

(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2007-271663

(P2007-271663A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
G03G	9/107	(2006.01)	G03G	9/10	3 2 1	2 H 0 0 5
G03G	9/10	(2006.01)	G03G	9/10		
G03G	9/113	(2006.01)	G03G	9/10	3 5 1	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-93677 (P2006-93677)	(71) 出願人	000231970
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006. 3. 30)		パウダーテック株式会社
			千葉県柏市十余二 2 1 7 番地
		(74) 代理人	100124327
			弁理士 吉村 勝博
		(72) 発明者	諏訪 智之
			千葉県柏市十余二 2 1 7 番地
			パウダーテック株式会社内
		(72) 発明者	板越 剛
			千葉県柏市十余二 2 1 7 番地
			パウダーテック株式会社内
		F ターム (参考)	2H005 BA02 BA06 BA11 BA15 CA12
			CB04 EA03 EA05 EA10 FA01

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤用フェライトキャリア及びその製造方法、並びに電子写真現像剤

(57) 【要約】

【課題】球状で、高い圧縮破壊強度及び圧縮変化率を有し、現像剤に用いたときに現像器内で受けるストレスによる破壊に対する強度に優れ、かつ適度の脆性を有しており、このことによりキャリア付着が防止され、長寿命化が図れる電子写真現像剤用フェライトキャリア及びその製造方法、並びに電子写真現像剤を提供することを提供すること。

【解決手段】圧縮破壊強度が150MPa以上、圧縮変化率が15.0%以上、形状係数SF-1が100～125であることを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア及びその製造方法、並びに該フェライトキャリアを用いた電子写真現像剤を採用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

圧縮破壊強度が 150 MPa 以上、圧縮変化率が 15.0 % 以上、形状係数 $SF-1$ が 100 ~ 125 であることを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項 2】

上記キャリアの組成が、下記一般式で示される請求項 1 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【数 1】

$$(MnO)_x (MgO)_y (Fe_2O_3)_z$$

10

(ここで、 $x + y + z = 100$ モル%であり、 x 、 y 及び z がそれぞれ 35 ~ 45 モル%、5 ~ 15 モル% 及び 45 ~ 55 モル%であり、 MnO 、 MgO 及び Fe_2O_3 の一部が SrO で 0.35 ~ 5.0 モル%置換されたものである)

【請求項 3】

平均粒径 (D_{50}) が 25 ~ 45 μm である請求項 1 又は 2 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

20

【請求項 4】

樹脂で表面が被覆されている請求項 1、2 又は 3 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項 5】

フェライト原料を粉砕、混合、ペレット化した後、900 ~ 1200 $^{\circ}C$ で仮焼成し、次いで、粉砕、スラリー化し、スラリー粒径の D_{50} を 3.0 μm 以下及び D_{90} を 4.5 μm 以下とした後、1150 ~ 1230 $^{\circ}C$ 、1 ~ 24 時間本焼成を行うことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法。

【請求項 6】

上記スラリー粒径の D_{50} が 1.0 ~ 2.0 μm 、 D_{90} が 1.5 ~ 3.0 μm である請求項 5 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法。

30

【請求項 7】

上記本焼成の温度と上記仮焼成の温度の差が 250 $^{\circ}C$ 以下である請求項 5 又は 6 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法。

【請求項 8】

上記本焼成後に、樹脂により表面を被覆する請求項 5、6 又は 7 記載の電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、球状で、高い圧縮破壊強度及び圧縮変化率を有し、現像剤に用いたときに現像器内で受けるストレスによる破壊に対する強度に優れており、このことによりキャリア付着が防止され、長寿命化が図れる電子写真現像剤用フェライトキャリア及びその製造方法、並びに電子写真現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法に使用される二成分系電子写真現像剤はトナーとキャリアとにより構成され

50

ており、キャリアは現像器内でトナーと混合攪拌され、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。キャリアはトナー像を形成した後も、マグネットに保持され現像ロール上に残り、さらに再び現像器に戻り、新たなトナー粒子と再び混合攪拌され、一定期間繰り返し使用される。

【0003】

この二成分系電子写真現像剤は、一成分系電子写真現像剤と異なり、キャリアが、トナー粒子を攪拌し、トナー粒子に所望の帯電性を付与すると共に、トナーを搬送する機能を有しており、現像剤設計において制御性がよいため、特に高画質の要求されるフルカラー機並びに画像維持の信頼性及び耐久性の要求される高速機の分野に広く使用されている。

