

(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2009-237155

(P2009-237155A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/107 (2006.01)</b>	G03G 9/10 3 1 1	2H005
<b>G03G 9/113 (2006.01)</b>	G03G 9/10 3 2 1	
	G03G 9/10 3 5 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-81961 (P2008-81961)  
 (22) 出願日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(71) 出願人 506334182  
 DOWAエレクトロニクス株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (71) 出願人 000224802  
 DOWA I Pクリエイション株式会社  
 岡山県岡山市築港栄町7番地  
 (74) 代理人 100091362  
 弁理士 阿仁屋 節雄  
 (74) 代理人 100105256  
 弁理士 清野 仁  
 (72) 発明者 中村 昌弘  
 岡山県岡山市築港栄町7番地 DOWA  
 I Pクリエイション株式会社内

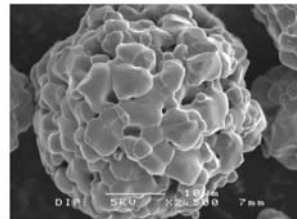
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤用キャリア芯材およびその製造方法、電子写真現像剤用キャリア、並びに電子写真現像剤

(57) 【要約】

【課題】 画像異常の原因であるキャリア飛散を抑制し、且つコート芯材に被覆される樹脂の剥離を防止する効果の高い電子写真現像剤用キャリア芯材、これを用いたキャリア及びキャリア芯材の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $(M_x Fe_{3-x})O_4$  (Mは、Fe、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr、Niなどの2価の金属、 $0 < x < 1$ ) で表記されるマグネタイトまたはソフトフェライトと、Al換算で0.1質量%以上、1質量%以下の  $Al_2O_3$  が上記フェライト相に固溶している電子写真現像剤用キャリア芯材である。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$Fe_3O_4$  で表記されるマグネタイト、または、一般式  $(M_x Fe_{3-x})O_4$  (但し、Mは、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr、Niからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、 $0 < x < 3$ ) で表記されるソフトフェライトを有し、

当該マグネタイトまたはソフトフェライト中に  $Al_2O_3$  が固溶し、

当該マグネタイトまたはソフトフェライト中に0.1質量%以上、1質量%以下のAlが含有されていることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア芯材。

## 【請求項 2】

前記マグネタイトまたはソフトフェライト中に固溶された  $Al_2O_3$  の粒径が  $1\mu m$  以上、 $5\mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。 10

## 【請求項 3】

媒体液中へ、 $Al_2O_3$  を粉末状態またはコロイド状態で分散させる工程と、

前記  $Al_2O_3$  を分散させた媒体液中へ、Fe粉末と、金属M粉末 (Mは、Fe、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr、Niからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属) とを分散させ、攪拌することによってスラリーを得る工程と、

得られたスラリーを乾燥し造粒して造粒粉を得る工程と、

得られた造粒粉を、酸素濃度が1%以下の雰囲気下において焼成し、磁性相を有する焼成物を得る工程と、

得られた焼成物を粉砕処理して粉末化し、その後、所定の粒度分布とする工程と、 20

を順次行うことを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法。

## 【請求項 4】

粒径  $1\mu m$  以上、 $5\mu m$  以下の  $Al_2O_3$  を、媒体液中へ分散させることを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材が、熱硬化性樹脂によって被覆されていることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載の電子写真現像剤用キャリアと、適宜なトナーとを含むことを特徴とする電子写真現像剤。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真現像剤用キャリア芯材およびその製造方法、電子写真現像剤用キャリア、並びに電子写真現像剤に係り、更に詳細には、プリンター等で使用される電子写真現像に用いられる電子写真現像剤用キャリア芯材およびその製造方法、電子写真現像剤用キャリア、並びに電子写真現像剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、複写機、プリンター等で使用される電子写真現像方法としては、カスケード法、磁気ブラシ現像法、その他の方法が用いられている。近年は、感光体ドラム上に形成された静電潜像に、磁気ブラシを介してトナー像を顕像化させた後、熱定着させて画像を得る磁気ブラシ現像法が一般的な手段である。さらに最近では、当該磁気ブラシをトナーのみで形成する一成分系現像剤より、トナーを電子写真現像剤用キャリア (本発明において、「キャリア」と記載する場合がある。) の粒子上に電氣的に配向させて磁気ブラシを形成する二成分系現像剤が多用されている。 40

