(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4668574号
(P4668574)

(45)発行日　平成23年4月13日(2011.4.13)　(24)登録日　平成23年1月21日(2011.1.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 49/00	(2006.01)	C01G	49/00	A
G03G 9/107	(2006.01)	G03G	9/10	321
G03G 9/113	(2006.01)	G03G	9/10	351
H01F 1/11	(2006.01)	H01F	1/11	Q
H01F 1/113	(2006.01)	H01F	1/113	

請求項の数 15　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2004-264875 (P2004-264875)
(22)出願日　平成16年9月13日 (2004.9.13)
(65)公開番号　特開2005-162597 (P2005-162597A)
(43)公開日　平成17年6月23日 (2005.6.23)
審査請求日　平成19年8月22日 (2007.8.22)
(31)優先権主張番号　特願2003-382668 (P2003-382668)
(32)優先日　平成15年11月12日 (2003.11.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000157119
関東電化工業株式会社
東京都千代田区丸の内１丁目２番１号
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行
(74)代理人　100094008
弁理士　沖本　一暁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｍｇ系フェライト並びに該フェライトを用いた電子写真現像用キャリア及び現像剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）：
$X_aMg_bFe_cCa_dO_e$（１）
（XはLi, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, またはそれらの組み合わせであり；
a, b, c, 及びdは
$0.001 \leqq R(X) \leqq 0.15$,
（ただしR(X)は以下の式：
$R(X)= a\times(Aw(X) + (n/2)\times Aw(O)) / (a\times(Aw(X) + (n/2)\times Aw(O)) + b\times Fw(MgO) + (c/2)\times Fw(Fe_2O_3) + d\times Fw(CaO))$
で表され；
Aw(X)及びAw(O)はそれぞれX及びOの原子量を表し；
nはXの酸化数を表し；
Fw(A)はAの式量を表す）
$0.01 \leqq b/(b+c/2) \leqq 0.85$, 及び
$0.001 \leqq R(Ca) \leqq 0.15$
（ただしR(Ca)は以下の式
$R(Ca)= d\times Fw(CaO) / (a\times(Aw(X) + (n/2)\times Aw(O)) + b\times Fw(MgO) + (c/2)\times Fw(Fe_2O_3) + d\times Fw(CaO))$

で表され ；
Fw(A)はR(X)について記載の通りである）
を充たし、
eはX，Mg，Fe，及びCaの酸化数により定まる数である）
の組成を有し、絶縁破壊電圧が１．５～５．０ｋＶであり、飽和磁化が３０～８０ｅｍｕ／ｇであり、ｉ）原料を混合する工程とｉｉ）最高到達温度が８００～１５００℃である粒子成長工程とｉｉｉ）最高到達温度が３００～１０００℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む方法により製造されるMg系フェライト材料。

【請求項２】
XがLi，Na，K，Sr，Y，La，Ti，Zr，V，Al，Si，P，Bi，またはそれらの組み合わせである請求項１に記載のMg系フェライト材料。

【請求項３】
b及びcが
0.01 ≦ b/(b+c/2) ≦ 0.30
を充たす請求項１又は２に記載のMg系フェライト材料。

【請求項４】
平均粒子径が０．０１～１５０μｍである請求項１～３のいずれかに記載のＭｇ系フェライト材料。

【請求項５】
請求項１～４の何れかに記載のＭｇ系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア。

【請求項６】
樹脂で被覆された請求項１～４の何れかに記載のＭｇ系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア。

【請求項７】
請求項５又は６に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。

【請求項８】
キャリアに対するトナーの重量比が２～４０重量％である請求項７記載の電子写真用現像剤。

【請求項９】
ｉ）原料を混合する工程とｉｉ）最高到達温度が８００～１５００℃である粒子成長工程とｉｉｉ）最高到達温度が３００～１０００℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む、請求項１～４の何れかに記載のＭｇ系フェライト材料の製造方法。

【請求項１０】
工程ｉｉｉ）の雰囲気の酸素濃度が工程ｉｉ）の雰囲気の酸素濃度よりも高い、請求項９記載の方法。

【請求項１１】
工程ｉｉｉ）の雰囲気が酸素濃度０．０５～２５．０ｖｏｌ．％の不活性ガス雰囲気である請求項９又は１０に記載の方法。

【請求項１２】
工程ｉｉ）の雰囲気が酸素濃度０．００１～１０．０ｖｏｌ．％の不活性ガス雰囲気である請求項９～１１の何れかに記載の方法。

【請求項１３】
原料混合工程ｉ）がＭｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーを作成する工程と該スラリーを造粒乾燥する工程とを含む、請求項９～１２の何れかに記載の方法。

【請求項１４】
Ｍｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーが、Li，Na，K，Rb，Cs，Sr，Ba，Y，La，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Al，Ga，Si，Ge，P，Sb，Bi，Ca又はそれらの組み合わせを含有する化合物をさらに含む、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】
Ｍｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーがバインダーをさらに含み、スラリ

ー中の原料の総量に対するバインダーの量が０．１～５重量％である、請求項１３又は１４に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はＭｇ系フェライト磁性材料に関する。該材料は、電子写真法を利用する複写機やプリンタといった現像装置において2成分系現像用キャリアに使用することができ、該キャリアを用いた現像剤にも使用できる。

【背景技術】

【０００２】

電子写真法は、光導電性の感光体上に静電潜像を形成し、この像にトナーを付着させて現像する方法であり、２成分現像法と１成分現像法に大別される。２成分現像法は、キャリア及びトナーの２成分を含む現像剤を使用する方法であり、キャリアとして磁性キャリアが使用されることが多い。

【０００３】

磁性キャリアを使用する２成分現像法では、まず現像剤を現像器内で撹拌混合し、キャリア及びトナー間の摩擦により、トナーを所望の程度まで帯電させる。次に、磁性を有するマグネットロール（以下、ロールと表記する）に現像剤を供給し、磁力線に沿って現像剤の穂立ちを形成させる。この穂立ちが磁気ブラシと呼ばれる。この様にして形成された磁気ブラシを感光体表面と接触させることにより、帯電したトナーを感光体表面に付着させる。トナーは静電潜像に合わせて付着するため、トナーが所望の像を形成する。