【0004】

このような二成分系電子写真現像剤においては、高画質画像を得るために、キャリアとして酸化被膜鉄粉、樹脂被覆鉄粉に代えて、Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト等のフェライト粒子が用いられている。これらのフェライト粒子を用いたフェライトキャリアは従来の鉄粉キャリアに比べ、一般に球状であり、磁気特性が調整可能である等の高画質画像を得るのに有利な特性を多く持っている。さらに、このフェライト粒子をキャリア芯材として種々の樹脂を被覆した樹脂被覆フェライトキャリアは、体積固有抵抗の調整が可能となり、また耐摩耗性や耐久性等が向上する。

【0005】

しかし、フェライトはセラミックスの一種であるため、フェライト反応後は、高硬度であるものの、衝撃に対して破碎してしまう欠点がある。また、粒径が小さくなると粒子間の空隙も小さくなり、高温の加熱により粒子同士の融合が生じて球状の維持が困難になってくる。

【0006】

近年、このような二成分系電子写真現像剤においては、現像性能の高速化やフルカラー化が強く要望されており、このような要望の中で高画質を得るために、キャリアやトナーの小粒径化が課題となっている。

【0007】

トナーに関しては、重合トナー技術等により小粒径で、かつシャープな粒度分布を持つトナーが種々提案されている。

【0008】

一方、キャリアを小粒径化、すなわち小粒径のフェライト粒子を用いることにより、形成される磁気ブラシがソフトになり、またキャリアの比表面積が大きくなり、保持できるトナーの量が多くなり、この結果、画像濃度、かぶり、トナー飛散、解調性等の画像品質に対して大きな効果が期待されている。

【0009】

しかし、フェライトキャリアを小粒径化すると、上記したフェライト粒子の球状を維持するのが更に困難になるという問題がある。

【0010】

また、フェライトキャリアをトナーと共に現像剤としたときに、フェライトキャリアは、現像器内では強い攪拌ストレスを受けるため、キャリア粒子そのものが破壊される場合がある。破壊されたキャリア粒子は、現像剤設計時に許容されているキャリア粒径よりも小さくなるため、トナーと共に感光体へ現像されてしまい、キャリア付着という画像欠陥の原因となる。特に近年では、キャリア粒子の小粒径化が進んでいるため、破壊されたキャリア粒子は、より微小な粒子となりキャリア付着の要因になりやすい。

【0011】

年々、ユーザーの画像品質への要求が高まっており、このようなキャリア付着による画像欠陥は極力軽減させなければならない。よって、キャリア付着対策の一つの方策として、攪拌ストレスを受けても極力破壊されることがないキャリア粒子を設計する必要性がある。キャリアの芯材としては、現在は主にフェライト粒子が使用されている。フェライトキャリアの場合、例えば、特許文献1（特開平9-6052号公報）によると、フェライ

10

20

30

40

50

トキャリアは耐摩耗性が大であること、ひいては長寿命につながることから、フェライト粒子の破壊強度 5000 g/cm^2 以上であることが望ましいとしている。

【0012】

このソフトフェライト粒子の強度を決める一番大きな要因として、最終的なフェライト化反応工程である本焼成工程が挙げられる。本焼成工程での焼成温度が低く、1次粒子接触面での粒子成長があまり進行していないと、攪拌ストレスにより1次粒子径にまで破壊されやすくなる。よって、強度を持たせるためには、本焼成工程において、ある一定以上の温度で焼成する必要がある。

【0013】

しかしながら、本焼成工程での焼成温度が高くなる程、キャリアであるフェライト粒子の粒成長が進行し、強度はより高くなるものの、セラミックスの特性である脆性の影響が大きくなり、攪拌ストレスにより、破壊されやすくなる、いわゆる『硬いが脆い』状態となる。よって、現像器内での攪拌ストレスに対するフェライト粒子の強度を向上するためには、本焼成工程における焼成温度を適正化し、フェライト粒子そのものの強度をある一定以上保ちながら、同時に脆性の影響を押さえる必要がある。