## 【0003】

二成分系現像剤ではキャリアとして、当該キャリア粒子を構成する芯材 (本発明において、「キャリア芯材」と記載する場合がある。) の表面にトナーと逆帯電性の樹脂を適度 50

に被覆させたものが用いられる。キャリアの粒子が、磁気スリーブ上に形成する磁気ブラシは、磁気特性や表面形状により、ブラシチェーンの粒子同士の保持力を変化させることが知られている。画像現像時の条件により、現像スリーブの回転によって得られる遠心力が保持力に勝る結果、磁気ブラシからキャリアが飛散し感光体上に付着する現象（キャリア付着）が発生する。当該感光体上に付着したキャリアは、そのまま転写部に至ることがあるが、当該感光体上にキャリアが付着した状態では、当該キャリア周辺のトナー像が転写紙に転写されない為、画像異常となるものである。

【0004】

また、市場においては、当該電子写真に関して高画質化、電子写真用現像剤に関しては長寿命化の要求が高まっている。それに伴い、使用されているトナーの粒子は小粒径化され、当該トナーと混合されて用いられているキャリア粒子を小粒径化し、高画質を得ることが試みられている。

10

しかし、当該小粒径化されたキャリア粒子は、ますます、キャリア付着やキャリア飛散が発生し易いという問題があった。磁気ブラシを形成した小粒径キャリアの粒子間の保持力は、一個一個の粒子の持つ磁力と、粒子同士が結合している部分の面積に比例して強くなるため、小粒径化は保持力を阻害していると推測できる。

【0005】

一方、現像機の高速度に伴い、現像機内での攪拌負荷が増加し、攪拌ストレスによる磁性キャリア表面の樹脂の剥離が発生するという問題もある。その結果、キャリア芯材が露出することになり、電荷のリークが生じる。このような電荷のリークは画質劣化の原因の一つであるため、従来の磁性キャリアでは、被覆樹脂の膜厚を厚くすることで樹脂の剥離を防いでいる。

20

しかし、キャリア芯材と樹脂との間の結合力（接着力）が不十分であると、使用時間が増すにつれて、粒子同士の衝突により、樹脂皮膜の摩耗や破損が起こり、当該皮膜が脱離する。その際、キャリア芯材が表面露出し、帯電性が不均一となることから、画像劣化を引き起こす。

【0006】

ここで、例えば特許文献1は、キャリア芯材に $Al_2O_3$ を1～50質量%含有させ、樹脂の耐久性を向上させることを提案している。

【特許文献1】特開平9-190016号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らの検討によると、特許文献1に記載の技術では、 $Al_2O_3$ の存在による磁気特性の低下と、当該磁気特性の低下に伴う現像画質の劣化が懸念される。

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、画像異常の原因であるキャリア飛散を抑制し、且つコート芯材に被覆される樹脂の剥離を防止する効果の高いキャリア芯材およびその製造方法、キャリア、並びに電子写真現像剤を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、キャリア芯材中に $Al_2O_3$ を、従来技術において省みられることのなかった濃度で分散させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、上記課題を解決するための第1の手段は、

$Fe_3O_4$ で表記されるマグネタイト、または、一般式 $(M_xFe_{3-x})O_4$ （但し、Mは、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr、Niからなる群より選ばれる少な

50

くとも1種の金属、 $0 < x < 3$ )で表記されるソフトフェライトを有し、  
 当該マグネタイトまたはソフトフェライト中に $Al_2O_3$ が固溶し、  
 当該マグネタイトまたはソフトフェライト中に0.1質量%以上、1質量%以下のAl  
 が含有されていることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア芯材である。

## 【0011】

第2の手段は、

前記マグネタイトまたはソフトフェライト中に固溶された $Al_2O_3$ の粒径が、 $1\mu m$   
 以上、 $5\mu m$ 以下であることを特徴とする第1の手段に記載の電子写真現像剤用キャリア芯  
 材である。