【０００４】

トナーが感光体に移されるのに対し、磁性キャリアはロール上に残存して回収され、再利用される。従って、キャリアは高寿命であることが望ましい。

電子写真法は複写機、プリンタ、ＦＡＸなど幅広い分野で用いられているが、さらなる高画質化、高解像度化、並びに階調性及び細線再現性の改善等が求められている。画質低下の原因の一つは、キャリアを介した静電潜像電位のリークである。このリーク現象は、低抵抗のキャリアで起きやすい。しかし、当初は高抵抗のキャリアであっても高電圧を印加することにより絶縁破壊が起き、その結果、リークが起きることがある。

【０００５】

近年、高画質化のため、感光体及びロール間に高いバイアス電位が印加される傾向にある。かかる高バイアス電位では、従来のキャリアでは絶縁破壊が起きることがある。そこで、絶縁破壊電圧が高く長寿命の電子写真現像用キャリアが求められている。

【０００６】

高画質化のためには、絶縁破壊電圧の向上に加え、磁性キャリアの飽和磁化を適切な範囲に調整する必要がある。なぜなら、飽和磁化が小さすぎるとキャリアの飛散やキャリア付着により画質が低下し、飽和磁化が大きすぎても、穂が硬くなって画質の低下を招くためである。

【０００７】

従来、絶縁破壊電圧の高いフェライトキャリアとして Cu-Zn系フェライト（例えば特許文献１参照）、Mn-Mg系フェライト（例えば特許文献２参照）が用いられてきた。しかし近年の環境規制により、Cu、Zn、Mn、Co及びNiといった重金属の使用量の削減が望まれている。例えば米国カリフォルニア州法Title 22等ではNi,Cu,Zn等が規制対象とされ、またMn化合物は人の健康や生態系に有害のおそれのある化合物としてPRTR制度で指定されている。

【０００８】

環境規制に対応した磁性キャリアとして、従来から用いられているマグネタイト（Fe_3O_4）が知られているが、マグネタイトには絶縁破壊電圧が低いという問題がある。さらに、マグネタイトには低抵抗という問題もあり、交流電圧を印加した場合には、各種樹脂で被覆し絶縁性を改善しても現像時にリーク現象が生じてしまう。マグネタイトを高抵抗化

するため、大気中で焼成して高抵抗の非磁性相（Fe_2O_3相）を生成するという試みも為されている。確かにFe_2O_3相の割合を増加させると絶縁破壊電圧は高くなるが、その一方で保磁力が増加するため、キャリア粒子間での凝集が生じて流動性が悪化し、フェライトキャリア並の画質が得られにくいという新たな問題が生じる。それに加え、マグネタイトは比較的飽和磁化が大きいため、磁気ブラシの穂が硬くなりすぎるという問題もある。

【０００９】

任意の飽和磁化に調整でき環境規制にも対応できる酸化物キャリアとしては、Mg-Fe-O系の粉体が報告されている（特許文献３参照）。しかし、この方法ではバインダーを還元剤として添加し不活性ガス中で焼成が行われるため、Feの原子価が低く保たれる結果、マグネタイト及びMgO相等の混在した粉体が生成する。従って、マグネタイトに起因する低い絶縁破壊電圧という問題が依然として残されている。

【００１０】

Mg及びFeが単一相を形成したMg系フェライトは、化学量論組成を大気中で焼成することにより得られる。このMg系フェライトは、高い絶縁破壊電圧を有する。しかし、飽和磁化が20～25 emu/gという低い値であるという問題がある。

【００１１】

従って、適切な飽和磁化と高い絶縁破壊電圧の両者を同時に実現するという課題が残されている。

【特許文献１】特許第１，６８８，６７７号公報
【特許文献２】特許第３，２４３，３７６号公報
【特許文献３】特許第２，８６０，３５６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

本発明は上記のような事情に鑑みなされたものであり、環境規制に対応し高品質の画像が得られる磁性キャリア、特にMg系フェライト材料を含むキャリア、該Mg系フェライト材料の製造方法、及び該キャリアを含む電子写真現像剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、Li，Na，K，Rb，Cs，Ca，Sr，Ba，Y，La，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Al，Ga，Si，Ge，P，As，Sb，Bi，又はそれらの組み合わせを含有するMg系フェライト材料（以下、「Mg系フェライト」とは、上記の元素を含有するMg系フェライトも含む）が、電子写真現像用キャリアに要求される性能（例えば飽和磁化や絶縁破壊電圧）を有することを見出し、本発明を完成させた。また、該フェライト材料の特性が、少なくとも２つの加熱工程を有する本発明の製造方法により実現できること、特に前段の工程を不活性ガス雰囲気下で行い後段の工程を酸素含有雰囲気下で行うことによって実現できることも見出した。

【００１４】

即ち上記課題は、式（１）

$$X_aMg_bFe_cCa_dO_e \quad (1)$$

（XはLi，Na，K，Rb，Cs，Sr，Ba，Y，La，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Al，Ga，Si，Ge，P，Sb，Bi，またはそれらの組み合わせであり；

a，b，c，及びdは

$0.001 \leqq R(X) \leqq 0.15$，

（ただしR(X)は以下の式：

$R(X)= a\times(Aw(X) + (n/2)\times Aw(O)) / (a\times(Aw(X) + (n/2)\times Aw(O)) + b\times Fw(MgO) + (c/2)\times Fw(Fe_2O_3) + d\times Fw(CaO))$

で表され、；

Aw(X)及びAw(O)はそれぞれX及びOの原子量を表し；

nはXの酸化数を表し；

Fw(A)はAの式量を表す）
0.01 ≦ b/(b+c/2) ≦ 0.85, 及び
0 ≦ R(Ca) ≦ 0.15
（ただしR(Ca)は以下の式：
R(Ca)= d×Fw(CaO) / (a×(Aw(X) + (n/2)×Aw(O)) + b×Fw(MgO) + (c/2)×Fw(Fe_2O_3) + d×Fw(CaO)) ；
で表され、
Fw(A)はR(X)について記載の通りである）
を充たし、
eはX, Mg, Fe, 及びCaの酸化数により定まる数である）
の組成を有するMg系フェライト材料により解決される。

【００１５】

本発明のMg系フェライト材料の絶縁破壊電圧は１．５～５．０ｋＶであり、飽和磁化が３０～８０ｅｍｕ／ｇであり、平均粒子径が０．０１～１５０μｍである。

また上記課題は、該Mg系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア、該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により解決する。