【0014】

このように、強度が強く、かつ脆性のバランスが適正で、攪拌ストレスに強く、キャリア付着が防止され、長寿命化が図れるフェライト粒子（キャリア）が要望されている。

【0015】

【特許文献1】特開平9-6052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の目的は、球状で、高い圧縮破壊強度及び圧縮変化率を有し、現像剤に用いたときに現像器内で受けるストレスによる破壊に対する強度に優れ、かつ適度の脆性を有しており、このことによりキャリア付着が防止され、長寿命化が図れる電子写真現像剤用フェライトキャリア及びその製造方法、並びに電子写真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】

【0017】

そこで、本発明者らは、これらの課題を解決すべく検討を進めた結果、圧縮破壊強度、圧縮変化率及び形状係数 $SF-1$ が特定範囲にあるフェライト粒子を用いたフェライトキャリアが上記目的を達成し得ることを知見し、またこのようなフェライトキャリアは、スラリー粒径を一定範囲以下とし、かつ仮焼成と本焼成とを限定した条件で製造することにより得られることを見出し、本発明に至った。

【0018】

すなわち、本発明は、圧縮破壊強度が 150 MPa 以上、圧縮変化率が 15.0% 以上、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 125$ であることを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアを提供するものである。

【0019】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアは、その組成が、下記一般式で示されることが望ましい。

10

20

30

40

【数 2】



(ここで、 $x + y + z = 100$ モル%であり、 x 、 y 及び z がそれぞれ 35～45 モル%、5～15 モル% 及び 45～55 モル%であり、 MnO 、 MgO 及び Fe_2O_3 の一部が SrO で 0.35～5.0 モル%置換されたものである)

10

【0020】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアは、平均粒径 (D_{50}) が 2.5～4.5 μm であることが望ましい。

【0021】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアは、樹脂で表面が被覆されていることが望ましい。

【0022】

また、本発明は、フェライト原料を粉砕、混合、ペレット化した後、900～1200℃で仮焼成し、次いで、粉砕、スラリー化し、スラリー粒径の D_{50} を 3.0 μm 以下及び D_{90} を 4.5 μm 以下とした後、1150～1230℃、1～24時間本焼成を行うことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法を提供するものである。

20

【0023】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法において、上記スラリー粒径の D_{50} が 1.0～2.0 μm 、 D_{90} が 1.5～3.0 μm であることが望ましい。

【0024】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法において、上記本焼成の温度と上記仮焼成の温度の差が 250℃以下であることが望ましい。

【0025】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法において、上記本焼成後に、樹脂により表面を被覆することが望ましい。

30

【0026】

また、本発明は、上記フェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤を提供するものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、球状で、高い圧縮破壊強度及び圧縮変化率を有する。この電子写真現像剤用フェライトキャリアを現像剤に用いることによって、現像器内で受けるストレスによる破壊に対する強度に優れ、かつ適度な脆性を有していることから、キャリア破壊に起因するキャリア付着が防止され、長寿命化が図れる。

40

【0028】

また、本発明に係る製造方法によれば、上記電子写真現像剤用フェライトキャリアが、工業的規模で生産性をもって経済的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0030】

<本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリア>

50

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、圧縮破壊強度が150MPa以上、好ましくは150～300MPaである。現像器内で受けるストレスに対して一定以上の強度が必要となる。圧縮破壊強度が150MPa未満では、フェライトキャリアが現像器内の攪拌ストレスにより破壊され、キャリア付着しやすい。この圧縮破壊強度は、下記の方法により測定される。

【0031】

〔圧縮破壊強度〕

島津微小圧縮試験機MCT-W500(島津製作所社製)を用い、試験力490mN、負荷速度19.37mN/sec、圧子の種類としてφ50μm平面を用い、下記の計算式により求め、試験回数10回の平均値を圧縮破壊強度とした。

10

【数3】

$$\text{圧縮破壊強度 (MPa)} = 2.8 \times P / (\pi \times d \times d)$$

P : 破壊試験力 (N)

d : 粒子の粒径 (mm)

【0032】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、圧縮変化率が15.0%以上、好ましくは15.0～25.0%である。圧縮変化率は、キャリア(フェライト粒子)の脆性の指標として用いたもので、圧縮変化率が大きいと、現像器内での攪拌ストレスによって受ける瞬間的な衝撃をフェライト粒子自体が吸収できる。圧縮変化率が15.0%未満では、上記衝撃を吸収できず、破壊されやすくなる。この圧縮変化率は下記の方法により測定される。