## 【0012】

第3の手段は、

媒体液中へ、 $Al_2O_3$ を粉末状態またはコロイド状態で分散させる工程と、  
 前記 $Al_2O_3$ を分散させた媒体液中へ、Fe粉末と、金属M粉末(Mは、Fe、Mg  
 、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr、Niからなる群より選ばれた少なくとも1種の  
 金属)とを分散させ、攪拌することによってスラリーを得る工程と、  
 得られたスラリーを乾燥し造粒して造粒粉を得る工程と、  
 得られた造粒粉を、酸素濃度が1%以下の雰囲気下において焼成し、磁性相を有する焼  
 成物を得る工程と、

得られた焼成物を粉碎処理して粉末化し、その後、所定の粒度分布とする工程と、  
 を順次行うことを特徴とする第1の手段に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材の製造  
 方法である。

## 【0013】

第4の手段は、

粒径 $1\mu m$ 以上、 $5\mu m$ 以下の $Al_2O_3$ を、媒体液中へ分散させることを特徴とする  
 第3の手段に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法である。

## 【0014】

第5の手段は、

第1または第2の手段に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材が、熱硬化性樹脂によっ  
 て被覆されていることを特徴とする電子写真現像剤用キャリアである。

## 【0015】

第6の手段は、

第5の手段に記載の電子写真現像剤用キャリアと、適宜なトナーとを含むことを特徴と  
 する電子写真現像剤である。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、キャリア芯材中に $Al_2O_3$ を、従来技術において省みられることの  
 なかった濃度で分散させることとしたため、画像異常の原因であるキャリア飛散を抑制し  
 、且つコート芯材に被覆される樹脂の剥離を防止する効果の高いキャリア芯材およびその  
 製造方法、キャリア、並びに、電子写真現像剤を提供できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下、本発明について、1. キャリア芯材、2. キャリア、3. キャリア芯材およびキ  
 ャリアの製造方法、4. 電子写真現像剤、の順で説明する。

なお、本特許請求の範囲及び本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を  
 表すものとする。

## 【0018】

1. キャリア芯材

上述の如く、本発明に係るキャリア芯材は、 $Fe_3O_4$ で表記されるマグネタイト、ま  
 たは、一般式 $(M_xFe_{3-x})O_4$ (但し、Mは、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Z  
 n、Sr、Niからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、 $0 < x < 3$ )で表記され

10

20

30

40

50

るソフトフェライトを有しており、当該マグネタイトまたはソフトフェライト中には  $Al_2O_3$  が固溶している。即ち、当該マグネタイトまたはソフトフェライト中には、当該  $Al_2O_3$  に含有されていた  $Al$  が 0.1 質量%以上、1 質量%以下、固溶している（本発明において「 $Al$  換算で 0.1 質量%以上、1 質量%以下」と記載する場合がある）。具体的には、キャリア芯材がマグネタイトである場合、逆スピネル構造を持つ格子結晶中の  $Fe$  原子を  $Al$  原子が置換して、 $Fe_x Al_{3-x} O_4$  の置換型固溶体を形成している。

#### 【0019】

[キャリア芯材を構成する粒子の表面性]

本発明者らの検討によれば、キャリア芯材への非磁性成分の添加（存在）の有無、添加量により、当該キャリア芯材を構成する粒子表面の凹凸の度合いやグレイン（表面に見られる凹状の筋に囲まれた隆起した凸部分）の成長性に大きな差異が見られる。

具体的には、 $Al_2O_3$  を添加したキャリア芯材では、グレインが表面より外側に向けて成長し、凹凸性が大きくなる。また、係るキャリア芯材では、 $BET$  値で、 $0.1 \sim 0.2 m^2/g$ 、表面粗さで、 $0.4 \sim 0.6 \mu m$  の範囲の表面性を有する。

なお、表面性の評価は  $BET$ （比表面積）、表面粗さ評価はレーザー顕微鏡を使用することができる。

#### 【0020】

このように、キャリア芯材へ  $Al_2O_3$  を添加することで、 $BET$  値および表面粗さの大きいキャリア芯材を得ることが出来る。そして、キャリア芯材の  $BET$  値および表面粗さを大きくすることにより、キャリア飛散が抑制される。これは、キャリア芯材の  $BET$  値および表面粗さを大きくすることで、電子写真現像機内で形成される磁気ブラシにおいて、粒子同士の接触面積が増え磁気ブラシの保持力が増大する為と考えられる。

#### 【0021】

[キャリア芯材の組成]

