

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5360701号  
(P5360701)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/107</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/10	321
<b>G03G</b>	<b>9/10</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/10	
<b>G03G</b>	<b>9/113</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/10	351
			G03G	9/10	352

請求項の数 15 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-204427 (P2008-204427)	(73) 特許権者	000231970
(22) 出願日	平成20年8月7日(2008.8.7)		パウダーテック株式会社
(65) 公開番号	特開2010-39368 (P2010-39368A)		千葉県柏市十余二217番地
(43) 公開日	平成22年2月18日(2010.2.18)	(74) 代理人	100124327
審査請求日	平成23年7月7日(2011.7.7)		弁理士 吉村 勝博
		(72) 発明者	安賀 康二
			千葉県柏市十余二217番地 パウダーテック株式会社内
		(72) 発明者	小島 隆志
			千葉県柏市十余二217番地 パウダーテック株式会社内
		(72) 発明者	岩田 享
			千葉県柏市十余二217番地 パウダーテック株式会社内

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、キャリア及びこれらの製造方法、並びに該キャリアを用いた電子写真現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Mgを2～8.5重量%、Tiを0.1～1.25重量%、Srを0.37～2.5重量%及びFeを60～70重量%含有し、BET比表面積が0.075～0.11m<sup>2</sup>/gであ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】

Mgフェライトを構成するスピネル構造以外に少なくともFe及びTiを含有する酸化物の結晶構造を含有する請求項1に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項3】

Mnの含有量が1重量%以下である請求項1又は2に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

10

【請求項4】

3K・1000/4・A/mの磁場をかけたときの磁化が45～75Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化が2～10Am<sup>2</sup>/kg及び保磁力が10～80 3K・1000/4・A/mである請求項1～3のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項5】

レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される平均粒径が15～120μmである請求項1～4のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項6】

形状係数SF-2(真円度)が100～120である請求項1～5のいずれかに記載の電

20

子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項 7】

印加電圧 50 V における体積抵抗が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$  ・ cm である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項 8】

表面酸化処理され、酸化処理被膜が形成されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

【請求項 9】

印加電圧 50 V における体積抵抗が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$  ・ cm、かつ印加電圧 1000 V における体積抵抗が  $6 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$  ・ cm である請求項 8 に記載の電子写真現像剤用キャリア芯材。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のキャリア芯材の表面が樹脂で被覆されている電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 11】

上記樹脂がアクリル樹脂、シリコン樹脂又は変性シリコン樹脂である請求項 10 に記載の電子写真現像剤用キャリア。

【請求項 12】

Fe、Ti、Mg 及び Sr の各化合物を粉碎、混合、仮焼した後、造粒し、得られた造粒物を 1 次焼成、本焼成し、さらに解砕、分級、表面酸化処理する電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法において、上記本焼成が、酸素濃度が 5 体積 % 以下で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法。

20

【請求項 13】

請求項 12 に記載の製造方法で得られたキャリア芯材の表面を樹脂で被覆することを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造方法。

【請求項 14】

請求項 10 又は 11 に記載のキャリアとトナーからなる電子写真現像剤。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の製造方法により得られたキャリアとトナーからなる電子写真現像剤

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、プリンター等に用いられる二成分系電子写真現像剤に使用される電子写真現像剤用キャリア芯材、キャリア及びこれらの製造方法、並びに該キャリアを用いた電子写真現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真現像方法は、現像剤中のトナー粒子を感光体上に形成された静電潜像に付着させて現像する方法であり、この方法で使用される現像剤は、トナー粒子とキャリア粒子からなる二成分系現像剤及びトナー粒子のみを用いる一成分系現像剤に分けられる。

40

【0003】

こうした現像剤のうち、トナー粒子とキャリア粒子からなる二成分系現像剤を用いた現像方法としては、古くはカスケード法等が採用されていたが、現在では、マグネットロールを用いる磁気ブラシ法が主流である。

【0004】

二成分系現像剤において、キャリア粒子は、現像剤が充填されている現像ボックス内において、トナー粒子と共に攪拌されることによって、トナー粒子に所望の電荷を付与し、さらにこのように電荷を帯びたトナー粒子を感光体の表面に搬送して感光体上にトナー像を形成するための担体物質である。マグネットを保持する現像ロール上に残ったキャリア