20

【0033】

〔圧縮変化率〕

島津微小圧縮試験機MCT-W500(島津製作所社製)を用い、試験力490mN、負荷速度19.37mN/sec、圧子の種類としてφ50μm平面を用い、下記の計算式により求め、試験回数10回の平均値を圧縮変化率とした。なお、下記の圧縮変位とは、粒子が破壊されるまでに圧子が圧縮した距離である。

30

【数4】

$$\text{圧縮変化率 (\%)} = \Delta d / d \times 100$$

Δd : 圧縮変位 (mm)

d : 粒子の粒径 (mm)

【0034】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、形状係数SF-1が100～125である。真球に近いほど歪みがないため、衝撃による応力は偏在されることがなく、破壊されにくくなる。形状係数SF-1が125を超えると、キャリア(フェライト粒子)が歪んでおり、歪みの部分に現像器内での攪拌ストレスが集中し、破壊されやすくなる。また、フェライト粒子そのものに凸部が存在している場合には、現像器内での攪拌ストレスによる摩耗により、凸部が欠けてフェライト微粒子の発生原因となる。この形状係数SF-1は、粒子等の形状を表現する係数として使用され、走査型電子顕微鏡等がとらえた画像の面積、長さ、形状等を高精度に定量解析することができる画像解析という統計的手法に基づくものであり、下記の方法により測定される。

40

【0035】

50

〔形状係数 $S F - 1$ 〕

日本電子社製 J S M - 6 0 6 0 A を用い、加速電圧は 2 0 k V とし、キャリア S E M を 4 5 0 倍視野にて、粒子が重ならないように分散させて撮影し、その画像情報を、インターフェースを介してメディアサイバネティクス社製画像解析ソフト (I m a g e - P r o P L U S) に導入して解析を行い、A r e a (面積) 及びフェレ径 (最大) を求め、下記式より算出し得られた値である。キャリアの形状が球形に近いほど 1 0 0 に近い値となる。形状係数 $S F - 1$ は、1 粒子毎に算出し、1 0 0 粒子の平均値をそのキャリアの形状係数 $S F - 1$ とした。

【数 5】

$$S F - 1 = (R^2 / S) \times (\pi / 4) \times 100$$

10

R : フェレ径 (最大)、S : A r e a (面積)

【0 0 3 6】

本発明に係る上記電子写真現像剤用フェライトキャリアの組成は特に限定されないが、下記一般式で示されることが望ましい。

【数 6】



20

(ここで、 $x + y + z = 100$ モル%であり、 x 、 y 及び z がそれぞれ 3 5 ~ 4 5 モル%、5 ~ 1 5 モル% 及び 4 5 ~ 5 5 モル%であり、
M n O、M g O 及び F e₂O₃ の一部が S r O で 0 . 3 5 ~ 5 . 0 モル%
置換されたものである)

【0 0 3 7】

このような特定組成のフェライト粒子は、磁化が高く、磁化の均一性がよいため (磁化のばらつきが少なく)、望ましく用いられる。

30

【0 0 3 8】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアの平均粒径 (D_{50}) は、望ましくは 2 5 ~ 4 5 μm 、さらに望ましくは 3 2 ~ 3 8 μm である。平均粒径が 4 5 μm を超えると、画像濃度の低下、かぶり、トナー飛散、階調性等の画像品質に劣り、平均粒径が 2 5 μm 未満では、キャリアそのものの中に微粒子が予め多く存在してしまい、本来解決すべきキャリア付着レベルを悪化させてしまうため、好ましくない。この平均粒径は、下記の方法によって測定される。

【0 0 3 9】

〔平均粒径 (メジアン径)〕

レーザ回折散乱法により測定した。装置として日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計 (M o d e l 9 3 2 0 - X 1 0 0) を用いた。測定は、2 5 $\pm$ 5 $^{\circ}C$ 、湿度 5 5 $\pm$ 1 5 % の環境で行い、屈折率は 1 . 8 1 とした。ここで言う平均粒径とは、体積分布モード、ふるい下表示での累積 5 0 % 粒子径である。キャリアサンプルの分散は、分散液として 0 . 2 % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、超音波工業社製ウルトラソニックホモジナイザー (U H - 3 C) にて 1 分間の超音波処理とした。