本発明に係るキャリア芯材を構成する磁性成分物質は、対象となる電子写真現像装置の特性に合った磁気特性を有する物質を選択すればよい。例えば、画像特性を考慮した場合、マグネタイトである  $Fe_3O_4$  や、ソフトフェライトである  $Mn_x Fe_{3-x} O_4$  等が好適に用いられる。これらの磁性物質は、十分高い磁化率と低い残留磁化をもつためである。

一方、本発明のキャリア芯材では、上述のように、表面性を変化させるため非磁性成分を存在させる。なお、キャリアの磁気特性は、当該非磁性成分の存在比率に応じて低下するが、表面性と、キャリア芯材に必要とされる磁力や抵抗値とのバランスを考慮し、非磁性成分である  $Al_2O_3$  の添加量を調整することで、非常に再現性良くキャリアの特性を調整できる。

#### 【0022】

具体的には、 $Al_2O_3$  添加の場合は、例えば、キャリア芯材のメイン原料の  $Fe_2O_3$  とフェライトを合成するその他の金属酸化物の総量に対して、当該  $Al_2O_3$  に由来する  $Al$  量が 0.1 質量%以上、1 質量%以下となるよう原料混合時に添加すれば良い。当該  $Al$  量が 0.1%以上であればキャリア芯材を構成するグレインの凹凸を確保でき、また 1 質量%以下であれば、キャリア形状が球状を大きく外れることがなく、現像機内での流動性を保ち、且つ、実用上必要な磁力を維持できる。更に望ましくは 0.3 質量%以上、1 質量%以下の割合で添加するのがよい。 $Al_2O_3$  の添加する形態は、粉末状であっても、コロイド溶液状であっても良い。

#### 【0023】

[粒径]

本発明に係るキャリア芯材の粒度分布は、平均粒径が  $10 \mu m$  以上、 $80 \mu m$  以下であることが好ましい。キャリア芯材の粒径がこの範囲内にあると、画像特性が良好で、且つ、キャリア飛散が抑制出来るからである。よって、上記の粒度分布となるよう、製造工程中あるいは工程後に篩などにより分級処理を行うことが好ましい。

#### 【0024】

10

20

30

40

50

## 2. キャリア

本発明に係るキャリアは、上述のキャリア芯材に、必要な帯電性に応じた熱硬化性樹脂類またはこれらの任意の組合せに係る樹脂を被覆してなる。

このような構成をとることにより、非磁性酸化物を添加しないキャリアと比較して、キャリア飛散が抑制され、破碎特性が大幅に改善される。樹脂被覆後のキャリアの破碎試験強度が良好になるのは、キャリア粒子の表面凹凸部と樹脂被覆面の接触面積に応じて、結合力が上がり、剥離を抑制できるからである。

【0025】

## 3. キャリア芯材およびキャリアの製造方法

本発明に係るキャリア芯材の製造においては、磁性粉となる原料の他に  $Al_2O_3$  等の非磁性成分を併せて用いる。その際、非磁性成分の粒径が大きいと、粒子内で均一な分散性が悪くなったり、グレインの成長が不均一になったりすることがある。このため、非磁性成分は、 $5\mu m$  以下であることが好ましい。

【0026】

[原料]

$Fe_3O_4$  で表記されるマグネタイト、または、一般式  $(M_x Fe_{3-x})O_4$  (但し、Mは、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr又はNi、又はこれらの任意に組合せたもの、 $0 < x < 3$ ) で表記されるソフトフェライトのFe供給源としては、 $Fe_2O_3$  が好適に使用できる。Mの原料としては、Fe、Mg、Mn、Ca、Ti、Cu、Zn、Sr又はNi、及びこれら2価の金属を任意に組み合わせたものが好適に使用できる。例えば、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。そして、これらの原料の配合比を、当該マグネタイトまたはソフトフェライトの目的組成と一致させて秤量し混合して、金属原料混合物を得ることができる。

【0027】

金属原料に配合するAlの形態としては、酸化物である  $Al_2O_3$  が好適に使用される。

$Al_2O_3$  は、粉体状であっても、粒子を水分中に均一分散させたコロイド状液であっても良い。 $Al_2O_3$  粒子の粒径が  $1\mu m$  以上、 $5\mu m$  以下であれば、キャリア芯材を構成するグレインの凹凸を確保出来る。

【0028】

[スラリー化]