50

粒子は、この現像ロールから再び現像ボックス内に戻り、新たなトナー粒子と混合・攪拌され、一定期間繰り返して使用される。

【 0 0 0 5 】

二成分系現像剤は、一成分系現像剤とは異なり、キャリア粒子はトナー粒子と混合・攪拌され、トナー粒子を帯電させ、さらに搬送する機能を有しており、現像剤を設計する際の制御性が良い。従って、二成分系現像剤は高画質が要求されるフルカラー現像装置及び画像維持の信頼性、耐久性が要求される高速印刷を行う装置等に適している。

【 0 0 0 6 】

このようにして用いられる二成分系現像剤においては、画像濃度、カブリ、白斑、階調性、解像力等の画像特性が、初期の段階から所定の値を示し、しかもこれらの特性が耐印刷期間中に変動せず、安定に維持されることが必要である。これらの特性を安定に維持するためには、二成分系現像剤中に含有されるキャリア粒子の特性が安定していることが必要になる。

10

【 0 0 0 7 】

二成分系現像剤を形成するキャリア粒子として、従来は、表面を酸化被膜で覆った鉄粉あるいは表面を樹脂で被覆した鉄粉等の鉄粉キャリアが使用されていた。このような鉄粉キャリアは、磁化が高く、導電性も高いことから、ベタ部の再現性のよい画像が得られやすいという利点がある。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、このような鉄粉キャリアは真比重が約 7 . 8 と重く、また磁化が高すぎることから、現像ボックス中におけるトナー粒子との攪拌・混合により、鉄粉キャリア表面へのトナー構成成分の融着、いわゆるトナースペントが発生しやすくなる。このようなトナースペントの発生により有効なキャリア表面積が減少し、トナー粒子との摩擦帯電能力が低下しやすくなる。

20

【 0 0 0 9 】

また、樹脂被覆鉄粉キャリアでは、耐久時のストレスにより表面の樹脂が剥離し、高導電性で絶縁破壊電圧が低い芯材（鉄粉）が露出することにより、電荷のリークが生ずることがある。このような電荷のリークにより、感光体上に形成された静電潜像が破壊され、ベタ部にハケスジ等が発生し、均一な画像が得られにくい。これらの理由から、酸化被膜鉄粉及び樹脂被覆鉄粉等の鉄粉キャリアは、現在では使用されなくなっている。

30

【 0 0 1 0 】

近年は、鉄粉キャリアに代わって真比重約 5 . 0 程度と軽く、また磁化も低いフェライトをキャリアとして用いたり、さらに表面に樹脂を被覆した樹脂コートフェライトキャリアが多く使用されており、現像剤寿命は飛躍的に伸びてきた。

【 0 0 1 1 】

このようなフェライトキャリアの製造方法としては、フェライトキャリア原料を所定量混合した後、仮焼、粉碎し、造粒後に焼成を行うのが一般的であり、条件によっては仮焼を省略できる場合もある。

【 0 0 1 2 】

ところで、最近、環境規制が厳しくなり、Ni、Cu、Zn等の金属の使用は避けられるようになってきており、環境規制に適應した金属の使用が求められており、キャリア芯材として用いられるフェライト組成はCu - Znフェライト、Ni - ZnフェライトからMnを用いたMnフェライト、Mn - Mg - Srフェライト等に移行している。

40

【 0 0 1 3 】

特許文献 1（特開 2 0 0 6 - 3 3 7 8 2 8 号公報）には、表面が溝又は筋で 1 0 μ m 四方あたり 2 ~ 5 0 の領域に分割されており、マンガフェライトを主成分とする電子写真用フェライトキャリア芯材が記載されている。このフェライトキャリア芯材は、組成が均一で、一定の表面性、良好な流動性を有し、かつ高磁化、低抵抗であり、このフェライトキャリア芯材に樹脂を被覆したフェライトキャリアを用いた電子写真用現像剤は、帯電の立ち上がりが速く、経時における安定した帯電量を有するとされている。