40

【0 0 4 0】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、フェライト粒子をそのままでも使用可能であるが、フェライト粒子をキャリア芯材とし、その表面が樹脂で被覆されているのが通常である。その被覆量はキャリア芯材に対して樹脂が 0 . 1 ~ 1 0 重量% であることが望ましい。被覆量が 0 . 1 重量% 未満ではキャリア芯材表面に均一な被覆層を形成

50

することが難しく、また10重量%を超えるとキャリア同士の凝集が発生してしまう。

【0041】

上記キャリア芯材の被覆に用いられる樹脂としては、特に制限はなく、各種の樹脂を用いることが可能である。正帯電性トナーに対しては、例えばフッ素系樹脂、フッ素-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂等を用いることができる。また逆に負帯電性トナーに対しては、例えばアクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂及びその硬化樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエチレン系樹脂等を用いることができる。

【0042】

また必要に応じて、帯電制御剤、密着性向上剤、プライマー処理剤あるいは抵抗制御剤等を添加してもよい。帯電制御剤や抵抗制御剤の例としては、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤、導電性カーボン、ホウ化チタン等のホウ化物、酸化チタンや酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化珪素等の酸化物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0043】

＜本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法＞

次に、本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアの製造方法について述べる。

先ず、所定組成となるように、フェライト原料を適量秤量した後、ボールミル又は振動ミル等で0.5時間以上、好ましくは1～20時間粉碎、混合する。このようにして得られた粉碎物を加圧成型器等によりペレット化した後、バーナー式焼成炉、ロータリー式焼成炉あるいは電気炉等にて900～1200℃の温度で1～24時間保持し、仮焼成する。仮焼成温度が900℃未満では、本焼成後のキャリア内部に空隙が生じ易く強度に劣り、好ましくない。また、仮焼成温度が1200℃を超えると、次工程での粉碎が困難となる。加圧成型器は使用せずに、粉碎した後、水を加えてスラリー化し、スプレードライヤーを用いて粒状化してもよい。仮焼成後に粉碎する際は、水を加えて湿式ボールミルや湿式振動ミル等で粉碎してもよい。

【0044】

仮焼成後、さらにボールミル又は振動ミル等で粉碎した後、水及び必要に応じて分散剤、バインダー等を適量添加してスラリーとなし、スラリー粒径の D_{50} を $3.0\mu\text{m}$ 以下及び D_{90} を $4.5\mu\text{m}$ 以下とした後、粘度調整後、スプレードライヤーにて造粒する。造粒物は、バーナー式焼成炉、ロータリー式焼成炉あるいは電気炉等にて500～700℃の温度で1～24時間保持し、バインダー等の添加剤を除去した後に、バーナー式焼成炉、ロータリー式焼成炉あるいは電気炉等にて1150～1230℃で1～24時間保持し、本焼成を行う。本焼成温度が1150℃未満では、1次粒子接触面での粒子成長があまり進行せず、攪拌ストレスにより1次粒子径にまで破壊されやすくなり、好ましくない。本焼成温度が1230℃を超えると、粒子の粒成長が進行するにつれ、強度は高くなるものの、セラミックスの特性である脆性の影響が大きくなり、攪拌ストレスにより破壊されやすくなり、好ましくない。本焼成時には、必要に応じて、酸素濃度をコントロールし、飽和磁化及び抵抗調整を行うことができる。

【0045】

本発明に係る製造方法では、上記のようにスラリー粒径の D_{50} が $3.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ である。上記 D_{50} が $3.0\mu\text{m}$ を超える場合には、仮焼成温度が900℃未満の場合と同じく、本焼成後のキャリア内部に空隙が生じ易く強度に劣るため、好ましくない。また、上記 D_{50} が $1.0\mu\text{m}$ 未満では、スラリー粘度を過度に上昇させる要因となり、スプレードライヤーで得られる造粒物の形状が悪化するため、好ましくない。また、本発明に係る製造方法では、スラリー粗大粒子の含有量を示す D_{90} を小さくする必要があり、スラリー粒径の D_{90} は $4.5\mu\text{m}$ 以下、特に $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましい。上記 D_{90} が $4.5\mu\text{m}$ を超える場合には、本焼成後のキャリア表面形状が凹凸になってしまい、好ましくない。更に、仮焼成温度が900℃未満の場合や D_5