上記の原料を秤量した後、これらを媒体液中で混合攪拌することによってスラリー化する(スラリー化工程)。当該スラリー化前に、必要に応じて、原料混合物へ乾式で粉碎処理を加えてもよい。原料粉と媒体液の混合比は、スラリーの固形分濃度が50~90質量%になるようにすることが望ましい。媒体液は、水にバインダー、分散剤等を添加したものを用意する。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、その媒体液中濃度は0.5~2質量%程度とすればよい。分散剤としては、例えばポリカルボン酸アンモニウム系のものが好適に使用でき、その媒体液中濃度も0.5~2質量%程度とすればよい。その他、潤滑剤や、焼結促進剤として、リンやホウ酸等を添加することができる。混合攪拌して得られたスラリーに対し、さらに湿式粉碎を施すことが好ましい。

【0029】

また、上記の媒体液中へ、Fe原料、M原料の添加前に、 $Al_2O_3$  を先に分散させることが好ましい。 $Al_2O_3$  の添加量は、上述したように、Al換算で0.1質量%以上、1質量%以下となる量とする。

当該  $Al_2O_3$  の添加量が、Fe原料、M原料の量に対し非常に微量であるため、先に媒体液中に分散させることで、均一な分散状態を得られる。尤も、Fe原料及びM原料と  $Al_2O_3$  の媒体液中への分散の順序は、上記の逆、また同時でも可能である。但し、その場合は、上記のスラリーの攪拌を十分に行ったり、湿式粉碎の回数を増やす等の処理を

10

20

30

40

50

行ったりすることで、 $Al_2O_3$ の分散性を上げることが求められる。

【0030】

また、上記の媒体液中へ、Fe原料、M原料の添加前に、 $Al_2O_3$ を先に分散させることが好ましい。 $Al_2O_3$ の添加量は、上述したように、Al換算で0.1質量%以上、1質量%以下となる量とする。

当該 $Al_2O_3$ の添加量が、Fe原料、M原料の量に対し非常に微量であるため、先に媒体液中に分散させることで、均一な分散状態を得られる。尤も、Fe原料及びM原料と $Al_2O_3$ の媒体液中への分散の順序は、上記の逆、また同時でも可能である。但し、その場合は、上記のスラリーの攪拌を十分に行ったり、湿式粉碎の回数を増やす等の処理を行ったりすることで、 $Al_2O_3$ の分散性を上げることが求められる。

10

【0031】

〔造粒〕

造粒は、上記スラリーを噴霧乾燥機に導入することによって好適に実施できる。噴霧乾燥時の雰囲気温度は100~300程度とすればよい。これにより、概ね、粒子径が10~200 $\mu m$ の造粒粉を得ることができる(造粒工程)。得られた造粒粉は製品最終粒径を考慮し、振動ふるい等を用いて、粗大粒子や微粉を除去することにより粒度調整することが望ましい。

【0032】

〔焼成〕

次に、造粒粉を700~1500程度に加熱した炉に投入して、マグネタイトまたはソフトフェライトを合成するための一般的な手法で焼成することにより、フェライトを生成させる(焼成工程)。焼成温度が700以上であれば、焼結がある程度進み、形状を維持でき、また、生成したフェライトの磁気特性が保たれるので、キャリア飛散が抑制される。1500超であると、粒子同士の過剰焼結が起こらず、異形粒子が生じることがない。当該観点からは、700~1500程度で焼成することが好ましい。焼成温度の制御により、キャリア芯材へ所望のBET比表面積を付与することができる。具体的には、焼成温度を上げることでBET比表面積の値は低下し、焼成温度を下げることでBET比表面積の値を増加させることができる。

20

また、焼成雰囲気は、焼成品の磁力、電気抵抗等のキャリア粉体特性に関わっている。特に磁力は、フェライトの種類によって、大きく影響を受けるため、焼成炉内の酸素濃度を1%以下の還元性の強い雰囲気とすることが望ましい。

30

【0033】

得られた焼成物は、この段階で粒度調整することが望ましい。例えば、焼成物をハンマーマイル等で粗解粒し、次に気流分級機で1次分級し、さらに、振動ふるい又は超音波ふるいで粒度を揃える処理を行うことにより、粒度調整された焼成物を得ることができる。当該粒度調整後、さらに磁場選鉱機にかけ、非磁性粒子を除去することが望ましい。

