求項3記載の電子写真現像用キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤。

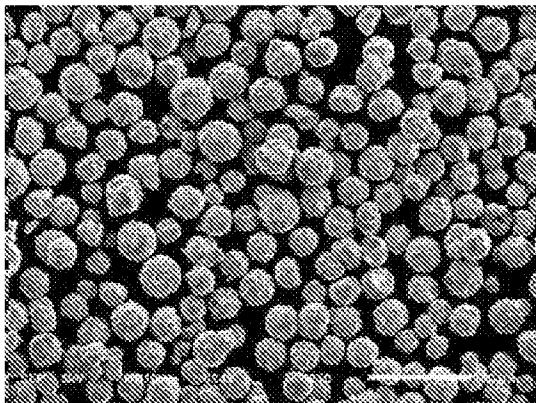
[図1]



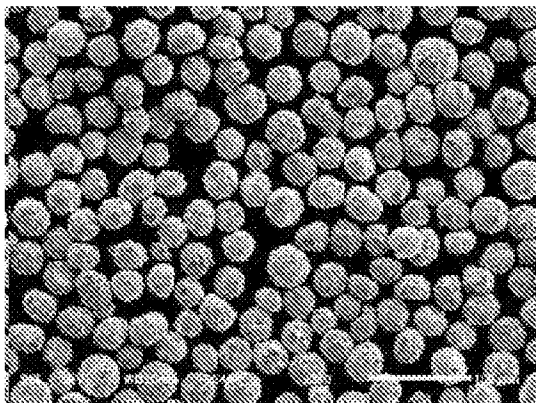
[図2]



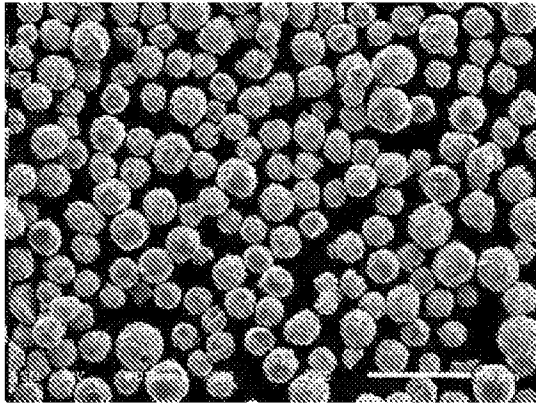
[図3]



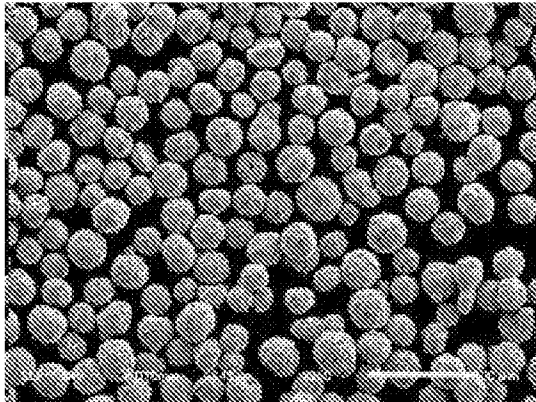
[図4]



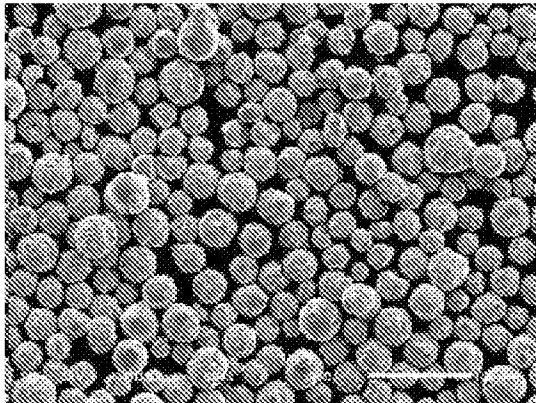
[図5]



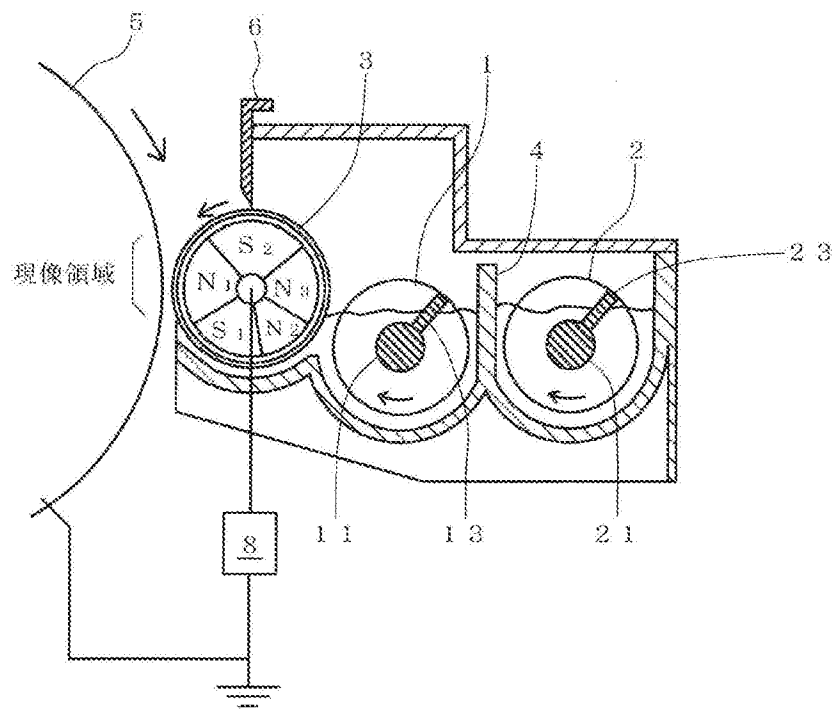
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/107(2006.01)i, G03G9/113(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/107, G03G9/113

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-248311 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2011-209476 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2011-207656 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May 2016 (10.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056521

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-209475 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-4
A	US 6294304 B1 (PowderTech Corp.), 25 September 2001 (25.09.2001), entire text & JP 2000-233930 A	1-4
A	US 5190841 A (Eastman Kodak Co.), 02 March 1993 (02.03.1993), entire text & JP 5-343213 A & EP 547620 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/107(2006.01)i, G03G9/113(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/107, G03G9/113

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-248311 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2011.12.08, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-209476 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2011.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-207656 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2011.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高松 大

2H

3310

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-209475 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2011.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	US 6294304 B1 (PowderTech Corporation) 2001.09.25, 全文 & JP 2000-233930 A	1-4
A	US 5190841 A (Eastman Kodak Company) 1993.03.02, 全文 & JP 5-343213 A & EP 547620 A1	1-4