【００１６】

さらに、上記課題はｉ）原料を混合する工程とｉｉ）最高到達温度が８００～１５００℃である粒子成長工程とｉｉｉ）最高到達温度が３００～１０００℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む、Ｍｇ系フェライト材料の製造方法により解決する。原料混合工程ｉ）はＭｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーを作成する工程と該スラリーを造粒乾燥する工程とを含む。Ｍｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーは、Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Ca又はそれらの組み合わせを含有する化合物をさらに含んでもよい。Ｍｇ含有化合物及びＦｅ含有化合物を含むスラリーはバインダーをさらに含んでもよく、スラリー中の原料の総量に対するバインダーの量は０．１～５重量％である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

本発明のMg系フェライト材料は磁性材料として各種の用途、例えば磁性流体、磁気記録媒体、電波吸収体、磁心材料等に使用することができ、特に電子写真現像剤で使用することができる。

【００１８】

本発明のMg系フェライト材料は、式（１）

$X_aMg_bFe_cCa_dO_e$ （１）

（XはLi, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, またはそれらの組み合わせであり；
a, b, c, 及びdは
0.001 ≦ R(X) ≦ 0.15,（ただしR(X)は以下の式：
R(X)= a×(Aw(X) + (n/2)×Aw(O)) / (a×(Aw(X) + (n/2)×Aw(O)) + b×Fw(MgO) + (c/2)×Fw(Fe_2O_3) + d×Fw(CaO))
で表され、；Aw(X)及びAw(O)はそれぞれX及びOの原子量を表し；nはXの酸化数を表し；Fw(A)はAの式量を表す）
0.01 ≦ b/(b+c/2) ≦ 0.85, 及び
0 ≦ R(Ca) ≦ 0.15（ただしR(Ca)は以下の式
R(Ca)= d×Fw(CaO) / (a×(Aw(X) + (n/2)×Aw(O)) + b×Fw(MgO) + (c/2)×Fw(Fe_2O_3) + d×Fw(CaO))
で表され; Fw(A)はR(X)について記載の通りである）
を充たし、
eはX, Mg, Fe, 及びCaの酸化数により定まる数である）
の組成を有する。

【００１９】
ここで、Mgフェライト材料とは正スピネル構造又は逆スピネル構造のMg含有フェライトを含む材料を指し、単一相であっても複数の相を含んでもよく、スピネル構造以外の結晶構造を有する相やアモルファス相を含んでもよい。例えば、Feを含有するスピネル以外の相、例えばガーネット相やマグネトプランバイト相を含んでもよく、Feを含有しない相、例えばMgOや$Ca_2Fe_2O_5$を含んでもよい。Mgフェライト材料の組成とは、Mgフェライト材料中の特定の相の組成ではなく、Mgフェライト材料全体の平均組成を指す。
【００２０】
Xは、Li，Na，K，Rb，及びCsといった１族元素、Sr及びBaといった２族元素、Yといった３族元素、Ti，Zr，及びHfといった４族元素、V，Nb，及びTaといった５族元素、Al及びGaといった１３族元素、Si及びGeといった１４族元素、P，Sb及びBiといった１５族元素、またはこれらの組み合わせである。好ましくは、XはLi，Na，K，Sr，Y，La，Ti，Zr，V，Al，Si，P，Bi，またはそれらの組み合わせであり、更に好ましくは、Li，Na，Sr，又はそれらの組み合わせである。
【００２１】
所望のキャリア特性が得られればa，b，c，及びdに特に制限はないが、a，b，c，及びdの関数であるR(X)が0.001以上である場合には、元素Xの添加による効果の検出が容易である。R(X)の上限に特に制限はないが、好ましくは0.15以下であり、更に好ましくは0.08以下である。R(X)が上記範囲を超えると、磁気ヒステリシスループがブロード化することがあり、絶縁破壊電圧の増加が頭打ちとなる傾向にある。
【００２２】
nは元素Xの酸化数を表す。例えばXがLiまたはNaの場合にはnは1であり、XがSrの場合にはnは2であり、XがY，La，Al,又はBiの場合にはnは3であり、XがTi，Zr又はSiの場合にはnは4であり、XがP又はVの場合にはnは5である。Xとして単独の元素を用いてもよく、２以上の元素を組み合わせて用いてもよい。２以上の元素を組み合わせて用いる場合、nはモル平均で定義される。例えば、XとしてLi及びSrを0.2 : 0.8のモル比で使用する場合、nは以下のようにして求められる。
【００２３】
$n = 0.2 \times 1 + 0.8 \times 2 = 1.8$
b/(b+c/2)は、Mg系フェライト材料中のMg及びFeのモル量をそれぞれMgO及びFe_2O_3のモル量に換算した場合のMgO及びFe_2O_3のモル量の和（b+c/2）に対するMgOのモル量（ｂ）の割合を表す。従って、b/(b+c/2)が大きい組成はMgリッチ組成に対応し、b/(b+c/2)が小さい組成はFeリッチ組成に対応する。本発明においてb/(b+c/2)は0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上であり、0.85以下、好ましくは0.70以下である。b/(b+c/2)が上記範囲未満では、過剰のFe_2O_3の生成によって絶縁破壊電圧が低下する傾向にあり、b/(b+c/2)が上記範囲を超えると、非磁性相（例えばMgO相）が過剰に生成し飽和磁化が低下しやすい。
【００２４】
本発明の１つの態様では、上記の元素XをMg系フェライト材料に添加することにより、飽和磁化を損なうことなく絶縁破壊電圧を向上することができる。Feリッチ組成では、比較的高い飽和磁化が得られるものの絶縁破壊電圧が低いという問題があるため、本発明はFeリッチ組成において有効である。例えば本発明は、b/(b+c/2)が0.01以上であり、0.40以下、好ましくは0.30以下、さらに好ましくは0.20以下の組成において有効である。ただし、望ましい飽和磁化及び絶縁破壊電圧は用途に応じて変化するため、本発明がFeリッチ組成に限定されるものではない。ここで「元素ＸをMg系フェライト材料に添加する」とは、Mg系フェライト材料がXを含む組成を有するようにすることを指し、元素Ｘの添加方法、添加の際のＸの原料、及びMg系フェライト材料中でのＸの状態を限定するものではない。
【００２５】
本発明の別の態様では、上記元素Xの添加により飽和磁化を向上することができる。か