【0034】

〔高抵抗化処理〕

上記焼成物を酸化性雰囲気中にて加熱することにより、高抵抗層を形成し、高抵抗化してもよい(高抵抗化処理工程)。加熱雰囲気は、大気、又は、酸素と窒素の混合雰囲気とすればよい。加熱温度は200~800、好ましくは250~600とし、処理時間は30min~5h程度とすればよい。

40

このようにして本発明に係るキャリア芯材を得ることができる。

【0035】

〔キャリアの製造〕

得られたキャリア芯材に、樹脂被覆を施す。被覆の方式としては乾式法、流動床、浸漬法等により被覆することができる。より好ましくはキャリア内部に樹脂を充填する観点から、浸漬法や乾式法がより好ましい。

ここでは浸漬法を例に挙げ説明する。被覆樹脂としては、シリコン系樹脂やアクリル樹脂が好ましい。被覆樹脂を溶剤(トルエン等)に20~40質量%程度溶解させ、樹脂

50

溶液を調製する。被覆操作は、キャリア芯材に対して固形分で0.7~10%の範囲となるように容器中で混合した後、150~250にて加熱攪拌することにより実施できる。上記の樹脂溶液の濃度、および、樹脂溶液とキャリア芯材との混合比によって、樹脂の被覆量をコントロールすることができる。当該樹脂被覆後、さらに加熱処理を施して樹脂被覆層を硬化させることによって、本発明に係るキャリアが得られる。

【0036】

#### 4. 電子写真現像剤

得られた本発明に係るキャリアを、適切な粒径を有するトナーと混合することによって、電子写真現像剤を得ることができる。

【実施例】

【0037】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】

(実施例1)

原料として、平均粒子径D50が約2.2 $\mu$ mに微粉碎されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用意した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対して、Al換算で(当該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に含有されているAlの質量%として)、1.0質量%となるように秤量した。尚、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分は、粉末状のものではなく、コロイド状の様に液状の形態で添加しても良い。

一方、水に、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を1.0質量%、湿潤剤としてサンノブコ(株)製「SNウェット980」を0.05質量%、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.02質量%、添加した液(媒体液)を準備した。この媒体液にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を投入し、十分に分散した後、前記秤量されたFe原料粉を投入して、攪拌することにより、これら投入した物質の濃度が76質量%のスラリーを得た。

このスラリーを湿式ボールミルにて湿式粉碎し、しばらく攪拌した後、スプレードライヤーにて該スラリーを約180の熱風中に噴霧し、粒径10~200 $\mu$ mの乾燥造粒物を得た。

【0039】

この造粒物から、網目61 $\mu$ mの篩網を用いて粗粒を分離し、網目25 $\mu$ mの篩網を用いて微粒を分離した後、窒素雰囲気下1000で5hr焼成し、マグネタイト化させた。このマグネタイト化した焼成物をハンマーミルで解粒し、風力分級機を用いて微粉を除去し、網目54 $\mu$ mの振動ふるいで粒度調整した。

【0040】

粒度調整された焼成物を、350の大気下で3hr保持することにより高抵抗化処理を施し、実施例1に係るキャリア芯材を得た。このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

さらに、当該実施例に係るキャリア芯材のSEM写真像(2500倍)を図1に示す。

【0041】

(実施例2)

造粒物の焼成温度を1100とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例のキャリア芯材を得た。

このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

さらに、当該実施例に係るキャリア芯材のSEM写真像(2500倍)を図2に示す。

【0042】

(実施例3)

平均粒子径D50が約4.6 $\mu$ mに微粉碎されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用意した。当該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対して、Al換算で、1.0質量%となるように秤量した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例のキャリア芯材を得た。

10

20

30

40

50

このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

さらに、当該実施例に係るキャリア芯材のSEM写真像(2500倍)を図3に示す。

【0043】

(実施例4)

平均粒子径D50が約4.6 $\mu$ mに微粉碎されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用意した。当該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対して、Al換算で、1.0質量%となるように秤量し、得られた乾燥造粒物の焼成温度を1100とした以外は、得られた実施例1と同様の操作を繰り返して本例のキャリア芯材を得た。

このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

さらに、当該実施例に係るキャリア芯材のSEM写真像(2500倍)を図4に示す。

【0044】

(実施例5)