50

## 【0014】

この特許文献1では、上記のようなフェライトキャリア芯材を製造するために、FeとMnのモル比(Fe/Mn)が4~16のFeとMnを主成分とする複合酸化物を粉碎、混合後、造粒、焼成し、さらに解砕、分級する製造方法において、焼成を酸素濃度が5体積%以下の雰囲気で行うことが示されている。

## 【0015】

しかし、Mnも各種法規制の対象になりつつあり、上記各種重金属はもとよりMnを使用しない新たなキャリア芯材が求められている。

## 【0016】

Mnを用いたキャリア芯材に代わるものとして、Mgを用いたキャリア芯材が提案されている。例えば、特許文献2(特開2005-162597号公報)には、式 $X_a M g_b F e_c C a_d O_e$ (XはLi、Na、Ti等又はその組み合わせ)で示されるMg系フェライト材料(キャリア芯材)が示され、飽和磁化が30~80emu/g、絶縁破壊電圧が1.5~5.0kVであるとされ、このMg系フェライト材料により、高画質化と環境規制への対応を図ることができるとされている。

10

## 【0017】

また、特許文献3(特表2006-524627号公報)には、式 $M g_a F e_b C a_c O_d$ で示されるMg系フェライト材料(キャリア芯材)が示され、飽和磁化が30~80emu/g、絶縁破壊電圧が1.5~5.0kVであるとされ、環境規制に対応したクリーンな材料で構成され、鮮明で階調性に富みカブリのない高画質像が得られるとされている。

20

## 【0018】

このようにMgを用いたキャリア芯材は提案されているが、一般に磁化と抵抗はトレードオフの関係にあるため、高磁化と中抵抗~高抵抗といった特性を両立することは難しい。そのため、Mnを添加することで磁化と抵抗のトレードオフの関係を緩和し高磁化かつ中抵抗~高抵抗を実現し、現在は電子写真現像剤用キャリア芯材として利用されている。しかしながら、上述したように、各種重金属規制の強化に伴いMnを使用しにくい状況となりつつある。

## 【0019】

また、Mnを意図的に添加しないMg系キャリア芯材において、従来の焼成方法でも高磁化、かつ中抵抗~高抵抗を実現する方法としては、本焼成後、表面酸化することで抵抗を所望のレベルに合わせ込む取り組みがなされてきたが、上記トレードオフの関係を十分解決できているとは言えない。

30

## 【0020】

また、従来よりMg系フェライトはFe過剰で製造することで磁化を高くすることが出来ることが知られている。しかし、抵抗はFe過剰であるため極めて低いものとなっている。また、Fe過剰のMg系フェライトは、本焼成時の酸素濃度が高い場合や表面酸化によって磁化が急激に低くなるという特徴を持っており、この現象はマグネタイト中に含まれる $F e^{2+}$ の酸化によるものと考えられている。

## 【0021】

一方、Fe以外の遷移金属を含有しないMg系フェライトの焼成温度は1250~1350程度ときわめて高温であり、キャリア芯材に求められる表面性はほとんど凹凸のないものしか得られないだけでなく、焼成時にキャリア芯材粒子同士が凝集しやすく球形ではない粒子が多く含まれることとなる。そのため、意図的に重金属を含有せず、高磁化、中抵抗~高抵抗で、かつ適度な凹凸を有する表面性と揃った形状を実現した電子写真現像剤用キャリア芯材は得られていないのが現状である。

40

## 【0022】

【特許文献1】特開2006-337828号公報

【特許文献2】特開2005-162597号公報

【特許文献3】特表2006-524627号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0023】

従って、本発明の目的は、各重金属のみならず、Mnを実質的に用いることなしに、高磁化でありながら中抵抗又は高抵抗といった所望の抵抗が得られ、かつ帯電特性に優れ、しかも適度な凹凸を有する表面性と揃った形状とを兼備する電子写真現像剤用キャリア芯材、キャリア及びこれらの製造方法、並びに該キャリアを用いた長寿命化が達成され、かつ高い帯電量を有し、帯電安定性にも優れた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】

## 【0024】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討した結果、Mg、Ti、Sr及びFeを一定量含有し、かつ望ましくはMgフェライトを構成するスピネル構造以外に少なくともFe及びTiを含有する酸化物の結晶構造を含有し、一定範囲の比表面積を有するキャリア芯材及びこれに樹脂を被覆したキャリアが上記目的を達成し得ることを知見し、本発明に至った。