10

20

30

40

50

ϕ が $3.0\ \mu\text{m}$ を超える場合と同じく、本焼成後のキャリア内部に空隙が生じ易く強度に劣り、好ましくない。このスラリー粒径は、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計 (Model 9320-X100) を用いて測定される。ここで言う D_{50} とは、体積分布モード、ふるい下表示での累積 50% 粒子径であり、 D_{90} とは、体積分布モード、ふるい下表示での累積 90% 粒子径である。スラリー粒径測定時の環境、屈折率及び分散方法は、前出のキャリア平均粒径測定と同じ条件で行った。

【0046】

上述のようなスラリー粒径にするためには、上記したボールミルや振動ミル等の粉碎機で適度な時間、粉碎することによって達成される。このような粉碎工程において、メディアを使用する場合は、各種のメディアやビーズが使用できる。粉碎機は、粉碎するものの固さや粒径及び粉碎後の目標粒径等によって異なり、適宜選択される。また、湿式ボールミル等で粉碎した後、高速剪断力を持つ粉碎機にてさらに微粉碎することによって、上述のスラリー粒径を達成することもできる。

【0047】

このような微粉碎機としては、特に限定されるものではないが、例えば、高速回転式粉碎機、攪拌槽型媒体攪拌式粉碎機、流通管型媒体攪拌式粉碎機等が挙げられる。また、媒体攪拌式の粉碎機に使用する媒体としては、上述の各種のメディアやビーズが使用できる。粉碎機、粉碎するものの固さや粒径及び粉碎後の目標粒径によって異なるが、小粒径のビーズを使用することが好ましく、さらには $0.3\sim 1\text{mm}$ の粒径を持つビーズを使用することが好ましい。

【0048】

本発明に係る製造方法では、本焼成の温度と上記仮焼成の温度の差が 250°C 以下であることが望ましく、 190°C 以下がさらに望ましい。上記温度の差が 250°C を超えると、上記した性状及び特性を有するキャリアが得られがたい。特に、仮焼成工程時と本焼成工程時における粒子の熱膨張及び収縮の差が大きいために、キャリア内部に空隙が生じ易いものと考えられる。

【0049】

このように本焼成して得られた焼成物を、粉碎し、分級する。分級方法としては、既存の風力分級、メッシュ濾過法、沈降法等を用いて所望の粒径に粒度調整したキャリア (フェライト粒子) を得る。

【0050】

その後、必要に応じて、表面を低温加熱することで酸化被膜処理を施し、電気抵抗調整を行うことができる。酸化被膜処理は、一般的なロータリー式電気炉、バッチ式電気炉等を用い、例えば、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理を行う。この処理によって形成された酸化被膜の厚さは、 $0.1\text{nm}\sim 5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。 0.1nm 未満であると、酸化被膜層の効果が小さく、 $5\ \mu\text{m}$ を超えると、磁化が低下したり、高抵抗になりすぎるため、現像能力が低下する等の不具合が発生しや易くなる。また、必要に応じて、酸化被膜処理の前に還元を行ってもよい。

【0051】

このようにして得られたフェライト粒子を本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアとしてもよいが、上述したように、フェライト粒子をキャリア芯材とし、その表面に樹脂を被覆するのが通常である。樹脂の被覆方法としては、樹脂を溶剤に希釈し、上記キャリア芯材の表面に被覆するのが一般的である。樹脂の被覆量及び種類は、上述した通りである。ここに用いられる溶剤としては、有機溶剤に可溶性のある樹脂である場合は、トルエン、キシレン、セロ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、メタノール等が挙げられ、水溶性樹脂あるいはエマルジョン系樹脂であれば水を用いればよい。また上記キャリア芯材に、上述のような被覆樹脂を被覆する方法としては、公知の方法、例えば刷毛塗り法、乾式法、流動床によるスプレードライ方式、ロータリドライ方式、万能攪拌機による液浸乾燥法等により被覆することができる。被覆率を向上させるためには、流動床による方法が好ましい。

【0052】

樹脂をキャリア芯材に被覆後、焼き付けする場合は、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれでもよく、例えば固定式又は流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼き付けでもよい。焼き付けの温度は使用する樹脂により異なるが、融点又はガラス転移点以上の温度は必要であり、熱硬化性樹脂又は縮合架橋型樹脂等では、充分硬化が進む温度まで上げる必要がある。

【0053】

このようにして、キャリア芯材表面に樹脂が被覆、焼き付けられた後、冷却され、解砕、粒度調整を経て本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアが得られる。