かる効果は、例えば、後述のCaを含有するMgフェライト材料で観測される。
以上の通り、本発明のMg系フェライト材料では絶縁破壊電圧及び／又は飽和磁化が向上する結果、階調性に優れた高品質の画像を得ることができる。

【００２６】

これらの効果が得られる理由は明らかではないが、XがMg及び／又はFeサイトを置換することにより結晶の構造安定性や導電性に影響を及ぼしたり、超交換相互作用を介して磁気構造を変化させたり、固溶せずに粒界を修飾したり、他の相を形成させたり、磁区構造を変化させたりすることに起因するとも考えられる。

【００２７】

本発明のMg系フェライト材料は、Caをさらに含有してもよい。Mg系フェライト材料がCaを含有する場合、絶縁破壊電圧が大きく低下することなく飽和磁化が増加しうる。一般に、Mgリッチ組成、例えばb/(b+c/2)が0.30以上である組成ではMg量の増加に伴い飽和磁化の低下という問題が生じるため、Caの添加はMgリッチ組成において有効である。

【００２８】

Caの添加量に特に制限はないが、R(Ca)が0.001以上では、その効果を容易に検出できる。Caを過剰に添加すると不純物相（例えば$Ca_2Fe_2O_5$）が生成してかえって飽和磁化が低下するため、R(Ca)は0.15以下、好ましくは0.10以下、好ましくは0.08以下である。

【００２９】

本発明のMg系フェライト材料は、Li，Na，K，Sr，Y，La，Ti，Zr，V，Al，Si，P，Bi，及びCa以外の一種以上の元素を含んでもよい。これらの元素はMg及びFeのサイトを置換してもよく、別の相を形成してもよい。ただし、環境規制の対応という観点からは、含有される重金属のモル数の和がMg及びCaのモル数の和を超えないことが好ましい。

【００３０】

本発明のMg系フェライト材料は、飽和磁化が25 emu/g以上、好ましくは30 emu/g以上、さらに好ましくは40emu/g以上であり、100 emu/g以下、好ましくは90 emu/g以下、さらに好ましくは80 emu/g以下、よりさらに好ましくは70 emu/g以下である。飽和磁化が小さすぎるとキャリア付着がおき、画質が低下する。飽和磁化が大きすぎても、穂が硬くなって画質の低下を招く。

【００３１】

なお、ここで使用する飽和磁化の値は振動試料型磁力計を用いて14kOeで測定される値であり、測定方法は実施例記載の通りである。
本発明のMg系フェライト材料の絶縁破壊電圧は、1.5 kV以上、好ましくは2.5 kV以上である。絶縁破壊電圧が低すぎると、現像の際に感光体上の静電潜像電位のリークが生じ、キャリアの寿命低下も起きることがある。キャリアが高い絶縁破壊電圧を有する場合には、高い画質が長期間保持されるため、絶縁破壊電圧の上限に制限はないが、他の特性を充足するために10.0 kV以下、好ましくは7.5 kV以下、さらに好ましくは5.0 kV以下とすることができる。

【００３２】

なお、ここで使用する絶縁破壊電圧の値は交流電圧を印加して漏れ電流値が110 mA以上となる値であり、測定方法は実施例記載の通りである。
該Mg系フェライト材料の平均粒径は、0.01μm以上、好ましくは0.1μm以上、2μm以上、好ましくは5μm以上、さらに好ましくは10μm以上であり、200μm以下、好ましくは150μm以下である。粒径が小さすぎると感光体に付着しやすくなり、大きすぎると画像が粗くなり画質が低下する。平均粒径は、各種公知の造粒手段、粉砕手段、及び分級手段により制御することができる。

【００３３】

本発明のMg系フェライトキャリアは、安定したキャリア特性を保持しうる。その理由は必ずしも明かではないが、(i) キャリアをコーティングした場合、該コーティングが撹拌により剥離され難いため、コーティングが安定して保持される；(ii) 撹拌における帯電量の変化が小さい；という理由も挙げられる。