平均粒子径D50が約1.0 $\mu$ mに微粉碎されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用意した。添加するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対して、Al換算で、0.5質量%となるように秤量した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例のキャリア芯材を得た。

このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

【0045】

(比較例1)

平均粒子径D50が約0.24 $\mu$ mに微粉碎されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用意した。当該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対して、Al換算で、1.5質量%となるように秤量した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例のキャリア芯材を得た。

このキャリア芯材の添加剤の添加量と粉体特性、磁気特性、および後述する評価試験結果を表1に示す。

さらに、当該比較例に係るキャリア芯材のSEM写真像(2500倍)を図5に示す。

【0046】

(キャリアの作製)

上記各実施例および比較例で得られたキャリア芯材へ、以下に記載の方法で樹脂を被覆した。

まずシリコン系樹脂(信越化学製、KR251)をトルエンに溶解させて被覆樹脂溶液を準備した。当該被覆樹脂溶液とキャリア芯材とを攪拌機に導入した。このとき、被覆樹脂溶液中の固形分が、キャリア芯材の3%となる割合とした。

そして、樹脂溶液へキャリア芯材を3hr浸漬しながら、150~250の範囲で加熱攪拌した。これにより、キャリア芯材100質量部に対し、3.0質量部の割合で樹脂が被覆された。

この樹脂被覆されたキャリア芯材を、熱風循環式加熱装置にて250で5hr加熱することにより、樹脂被覆層を硬化させて、上記各実施例および比較例に係るキャリアを得た。

【0047】

(キャリア飛散の評価試験)

上記各実施例および比較例に係るキャリアのキャリア飛散の評価試験について説明する。

まず、直径50mm、表面磁力1000Gaussの磁気ドラムに、上記各実施例および比較例に係るキャリアを充填した。そして当該磁気ドラムを、270rpmで30分間回転させた後、当該磁気ドラムから飛散した粒子を回収し、その重量を測定することで行った。尚、キャリア飛散量は、比較例1に係るキャリア飛散量を「1.00」と規格化して評価しており、この値が大きいほどキャリア飛散量が多いことを示している。

当該評価試験結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 8 】

( 破 碎 評 価 試 験 )

次に、実施例および比較例に係るキャリア100gをサンプルミル(協立理工株式会社SKM10型)に投入し、回転数16000rpmで120秒間破碎試験を行った。そして、当該破碎前と破碎後の体積平均粒子径D50の変化率(%)をレーザー回折式粒度分布測定装置(日機装株式会社製マイクロトラック、Model 9320-X100)により測定した。そして当該D50の変化率(%)の値をもって、実施例および比較例に係るキャリアの破碎評価を行った。

当該評価試験結果を表1に示す。

## 【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

	Al添加量	Al粒径	BET	真密度	表面粗さ	$\sigma_s$	$\sigma_{1k}$	キャリア飛散	破碎評価
	(質量%)	( $\mu\text{m}$ )	(g/ml)	(s/50g)	( $\mu\text{m}$ )	(emu/g)	(emu/g)		(D50変化率%)
実施例1	1.0	2.2	0.1853	5.1306	0.581	82.04	62.63	0.39	1.3
実施例2	1.0	2.2	0.1205	5.0739	0.552	82.44	60.47	0.44	0.6
実施例3	1.0	4.6	0.1626	5.0857	0.549	82.07	62.96	0.33	0.8
実施例4	1.0	4.6	0.1096	5.0379	0.526	82.44	61.21	0.39	0.7
実施例5	0.5	1.0	0.1320	5.1861	0.521	82.71	61.42	0.44	1.2
比較例1	1.5	0.24	0.1381	5.1092	0.412	79.19	60.81	1.00(規格値)	3.1

## 【 0 0 5 0 】

( ま と め )

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉添加量が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対してAl換算で、0.1質量%以上、1質量%以下の範囲にある実施例1から実施例5に係るキャリア芯材は、いずれも良好な磁気特性を有していた。

さらに、実施例1から実施例5に係るキャリア芯材中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1~5 $\mu\text{m}$ の粒径で固溶されている。この結果、実施例1から実施例5に係るキャリア芯材から製造されたキャリアのキャリア飛散試験結果は、後述する比較例1に係るキャリアのキャリア飛散試験結果を1.00と規格化したとき、0.39~0.44の範囲に留まり良好であった。