【0054】

＜本発明に係る電子写真現像剤＞

上述のようにして得られた本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、トナーと混合して二成分系電子写真現像剤として用いられる。

【0055】

本発明に用いられるトナーは、懸濁重合法、乳化重合法、粉碎法等の公知の方法で製造できる。調製法の例としては、バインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤等を、例えばヘンシェルミキサー等の混合機で充分混合し、次いで二軸押し出し機等で、溶融混練して均一分散し、冷却後に、ジェットミル等により微粉碎化し、分級後、例えば風力分級機等により分級して所望の粒径のトナーを得ることができる。必要に応じて、ワックス、磁性粉、粘性調整剤、その他の添加剤を含ませてもよい。さらに分級後に外添剤等を添加することも

10

20

【0056】

上記トナーに使用するバインダー樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレンークロロスチレン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂を必要に応じて、単独又は混合して使用することができる。

【0057】

上記トナーに用いることのできる荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、キレート錯体、含金属モノアゾ染料等が挙げられる。

30

【0058】

上記トナーに用いられる着色剤としては、従来より知られている染料及び／又は顔料が使用可能である。例えばカーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、クロムイエロー、フタロシアニングリーン等を使用することができる。

【0059】

その他外添剤として、シリカ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、ステアリン酸金属塩、フッ素樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子等を単独又は併用して用いることもできる。

【0060】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

40

【実施例1】

【0061】

MnOを39.7モル%、MgOを9.9モル%、Fe₂O₃を49.6モル%及びSrCO₃を0.8モル%となるように秤量し、湿式ボールミルで1時間粉碎、混合し、乾燥させた後、電気炉にて1000℃で3時間保持し、仮焼成を行った。これを湿式ボールミルで6時間粉碎し、次いで湿式ビーズミルで10時間粉碎し、スラリーの平均粒径(D₅₀)を1.4μm、D₉₀を1.8μmとした。

【0062】

このスラリーに分散剤及びバインダーを適量添加し、次いでスプレードライヤーにより

50

造粒、乾燥し、この造粒物を電気炉にて650℃で3時間保持し、バインダー等の添加剤除去を行った。添加剤除去後の造粒物は、電気炉にて、1180℃、酸素濃度0.7容量%で4時間保持し、本焼成を行った。その後、解砕し、さらに分級してフェライト粒子（キャリア芯材）を得た。

【0063】

このようにして得られたキャリア芯材の圧縮破壊強度、圧縮変化率、形状係数SF-1及び平均粒径について上述した方法により測定を行った。結果を表1に示す。

【0064】

このキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）をトルエン溶剤に溶解させ、液浸乾燥法を用いてキャリア芯材に対して1.0重量%被覆し、さらに250℃で3時間焼き付けを行い、上記樹脂によって被覆されたフェライトキャリアを得た。

【0065】

さらに、上記のようにして得られたフェライトキャリアとトナーを用いて現像剤を調製した。トナーとして、東芝テック社製マゼンタトナー（TFC22-M）を使用し、トナー濃度は7.0重量%として、ボールミルにて60分間攪拌した。この現像剤を用いて、東芝テック社製フルカラーデジタル複合機「FANTASIA 22i」にて実機評価を行い、初期及び50K耐刷後のキャリアの付着状況及び画像濃度を評価した。キャリア付着状況は、A3用紙に全面ベタを5枚印刷し、印刷面を手でさすることによる触覚評価と白点発生レベル評価を行った。また、画像濃度については、同じくA3用紙に全面ベタを5枚印刷し、反射濃度計（マクベス濃度計RD-914）を用いて四隅と中心の5カ所を測定し、評価した。これらの結果を表1に示す。ここで、表1中の各評価基準を下記に示す。

【0066】

〔評価基準〕

○：良好レベル

△：実用可能なレベル

×：実用に耐えないレベル

【実施例2】

【0067】

表1に示されるように、湿式ボールミルで6時間粉碎し、次いで湿式ビーズミルで6時間粉碎し、スラリーの平均粒径(D_{50})を1.6 μm 、 D_{90} を2.4 μm 、本焼成温度を1150℃とした以外は、実施例1と同様にしてキャリア芯材を得た。このキャリア芯材の圧縮破壊強度、圧縮変化率、形状係数SF-1及び平均粒径を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

【0068】

さらに、このキャリア芯材を用いて実施例1と同様にして電子写真現像剤用フェライトキャリア及び現像剤を調製した。現像剤のキャリア付着状況を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【比較例】