【００３４】
以下、本発明のMg系フェライト材料及びMg系フェライトキャリアの製造方法について述べる。本発明のMg系フェライト材料は、ｉ）原料を混合する工程とｉｉ）最高到達温度が８００～１５００℃である粒子成長工程とｉｉｉ）最高到達温度が３００～１０００℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む製造方法により製造できる。
【００３５】
混合工程ｉ）に用いる原料は、Mg、Fe、Ca、及び上記の元素Xを含有する化合物であり、例えばこれらの酸化物、炭酸塩、水酸化物、オキシ水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、酢酸塩、乳酸塩、塩化物といった各種の化合物が挙げられる。具体的には、Mg原料としてはMgO、$MgCO_3$、$Mg(OH)_2$、及び$MgCl_2$が挙げられる；Fe原料としてはFeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4、及び$Fe(OH)x$（xは２以上３以下の数を表す）が挙げられる；Li原料としてはLi_2O、Li_2CO_3、LiOHが挙げられる；Na原料としてはNa_2O、Na_2CO_3、及びNaOHが挙げられる；K原料としてはK_2O、K_2CO_3、及びKOHが挙げられる；Sr原料としてはSrO及び$SrCO_3$が挙げられる；Y原料としてはY_2O_3が挙げられる；La原料としてはLa_2O_3が挙げられる；Ti原料としてはアナターゼ及びルチルを含むTiO_2が挙げられる；Zr原料としては$Zr(OH)_4$及びZrO_2が挙げられる；V原料としては各種のバナジウム酸化物が挙げられる；Al原料としてはα－アルミナ、β－アルミナ、γ－アルミナを含む各種のアルミナが挙げられる；Siとしては各種のシリカが挙げられる；P原料としてはP_2O_5が挙げられる；Bi原料としてはBi_2O_3が挙げられる；Ca原料としてはCaO、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$、及び$CaCl_2$が挙げられる。焼成過程での発生ガス処理を考慮すると、酸化物、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、及びオキシ水酸化物を使用することが好ましい。各々の元素について一つの化合物を使用してもよく、複数の化合物の混合物を原料としてもよい。また、共沈法などにより予め所定比で混合した原料を用いてもよい。
【００３６】
上記の原料を秤量し、所定の組成になるように配合する。配合方法に特に制限はなく、各種の湿式混合及び乾式混合を用いることができるが、水による湿式混合を行うこともできる。例えば、湿式ボールミル、アトライター、ダイノーミルなどで原料を粉砕混合し、スラリー化する。スラリーには、バインダーを所定量加えてもよい。バインダーとしては各種の高分子、例えばポリビニルアルコール、ＣＭＣ、アクリル系増粘剤を用いることができる。ポリビニルアルコールを使用する場合には、上記の様にスラリー中に配合した原料の総和に対して0.1～5重量%であることが好ましい。必要に応じて分散剤、消泡剤等を適量添加することができる。焼結助剤をスラリーに添加してもよく、焼成前に固相混合してもよく、焼成または熱処理中に気相で供給してもよい。焼結助剤は後述する熱処理後に残存してもよい。
【００３７】
このようにして得られたスラリーを、スプレードライヤーにて造粒乾燥し、球状ペレットにする。球状ペレットの形状は所望のフェライト材料の形状に応じて調整されるが、例えば、平均粒径を0.01～200μmとすることができる。
【００３８】
原料全てをスラリー化してもよく、原料の一部、例えばMg含有化合物及びFe含有化合物をスラリー化して造粒乾燥し、残りの原料を固相で混合してもよい。
本発明の製造方法は、混合工程ｉ）に続き、不活性ガス雰囲気下で焼成して粒子を成長させる粒子成長工程ｉｉ）と、酸素含有雰囲気下で熱処理を行って金属の酸化数、結晶構造、占有率、磁気構造等を制御するコンディショニング工程ｉｉｉ）との少なくとも２つの加熱工程を含む。そして加熱工程の条件、例えば酸素濃度、焼成温度、焼成時間、熱処理温度及び熱処理時間を調整することにより、絶縁破壊電圧や飽和磁化といった磁性キャリアに求められる特性を制御することが可能である。例えば、工程ｉｉｉ）を工程ｉｉ）より高い酸素濃度雰囲気で行い、工程ｉｉ）の最高到達温度を工程ｉｉｉ）より高くすることができる。なお、上記の工程ｉｉ）の前に仮焼を行ってもよい。工程ｉｉ）と工程ｉｉｉ）とは別々の工程としてもよく、連続して行ってもよい。

【００３９】
工程ｉｉ）は、酸素濃度が10 vol.%以下、好ましくは3 vol.%以下、好ましくは1 vol.%以下の不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン等の希ガス、及びそれらの混合物） 雰囲気中で行うことができる。この不活性ガス雰囲気中には、還元ガスを更に添加してもよい。酸素濃度の下限に特に制限はなく、実質的に酸素を含まない状態でもよい。ここで、実質的に酸素を含まない状態とは、酸素濃度が0.001 vol．%未満である状態をいう。ただし、酸素濃度が0.001 vol．%以上の雰囲気は安価に作成できるという点で有利である。
【００４０】
その後行われる工程ｉｉｉ）は酸素含有雰囲気中で行われる。酸素濃度の下限に制限はないが、0.05 vol.%以上が好ましく、70 vol．%以下、好ましくは50 vol．%以下、更に好ましくは25 vol．%以下である。酸素濃度が上記範囲を超えると、安全面で問題が生じる。酸素以外の気相成分は不活性ガスとすることが好ましい。
【００４１】
工程ｉｉ）の最高到達温度は所望の粒子成長が起きるように選択される。この温度は原料の粉砕及び混合の程度にも依存するが、平均粒径0.01～200μmとするには800～1500℃とすることが好ましい。その後の工程ｉｉｉ）の温度は所望の物性が得られるよう選択され、例えば200～1500℃、好ましくは300～1000℃とされる。工程ｉｉ）で、バインダー量が多くなるとバインダーの還元剤としての作用が無視できなくなるため、バインダーの種類に応じてその添加量を適宜調整する必要がある。
【００４２】
得られたMg系フェライトを解砕機で解砕し、解砕粉を分級して各種用途のフェライト材料として所望の粒径及び粒度分布とし、使用に供する。分級には、篩い分けといった各種公知の手段を用いることができる。近年、磁気記録媒体、電波吸収体、磁心材料、電子写真現像剤の磁性成分といった磁性材料には、0.01～150μmといった幅広い平均粒径が求められている。例えば２成分現像剤のキャリアには10～150μmの平均粒径が求められており、磁性トナーには0.01～10μmの平均粒径が求められている。平均粒径がこれらの範囲となるよう、造粒及び／又は分級の条件を調整することもできる。
【００４３】
このようにして得られた本発明のMg系フェライト材料について、適宜表面処理を行うことができる。例えば、Mg系フェライト材料をコア材とし、その表面を樹脂で被覆することもできる。使用される被覆樹脂としては、被覆フェライト材料が所望の物性を充たせば特に制限はなく、例えばシリコーン系樹脂（シリコーン樹脂およびその誘導体を含む）、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエーテル系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は複合的に使用することができ、共重合体を使用することも可能である。複合的な使用には、混合コーティング及び重層コーティングが挙げられる。また、必要に応じて樹脂中に他の成分、例えば帯電制御剤、抵抗制御剤、密着性向上剤等を添加してもよい。
【００４４】
上記の樹脂の被覆方法についても特に制限はなく、従来公知の方法は何れも使用することができ、適宜選択すればよい。例えば、流動層によるスプレー法や浸漬法が挙げられる。通常は、上記の樹脂をメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、クロロホルム、アルコール等の有機溶剤又はこれらの混合溶剤に希釈または分散させて樹脂溶液を調製し、又はエマルジョンにして使用する。そして当該樹脂溶液又はエマルジョンに本発明のフェライトコア材を浸漬させるか、または予めこのフェライトコア材を流動化させた状態で上記樹脂溶液をスプレーすることにより、樹脂層を形成する。流動状態でスプレーすることにより、均一な被膜を得ることができる。
【００４５】
被覆樹脂の量は、フェライト材料の0.05～10.0重量%が好ましい。樹脂量が0.05重量%未満ではフェライト粒子表面が充分に被覆されないことがあり、10.0重量%以上ではフェラ