## 【 0 0 5 1 】

ここで、実施例1から実施例5に係るキャリアと比較例1に係るキャリアとの破碎評価試験結果を検討してみると、実施例1から実施例5に係るキャリアは、比較例1に係るキャリアに比べて、D50変化率が半分以下であることが解る。つまり、実施例1から実施例5に係るキャリアは、キャリア芯材と樹脂被覆面との結合力が高く、破碎試験において樹脂被覆の剥離が抑制されているものと考えられる。この結果、実施例1から実施例5に係るキャリアでは、キャリア飛散試験においても微粉の発生が抑制されたものと考えられる。

## 【 0 0 5 2 】

これに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉添加量が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉量に対してAl換算で、0.15質量%と高い比較例1に係るキャリア芯材の磁気特性( $\sigma_s$ )は、各実施例に比べて低かった。さらに、比較例1に係るキャリアは、キャリア飛散試験において微粉の発生が多く、破碎試験においてもD50変化率が大きかった。

## 【 0 0 5 3 】

上述の結果から、本発明者等は、実施例1から実施例5に係るキャリアにおいて、樹脂被覆後のキャリアの破碎試験強度が良好になるのは、キャリア芯材に固溶されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒径が1~5 $\mu\text{m}$ の範囲にあることで、キャリア芯材粒子の表面凹凸が顕著となり樹脂被覆面の接触面積が増加することに応じて両者の結合力が上がり、剥離が抑制できたの

10

20

30

40

50

であると考えている。

実施例 1 から実施例 4 に係るキャリア芯材と比較例 1 に係るキャリア芯材との表面状態の差異は、図 1 の結果より、実施例 1 から実施例 4 に係るキャリア芯材は比較例 1 に係るキャリア芯材より、表面の凹凸が著しいことから裏付けられると考えられる。

【産業上の利用分野】

【0054】

現像画質を保ちながら、当該機器の現像機内における樹脂被覆の剥がれや脱離が低減され、且つキャリア飛散が著しく低減された電子写真現像剤用キャリアとして、複写機、プリンター等の現像機等に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】実施例 1 に係るキャリア芯材の SEM 写真像である。

【図 2】実施例 2 に係るキャリア芯材の SEM 写真像である。

【図 3】実施例 3 に係るキャリア芯材の SEM 写真像である。

【図 4】実施例 4 に係るキャリア芯材の SEM 写真像である。

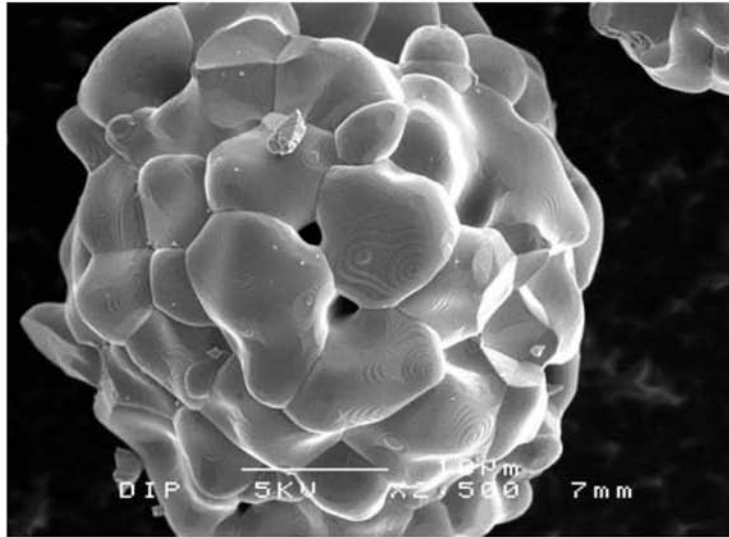
【図 5】比較例 1 に係るキャリア芯材の SEM 写真像である。

10

【図 1】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 相木 良明

岡山県岡山市築港栄町7番地 DOWA I Pクリエイション株式会社内

(72)発明者 北村 利哉

岡山県岡山市築港栄町7番地 DOWA I Pクリエイション株式会社内

Fターム(参考) 2H005 BA02 BA06 BA11 CB03 CB04 CB07 FA01