## 【0025】

すなわち、本発明は、Mgを2～8.5重量%、Tiを0.1～1.25重量%、Srを0.37～2.5重量%及びFeを60～70重量%含有し、BET比表面積が0.075～0.11m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア芯材を提供するものである。

## 【0026】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、Mgフェライトを構成するスピネル構造以外に少なくともFe及びTiを含有する酸化物の結晶構造を含有することが望ましい。

## 【0027】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、Mnの含有量が1重量%以下であることが望ましい。

## 【0028】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、3K・1000/4・A/mの磁場をかけたときの磁化が45～75Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化が2～10Am<sup>2</sup>/kg及び保磁力が10～80 3K・1000/4・A/mであることが望ましい。

## 【0029】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される平均粒径が15～120μmであることが望ましい。

## 【0030】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、形状係数SF-2(真円度)が100～120であることが望ましい。

## 【0031】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、印加電圧50Vにおける体積抵抗が1×10<sup>6</sup>～1×10<sup>10</sup>・cmであることが好ましい。

## 【0032】

本発明の上記電子写真現像剤用キャリア芯材は、表面酸化処理され、酸化処理被膜が形成されていることが望ましく、その際の印加電圧50Vにおける体積抵抗が1×10<sup>6</sup>～1×10<sup>10</sup>・cm、かつ印加電圧1000Vにおける体積抵抗が6×10<sup>6</sup>～1×10<sup>10</sup>・cmであることが好ましい。

## 【0033】

本発明は、上記キャリア芯材の表面が樹脂で被覆されている電子写真現像剤用キャリアを提供するものである。

## 【0034】

本発明の上記電子現像剤用キャリアにおいて、上記樹脂は、アクリル樹脂、シリコーン

10

20

30

40

50

樹脂又は変性シリコン樹脂であることが望ましい。

【0035】

また、本発明は、Fe、Ti、Mg及びSrの各化合物を粉碎、混合、仮焼した後、造粒し、得られた造粒物を1次焼成、本焼成し、さらに解砕、分級、表面酸化処理する電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法において、上記本焼成が、酸素濃度が5体積%以下で行われることを特徴とする上記電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法を提供するものである。

【0036】

本発明は、上記製造方法で得られたキャリア芯材の表面を樹脂で被覆することを特徴とする電子写真現像剤用キャリアの製造方法を提供するものである。

10

【0037】

本発明は、上記キャリア又は上記製造方法により得られたキャリアとトナー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】

【0038】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、各重金属のみならず、Mnを実質的に用いることなしに、高磁化でありながら中抵抗又は高抵抗といった所望の抵抗が得られ、かつ帯電特性に優れ、しかも適度な凹凸を有する表面性と揃った形状とを兼ね備える。そして、上記キャリア芯材に樹脂を被覆して得られるキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤は、長寿命化が達成され、かつ高い帯電量を有し、帯電安定性にも優れる。また、本発明の製造方法によって、上記キャリア芯材及びキャリアが工業的規模をもって安定的に製造できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0040】

<本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材及びキャリア>

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、Mgを2～8.5重量%、好ましくは2.2～8.3重量%、より好ましくは2.4～8.3重量%、Tiを0.1～1.25重量%、好ましくは0.15～1.25重量%、より好ましくは0.18～1.25重量%、Feを60～70重量%、好ましくは60～68.5重量%、より好ましくは60～67重量%含有する。上記組成範囲において、高磁化でありながら中抵抗～高抵抗が得られ、また電子写真現像剤用キャリアとして使用する際も帯電特性も安定しており良好である。

30

【0041】

MgはMgOの電気陰性度がプラス側に偏っているためマイナストナーに対する相性はきわめて良く、MgOを含有するMgフェライトキャリアとフルカラー用のトナーで構成される帯電の立ち上がりが良い現像剤を得ることが出来る。

【0042】

TiO<sub>2</sub>は電気陰性度がややマイナス側に偏っているため本来であればマイナストナーとの相性は良くないが、1.25重量%よりも少ない範囲でFeとTiの化合物(酸化物)としてマイナストナー用キャリア含有することで帯電性に関してはその影響を最小限にすることが出来る。