イト粒子間で凝集が生じてしまうことがある。

【００４６】

被膜形成後に溶剤除去及び樹脂の焼き付けを行うため、各種の加熱方法を用いることができる。加熱温度は使用した溶剤及び樹脂に依存するが、該樹脂の融点又はガラス転移点以上の温度にすることが望ましい。加熱処理した粒子を冷却した後、必要に応じて再度解砕及び分級が行われる。

【００４７】

被覆工程を粒子成長工程ｉｉ）とコンディショニング工程ｉｉｉ）の間に行い、樹脂の焼き付けと熱処理を同時に行うこともできる。

本発明のMg系フェライトキャリアは、トナーと所定の比率で混合して２成分現像剤として用いることができる。２成分系現像剤の場合、トナー濃度はキャリアに対し2～40重量%であることが好ましい。トナーとしては各種公知のトナーを使用することができ、その製造方法も特に制限されるものではなく、粉砕トナーであっても重合トナーでもよい。

【００４８】

トナーは結着樹脂中に着色剤、帯電制御剤等を分散させたものである。結着樹脂として特に制限はなく、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、スチレンークロロスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。着色剤及び荷電制御剤としては、従来公知の剤を適宜選択することができる。

【００４９】

また、本発明のMg系フェライトはトナー中の材料としても使用することもできる。例えば、磁性トナーの磁性材料として使用することができる。

【実施例】

【００５０】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

［実施例１～２７］

〔Mg系フェライト材料の製造〕

MgO、Fe_2O_3、CaO、及び表１に記載の添加物を原料として用い、Mg系フェライト材料を製造した。まず、これらの原料を表1に示す組成となるよう秤量した。秤量した原料をバインダー（ポリビニルアルコール）、分散剤、及び消泡剤とともに水に加え、湿式ボールミルで4時間粉砕混合し、スラリーを作製した。スラリー濃度は50重量%であった。スラリー中の原料の総量に対する消泡剤の量は0.1重量%であり、分散剤の量は0.15重量％であった。

【００５１】

得られたスラリーをスプレードライヤーにて造粒乾燥し、球状ペレットとした。この球状ペレットを電気炉にて窒素雰囲気中において1200℃で焼成した。窒素雰囲気中の酸素濃度は1000ppm以下となるように調整した。さらに、この焼成物を酸素濃度20 vol．%の窒素雰囲気中において500℃で熱処理した。その後、解砕、分級して平均粒径50μmのMg系フェライトを得た。粒径が75μm以上の粒子は粒子全体の15重量％、45～63μmの粒子は50重量％、40μm以下の粒子は35重量％であった。

【００５２】

表１では、Mg及びFeの量を$MgO:Fe_2O_3$のモル比で表記し、Caの量を（$MgO+Fe_2O_3$+CaO+X酸化物）の重量の和に対するCaOの重量％で表記し、Xの量を（$MgO+Fe_2O_3$+CaO+X酸化物）の重量の和に対するX酸化物の重量％で「添加物」の欄の下段に表記した。表中、「MgO」の欄の値は（ｂ／（ｂ＋ｃ/2））×100に該当し、「Fe_2O_3」の欄の値は（（c/2）／（ｂ＋ｃ/2））×100に該当し、「CaO」の欄の値はR(Ca)×100に該当し、「添加物」欄の下段の値はR(X)×100に該当する。

【００５３】

得られたMg系フェライトの飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗を表1に示す。

【００５４】

【表１】

表1

試料	組成			飽和磁化	絶縁破壊電圧	電気抵抗
	MgO : Fe_2O_3 (モル比)	CaO (重量%)	上段 添加物 下段 重量%	emu/g	kV	Ω
実施例1	20 : 80	1	Li_2O 0.5	59.4	3.4	2.2×10^{10}
実施例2	20 : 80	1	Li_2O 1.0	57.2	3.8	2.0×10^{10}
実施例3	20 : 80	1	Li_2O 2.0	52.3	4.0	2.0×10^{9}
実施例4	10 : 90	1	Li_2O 1.0	66.7	3.1	7.2×10^{8}
実施例5	20 : 80	1	Na_2O 0.5	61.2	3.2	3.2×10^{9}
実施例6	20 : 80	1	Na_2O 1.0	62.0	3.8	2.0×10^{9}
実施例7	20 : 80	1	Na_2O 2.0	58.0	4.0	3.3×10^{7}
実施例8	20 : 80	1	Na_2O 5.0	54.8	4.2	1.5×10^{7}
実施例9	20 : 80	1	Na_2O 8.0	47.8	3.8	1.5×10^{7}
実施例10	20 : 80	8	Na_2O 1.0	44.5	4.3	1.0×10^{8}
実施例11	20 : 80	15	Na_2O 1.0	33.1	4.0	1.0×10^{8}
実施例12	15 : 85	1	Na_2O 1.0	64.5	4.0	4.6×10^{7}
実施例13	10 : 90	1	Na_2O 1.0	70.1	3.3	7.2×10^{7}
実施例14	20 : 80	1	SrO 0.5	64.4	2.6	3.5×10^{10}
実施例15	20 : 80	1	SrO 1.0	64.3	3.1	2.0×10^{10}
実施例16	20 : 80	1	SrO 2.0	62.1	3.5	5.1×10^{10}
実施例17	10 : 90	1	SrO 1.0	71.1	2.5	4.8×10^{8}
実施例18	20 : 80	1	Al_2O_3 1.0	61.4	1.8	2.0×10^{10}
実施例19	20 : 80	1	SiO_2 1.0	54.7	2.9	1.8×10^{9}
実施例20	20 : 80	1	P_2O_5 1.0	53.5	2.3	3.5×10^{9}
実施例21	20 : 80	1	K_2O 1.0	53.8	3.7	4.3×10^{7}
実施例22	20 : 80	1	TiO_2 1.0	54.9	3.0	2.1×10^{9}
実施例23	20 : 80	1	V_2O_5 1.0	55.7	2.2	5.2×10^{8}
実施例24	20 : 80	1	Y_2O_3 1.0	51.7	2.2	4.3×10^{9}
実施例25	20 : 80	1	ZrO_2 1.0	55.5	2.4	4.2×10^{9}
実施例26	20 : 80	1	Bi_2O_3 1.0	62.7	1.8	3.5×10^{10}
実施例27	20 : 80	1	La_2O_3 1.0	55.4	1.5	1.1×10^{10}