【0069】

〔比較例1〕

表1に示されるように、スプレードライヤーによる造粒条件を変更し、本焼成温度を1270℃とし、本焼成後の分級条件を変更した以外は、実施例2と同様にしてキャリア芯材を得た。このキャリア芯材の圧縮破壊強度、圧縮変化率、形状係数SF-1及び平均粒径を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

【0070】

さらに、このキャリア芯材を用いて実施例1と同様にして電子写真現像剤用フェライトキャリア及び現像剤を調製した。現像剤のキャリア付着状況を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0071】

〔比較例2〕

表1に示されるように、仮焼成温度を800℃、湿式ボールミルで8時間粉碎し、スラリー平均粒径(D_{50})を3.2 μm 、 D_{90} を4.4 μm とし、スプレードライヤーによる造粒条件を変更し、本焼成温度を1250℃とし、本焼成後の分級条件を変更した以外は、実施例1と同様にしてキャリア芯材を得た。このキャリア芯材の圧縮破壊強度、圧縮変化率、形状係数SF-1及び平均粒径を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

【0072】

さらに、このキャリア芯材を用いて実施例1と同様にして電子写真現像剤用フェライトキャリア及び現像剤を調製した。現像剤のキャリア付着状況を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0073】

〔比較例3〕

表1に示されるように、仮焼成温度を750℃、湿式ボールミルで6時間粉碎し、スラリー平均粒径(D_{50})を3.9 μm 、 D_{90} を5.9 μm とし、本焼成温度を1100℃、酸素濃度0.0容量%とした以外は、実施例1と同様にしてキャリア芯材を得た。このキャリア芯材の圧縮破壊強度、圧縮変化率、形状係数SF-1及び平均粒径を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

【0074】

さらに、このキャリア芯材を用いて実施例1と同様にして電子写真現像剤用フェライトキャリア及び現像剤を調製した。現像剤のキャリア付着状況を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
スラリー粒径 D_{50} (μm)	1.4	1.6	1.6	3.2	3.9
スラリー粒径 D_{10} (μm)	1.8	2.4	2.4	4.4	5.9
仮焼成温度(℃)	1000	1000	1000	800	750
本焼成温度(℃)	1180	1150	1270	1250	1100
焼成温度差(℃)	180	150	270	450	350
圧縮破壊強度(Mpa)	256.8	172.2	185.2	190.6	74.2
圧縮変化率(%)	17.0	17.5	5.9	17.1	14.4
SF-1(フェ径)	110	108	112	132	127
平均粒径 D_{50} (μm)	35.1	34.2	50.7	22.4	34.0
コートキャリア実機評価結果					
初期					
ベタキャリア付着	○	○	○	×	△
画像濃度	○	○	△	○	○
50K耐刷後					
ベタキャリア付着	○	○	×	×	×
画像濃度	○	○	△	○	○

【0076】

表1の結果から明らかなように、実施例1～2で用いたキャリア芯材(フェライト粒子)は、球状度が高く、圧縮破壊強度及び圧縮変化率が大きい値を示す。これに対して、比較例1は圧縮変化率が小さく、比較例2及び3は球状度に劣り、更に比較例3は圧縮破壊強度が小さい。

【0077】

10

20

30

40

50

また、表 1 の実機試験から明らかなように、実施例 1 ～ 2 は、比較例 1 ～ 3 に比較して、50K 耐刷後のキャリア付着が大幅に少ない。特に、比較例 2 においては、初期からキャリア付着が多い。

【0078】

これらの結果から明らかなように、キャリア付着を防止するためには、圧縮破壊強度及び圧縮変化率が大きく、しかも高い球状率がキャリア芯材(フェライト粒子)に必要である。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアは、球状で、高い圧縮破壊強度及び圧縮変化率を有する。そして、このフェライトキャリアを現像剤に用いることによって、現像器内で受けるストレスによる破壊に対する強度に優れており、また適当な脆性を有するため、キャリア破壊に起因するキャリア付着が防止され、長寿命化が図れる。

【0080】

また、本発明に係る製造方法によれば、上記電子写真現像剤用フェライトキャリアが、工業的規模で生産性をもって経済的に製造することができる。

【0081】

従って、本発明は、電子写真法に使用される二成分系電子写真現像剤に好適に利用可能である。