40

【0043】

Feの含有量が60重量%未満では、Mg及び/又はTiの添加量が相対的に増えることで非磁性成分及び/又は低磁化成分が増加し、所望の磁気特性が得られないことを意味しており、70重量%を超えるとMg及び/又はTiの添加効果は得られず実質的にマグネタイトと同等のキャリア芯材になってしまう。Mgの含有量はMg:Fe<sup>2+</sup>=1:2～1:3付近が最も良い。Mgの含有量が2重量%未満では、キャリア芯材におけるマグネシウムフェライト相の生成量が少なく、マグネタイト相の生成量が相対的に増加するこ

50

とで保磁力が増大し所望の磁気特性が得られなくなる可能性があり、8.5重量%を超えるとキャリア芯材中にマグネシウムフェライト以外に酸化マグネシウムが生成し所望の磁気特性が得られなくなる可能性がある。Tiの含有量が0.15重量%未満では、FeとTiの複合酸化物の生成量が少ないため所望の磁気特性が得られない可能性があり、1.25重量%を超えると、FeとTiの複合酸化物による非磁性相が支配的になるため磁化が低くなりすぎ所望の磁気特性が得られなくなる可能性がある。

【0044】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、BET比表面積が $0.075 \sim 0.11 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。BET比表面積が $0.075 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、芯材表面の凹凸が少ないため樹脂被覆後の樹脂のアンカー効果が得られず、電子写真用キャリアとして寿命が短くなる可能性があり、BET比表面積が $0.11 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると芯材表面の樹脂の凹凸が大きく樹脂がしみ込みやすくなるため電子写真用キャリアとして所望の特性が得られなくなる可能性がある。このBET比表面積は、下記により測定される。

10

【0045】

(BET比表面積)

自動比表面積測定装置「GEMINI 2360」(島津製作所製)を用いて、吸着ガスである $\text{N}_2$ を吸着させて測定したキャリア粒子の $\text{N}_2$ 吸着量から求めることができる。なお、ここでは、この $\text{N}_2$ 吸着量を測定する際に用いられる測定管は、測定前に、減圧状態にて50で2時間の空焼きを行った。さらに、この測定管にキャリア粒子5gを充填し、減圧状態で30の温度で2時間前処理を行った後に、25下で $\text{N}_2$ ガスをそれぞれ吸着させてその吸着量を測定した。それらの吸着量は、吸着等温線を描き、BET式から算出される値である。

20

【0046】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、Mgフェライトを構成するスピネル構造以外に少なくともFe及びTiを含有する酸化物の結晶構造を含有する。Fe過剰のMg系フェライトにTiを添加することで通常フェライトを構成するスピネル結晶構造の化合物以外に比較的磁化の低いFe及びTiを含有する複合酸化物を必要とする磁化の範囲で生成させ、表面酸化処理時にスピネル相よりも優先的にFe及びTiを含有する複合酸化物を酸化させることで磁化を変化させることなく抵抗のみを制御することが可能となる。つまり、Fe及びTiを含有する複合酸化物中に含まれるFeの価数が変化することで抵抗を調整している。結晶構造については、下記によって測定される。

30

【0047】

(結晶構造の測定：X線回折測定)

測定装置としてパナリティカル社製「X'Pert PRO MPD」を用いた。X線源としてCo管球(CoK線)を、光学系として集中光学系及び高速検出器「X'Cellarator」を用いて、測定は $0.02^\circ$ のステップスキャンで行った。測定結果は通常の粉末の結晶構造解析と同様に解析用ソフトウェア「X'Pert HighScore」を用いてデータ処理し、結晶構造の同定を行った。なお、結晶構造を同定を行う際にFe、Oを必須元素としMg、Ti、Srは含有する可能性のある元素とした。また、X線源についてはCu管球でも問題なく測定できるが、Feを多く含んだサンプルの場合には測定対象となるピークと比較してバックグラウンドが大きくなるので、Co管球を用いる方が好ましい。また、光学系は平行法でも同様の結果が得られる可能性があるが、X線強度が低く測定に時間がかかるため集中光学系での測定が好ましい。さらに、ステップスキャンの各点におけるカウント時間はスピネル構造の(311)面のピーク強度が約20000cpsとなるようにし、粒子の特定の優先方向への配向がないようにサンプルセルにキャリア芯材をセットし測定を行った。