【００５５】

飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗の測定条件は以下の通りである。
＜飽和磁化の測定＞
飽和磁化測定には振動試料型磁力計（VSMP-1S,東英工業製）を用い、試料を測定用カプセル(0.0565cc)に充填して磁場14k0eで測定した。
＜絶縁破壊電圧の測定＞
絶縁破壊電圧測定は、N極およびS極を対向させ磁極間間隔8mmとした測定器でおこなった（磁極:表面磁束密度1500G、対向磁極面積10×30mm）。測定器の概要を図1に示す。この磁極間に非磁性の平行平板電極（電極面積10×40mm、電極間隔4mm)を配置し、該電極間に試料を200mg入れ、磁力により電極間に試料を保持した。耐電圧試験器（TOS5051、菊水電子工業製）を用いて交流電圧を印加し、漏れ電流値が110mA以上となる印加電圧値を絶縁破壊電圧とした。
＜電気抵抗＞
電気抵抗測定には上記の絶縁破壊電圧測定と同様の電極に試料を保持し、絶縁抵抗測定器（TR-8601、武田理研製）を用いて直流電圧100Vを印加して測定した。
［比較例１～５］　MgO、Fe_2O_3、及びCaOを表２記載の組成となるよう秤量分取し、実施例１～２７と同様の方法によりMg系フェライトを製造した。
［比較例６］　MgO、Fe_2O_3、及びCaOに加えてB_2O_3も原料として用いた点を除き、比較例１～５と同様の方法によりMg系フェライトを製造した。
【００５６】
比較例１～６における飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗の値を表２に示す。
【００５７】
【表２】

表2

試料	組成			飽和磁化	絶縁破壊電圧	電気抵抗
	MgO : Fe_2O_3（モル比）	CaO（重量%）	上段 添加物 下段 重量%	emu/g	kV	Ω
比較例1	20 : 80	1	—	63.2	1.3	1.4×10^{11}
比較例2	20 : 80	8	—	39.0	4.0	5.2×10^{8}
比較例3	20 : 80	15	—	28.1	4.0	4.5×10^{8}
比較例4	15 : 85	1	—	70.0	1.2	1.7×10^{10}
比較例5	10 : 90	1	—	73.8	1.1	2.2×10^{9}
比較例6	20 : 80	1	B_2O_3 1.0	62.6	0.8	2.8×10^{9}

【００５８】
表１及び２に示す通り、Li，Na，K，Sr，Y，La，Ti，Zr，V，Al，Si，P，又はBiを含有する本発明のMg系フェライトでは絶縁破壊電圧が改善され、飽和磁化は適切な範囲内に維持されることがわかる。また、R(Ca)が0.08を超える場合、例えばR(Ca)=0.15（実施例１１及び比較例３）の場合には、絶縁破壊電圧を低下させることなく飽和磁化を向上させることができる。
[実施例２８]
〔Ｍｇ系フェライト材料の製造〕
ＭｇＯ、Fe_2O_3、ＣａＯ、及び表３に記載の添加物を原料として用い、Ｍｇ系フェラ

イト材料を製造した。まず、これらの原料を表３に示す組成となるよう秤量した。秤量した原料をバインダー(ポリビニルアルコール)、分散剤、及び消泡剤とともに水に加え、湿式ボールミルで4時間粉砕混合し、スラリーを作製した。スラリー濃度は50重量%であった。スラリー中の原料の総量に対する消泡剤の量は0.1重量%であり、分散剤の量は0.15重量%であった。

【００５９】

得られたスラリーをスプレードライヤにて造粒乾燥し、球状ペレットとした。この球状ペレットを電気炉にて窒素雰囲気中において1300℃で焼成した。窒素雰囲気中の酸素濃度は1000ppm以下となるように調整した。さらに、この焼成物を酸素濃度20vol.%の窒素雰囲気中において450℃で熱処理した。その後、解砕、分級して平均粒径50μmのＭｇ系フェライトを得た。得られたＭｇ系フェライトの飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗を表3に示す。

〔コーティングキャリアの製造〕

得られたＭｇ系フェライト材料をコア材としてシリコーン樹脂で被覆し、コーティングキャリアを製造した。被覆処理は、Ｍｇ系フェライトにトルエンで希釈したシリコーン樹脂溶液をスプレーコーティングし、続いて200℃で熱処理することにより行った。なお、被覆樹脂量はコア材の1.0重量%とした。

〔コーティング残存率評価〕

コーティングキャリアを市販の2成分系現像用トナー(負荷電性トナー)と混合し、現像剤とした。該現像剤中のトナー濃度は、６重量％であった。混合は市販の複写機の現像槽を用いて行い、該現像剤を回転数400rpmで4時間(常温・常湿環境2時間+高温・高湿環境2時間)撹拌した。常温・常湿環境は温度23℃、湿度55%であり、高温・高湿環境は温度35℃、湿度85%である。撹拌過程でコーティングが残存した割合（コーティング残存率）は、撹拌前と撹拌後のコーティングキャリアについて蛍光Ｘ線分析を行い、ＳｉとＦｅのＸ線強度から以下の式により算出した。使用した装置は、理学電機製のZSX-100eであった。

【００６０】

$$\text{コーティング残存率} = (Si_f/Fe_f)/(Si_i/Fe_i) \times 100$$

（Si_f：撹拌後のSiのＸ線強度；Fe_f：撹拌後のFeのＸ線強度；Si_i：撹拌前のSiのＸ線強度；Fe_i：撹拌前のFeのＸ線強度）

結果を表３に示す。

【００６１】

【表３】

表3

試料	組成			飽和磁化	絶縁破壊電圧	電気抵抗	コーティング残存率
	MgO：Fe_2O_3（モル比）	CaO（重量%）	上段 添加物 下段 重量%	emu/g	kV	Ω	%
実施例28	20 : 80	1	Na_2O 1.0	56.0	2.5	2.1×10^8	100
比較例7	14 : 86	-	—	71.0	0.1	1.1×10^9	88
比較例8	35 : 65	-	—	54.0	0.1	2.3×10^9	91

【００６２】

[比較例７及び８]

酸素濃度20vol.%の窒素雰囲気中における450℃での熱処理を省略した点を除き、実施例２８と同様にしてＭｇ系フェライト材料及びＭｇ系フェライトキャリアを製造した。原料の組成は表３に示す通りである。飽和磁化、絶縁破壊電圧、電気抵抗、及びコーティング

残存率の測定も、実施例２８と同様に行った。

【００６３】

表３に示す通り、Ｃａを含有するＭｇ系フェライトキャリアでは現像剤の常温・常湿環境、高温・高湿環境での撹拌におけるコート剥れが少ないことから、キャリア寿命が長く安定したキャリア特性を維持することができる。

[実施例２９]

〔Ｍｇ系フェライト材料の製造〕

ＭｇＯ、Fe_2O_3、ＣａＯ、及び表４に記載の添加物を原料として用い、Ｍｇ系フェライト材料を製造した。まず、これらの原料を表４に示す組成となるよう秤量した。秤量した原料をバインダー(ポリビニルアルコール)、分散剤、及び消泡剤とともに水に加え、湿式ボールミルで4時間粉砕混合し、スラリーを作製した。スラリー濃度は50重量%であった。スラリー中の原料の総量に対する消泡剤の量は0.1重量%であり、分散剤の量は0.15重量%であった。得られたスラリーをスプレードライヤにて造粒乾燥し、球状ペレットとした。この球状ペレットを電気炉にて窒素雰囲気中において1300℃で焼成した。窒素雰囲気中の酸素濃度は1000ppm以下となるように調整した。さらに、この焼成物を酸素濃度20vo1.%の窒素雰囲気中において450℃で熱処理した。その後、解砕、分級して平均粒径35μｍのＭｇ系フェライトを得た。得られたＭｇ系フェライトの飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗を表４に示す。

〔コーティングキャリアの製造〕

得られたＭｇ型フェライト材料をコア材としてシリコーン樹脂で被覆し、コーティングキャリアを製造した。被覆処理は、Ｍｇ系フェライトにトルエンで希釈したシリコーン樹脂溶液をスプレーコーティングし、続いて２００℃で熱処理することにより行った。被覆樹脂量は、コア材の１．０重量％とした。

〔帯電量変化率測定〕

１００ｃｃのガラスビンにコーティングキャリア４７．５ｇと市販の２成分系現像用トナー（負荷電性トナー）２．５ｇとを入れ、常温常湿下にてボールミル（１１０ｒｐｍ）で撹拌し、現像剤とした。該現像材剤中のトナー濃度は５重量％であった。コーティングキャリア及びトナーの撹拌を開始してから３０秒後と２時間後に、帯電量を測定した。帯電量の変化は、撹拌から３０秒後の帯電量（Ａ）と撹拌から２時間後の帯電量（Ｂ）の測定値に基づき、帯電量変化率として以下の式で評価した。

【００６４】

帯電量変化率＝（Ｂ－Ａ）／Ａ　×　１００　（％）

結果を表４に示す。

【００６５】

【表４】

表4

試料	組成			飽和磁化	絶縁破壊電圧	電気抵抗	帯電量変化率
	MgO : Fe_2O_3 (モル比)	CaO (重量%)	上段 添加物 下段 重量%	emu/g	kV	Ω	%
実施例29	20 : 80	1	Na_2O 1.0	56.0	3.7	9.2×10^7	23.1
比較例9	14 : 86	-	—	71.0	0.2	8.5×10^7	53.0

【００６６】

[比較例９]

酸素濃度20vo1.%の窒素雰囲気中における450℃での熱処理を省略した点を除き、実施例２９と同様にしてＭｇ系フェライト材料及びＭｇ系フェライトキャリアを製造した。原料

の組成は表４に示す通りである。飽和磁化、絶縁破壊電圧、電気抵抗、及び帯電量変化率の測定も、実施例２８と同様に行った。

【００６７】

表４からわかる通り、Ｃａを含有するＭｇ系フェライトキャリアでは、現像剤の撹拌における帯電量の変化が小さいため、安定したキャリア特性が得られるという利点がある。

以上の実施例では、Caを含有するMg系フェライト材料についてLi，Na，Sr，B，Al，Si，P，K，Ti，V，Y，Zr，Bi，又はLaの添加による効果を示すが、かかる効果はCaを含有するMg系フェライト材料に限定されるものではない。

【産業上の利用可能性】

【００６８】

本発明のMg系フェライト材料では、従来のMg-Fe-O系フェライトの課題であった低い絶縁破壊電圧が改善される。その結果、該Mg系フェライト材料は、電子写真現像用キャリアとして求められる絶縁破壊電圧及び飽和磁化の特性を充足する。本発明の電子写真現像用Mg系フェライトキャリアにより、近年の環境規制に対応できるだけでなく高画質化を図ることができ、現像剤の幅広い設計が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００６９】

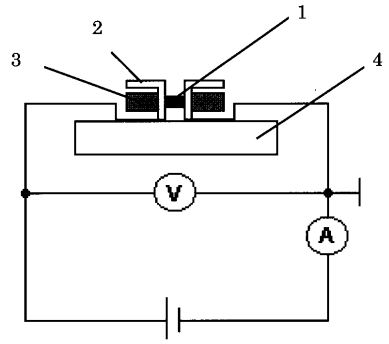
【図１】図１は、絶縁破壊電圧測定器の回路図面である。

【符号の説明】

【００７０】

1:試料
2:真鍮
3磁極
4:テフロン（登録商標）支持台

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　飯沼　秀彦
群馬県渋川市金井４２５番地　関東電化工業株式会社記録材料研究所内
(72)発明者　林　政友
群馬県渋川市金井４２５番地　関東電化工業株式会社記録材料研究所内
(72)発明者　松浦　夏輝
群馬県渋川市金井４２５番地　関東電化工業株式会社記録材料研究所内
(72)発明者　小熊　幸成
群馬県渋川市金井４２５番地　関東電化工業株式会社記録材料研究所内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　特開２００３－０３４５３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３３９１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０６９１３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１１８９７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０２９７７３１２（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０２５７６４５６（ＵＳ，Ａ）
特公昭４９－０２６３９６（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５９－０４８７７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１９４３３９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２５５２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４０４１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０８５２１７（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５２４６２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ４９／００
Ｇ０３Ｇ９／１０７
Ｇ０３Ｇ９／１１３
Ｈ０１Ｆ１／１１
Ｈ０１Ｆ１／１１３