40

【0048】

Mgフェライトを構成するスピネル構造として $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ が代表的なものであるが、元素の構成比からもわかるようにFe過剰であるためMgの一部がFeに置換され形式的に $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ 等で

50

表現される結晶構造及びその一部がSrに置換されたものもすべて含まれるものとし、非酸化性雰囲気中で焼成されることにより周期的にスピネル構造に格子欠陥が含まれるものも含むものとする。

【0049】

Fe及びTiを含有する酸化物の結晶構造として $FeTiO_3$ 、 $Fe_2TiO_5$ が代表的なものであるがTiと比べてFeが圧倒的に存在量としては多く、 $Fe_xTiO_y$ 以外に $(FeTiO_3)_x(Fe_2O_3)_y$ 、 $Fe(Fe_xTi_y)O_4$ 、 $(Fe_xTi_{1-x})(Fe_xTi_{1-x})O_4$ 等で表現される結晶構造及びその一部がSrに置換された $Sr_aFe_bTi_cO_d$ 等で表わされる酸化物もすべて含まれるものとし、非酸化性雰囲気中で焼成されることにより周期的に上記結晶構造に格子欠陥が含まれるものも含むものとする。

10

【0050】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、Srを0.37~2.5重量%含有する。Srを添加しない場合、酸素濃度が高い状態で本焼成を行うと $Fe_2O_3$ が生成し磁化が下がることが多いが、Srを添加することで $Fe_2O_3$ ではなくSrフェライトが生成し、酸素濃度がふれても磁化が安定しやすくなる。さらに、1次焼成及び本焼成時にSrがグレイン表面に移動する効果によりさらに抵抗及び芯材の帯電量を上げる効果が期待できる。Srの含有量が2.5重量%を超えると、ハードフェライト化しはじめるため磁気ブラシ上で現像剤の流動性が急激に悪くなる恐れがある。

【0051】

なお、Sr及びFeを含有する酸化物の結晶構造としては上記のように $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ または $SrFe_{12}O_{19}$ として表現されるSrフェライトがあり、本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材に含有されていても良い。

20

【0052】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、Mnの含有量が1重量%以下であることが望ましい。Mnは、意図的に含有させるものではないが、原料由来の不純物としてのMnの微量の含有は問題ない。これらFe、Mg、Ti、Sr及びMnの含有量は、下記によって測定される。

【0053】

(Fe、Mg、Ti、Sr及びMnの含有量)

キャリア芯材0.2gを秤量し、純水60mlに1Nの塩酸20ml及び1Nの硝酸20mlを加えたものを加熱し、キャリア芯材を完全溶解させた水溶液を準備し、ICP分析装置(島津製作所製ICPS-1000IV)を用いてFe、Mg、Ti、Sr及びMnの含有量を測定した。

30

【0054】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、 $3K \cdot 1000/4 \cdot A/m$ の磁場をかけたときの磁化が $45 \sim 75 Am^2/kg$ であることが望ましい。上記 $3K \cdot 1000/4 \cdot A/m$ における磁化が $45 Am^2/g$ 未満であると、飛散物磁化が悪化しキャリア付着による画像欠陥の原因となる可能性があり、 $75 Am^2/g$ を超えると、磁気ブラシ上における現像剤の穂が硬くなりすぎ画質を劣化させる可能性がある。残留磁化は $2 \sim 10 Am^2/kg$ であることが望ましい。上記 $3K \cdot 1000/4 \cdot A/m$ における残留磁化は本発明に係る組成において $2 Am^2/kg$ 未満にはならない。 $10 Am^2/kg$ を超えると現像器中での現像剤の流動性が悪化し、十分に現像剤を攪拌しトナーに摩擦帯電を与えることが出来なくなる。保磁力は本発明に係る組成において $10 \sim 3K \cdot 1000/4 \cdot A/m$ 未満にはならない。 $80 \sim 3K \cdot 1000/4 \cdot A/m$ を超えると現像器中での現像剤の流動性が悪化し、十分に現像剤を攪拌しトナーに摩擦帯電を与えることが出来なくなる。磁化、残留磁化及び保磁力は、下記によって測定される。

40

【0055】

(磁気特性)

積分型B-HトレーサーBHU-60型(理研電子社製)を使用して測定した。電磁石

50

間に磁場測定用Hコイル及び磁化測定用4 Iコイルを入れる。この場合、試料は4 Iコイルに入れる。電磁石の電流を変化させ磁場Hを変化させたHコイル及び4 Iコイルの出力をそれぞれ積分し、H出力をX軸に、4 Iコイルの出力をY軸に、ヒステリシスループを記録紙に描く。ここで測定条件としては、試料充填量：約1g、試料充填セル：内径7mm ± 0.02mm、高さ10mm ± 0.1mm、4 Iコイル：巻数30回にて測定した。

【0056】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される平均粒径が好ましくは15～120μm、より好ましくは15～80μm、最も好ましくは15～60μmである。体積平均粒径が15μm未満であると、キャリア 10  
付着が発生しやすくなるため好ましくない。体積平均粒径が120μmを超えると、画質が劣化しやすくなり、好ましくない。この体積平均粒径は、下記によって測定される。

【0057】

(体積平均粒径)

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(Mode19320-X100)を用いた。分散媒には水を用いた。

【0058】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、形状係数SF-2(真円度)が100～120であることが望ましい。形状係数SF-2は、キャリアの投影周囲長を2乗した値をキャリアの投影面積で割った値に4で除し、さらに100倍して得られる数値であり、キャリアの形状が球に近いほど100に近い値になる。キャリア芯材の形状係数SF-2が120を超えると芯材表面の樹脂の凹凸が大きいことを意味し、樹脂がしみ込みやすくなるため電子写真用キャリアとして所望の特性が得られなくなる可能性がある。この形状係数SF-2(真円度)は、下記によって測定される。 20

【0059】

(形状係数SF-2(真円度))

【数1】

$$SF-2 = L^2 / S / 4\pi \times 100$$

(Lは投影周囲長、Sは投影面積をそれぞれ示す) 30

【0060】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材の印加電圧50Vにおける体積抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ ・cmであることが望ましい。体積抵抗が $1 \times 10^6$ ・cm未満では、抵抗が低すぎて帯電低下を引き起こす可能性がある。体積抵抗が $1 \times 10^{10}$ ・cmを超えると、抵抗が高くなりすぎ、摩擦帯電に伴う電荷の移動が阻害される恐れがある。この体積抵抗の測定方法は後述する。

【0061】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、表面が酸化処理されていることが望ましい。この表面酸化処理によって形成される酸化処理被膜の厚さは、0.1nm～5μmであることが望ましい。0.1nm未満であると、酸化被膜層の効果が小さく、5μm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易くなる。また、必要に応じて、酸化処理の前に還元を行ってもよい。 40

【0062】

この酸化処理されたキャリア芯材の印加電圧50Vにおける体積抵抗が、 $6 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ ・cm、かつ印加電圧1000Vにおける体積抵抗が、 $6 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ ・cmであることが望ましい。印加電圧50Vにおける体積抵抗が $1 \times 10^6$ ・cm未満では、抵抗が低すぎて帯電低下を引き起こす可能性がある。印加電圧50Vにおける体積抵抗が $1 \times 10^{10}$ ・cmを超えると、抵抗が高くなりすぎ、摩擦帯電に 50

伴う電荷の移動が阻害される恐れがある。印加電圧1000Vにおける体積抵抗が $6 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 未満では、抵抗が低すぎて帯電低下を引き起こす可能性がある。印加電圧1000Vにおける体積抵抗が $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ を超えると、抵抗が高くなりすぎ、摩擦帯電に伴う電荷の移動が阻害される恐れがある。この体積抵抗は、下記によって測定される。

【0063】

(体積抵抗)

断面積が $4 \text{ cm}^2$ のフッ素樹脂製のシリンダーに高さ4mmとなるように試料を充填した後、両端に電極を取り付け、さらにその上から1kgの分銅を乗せて抵抗を測定した。抵抗の測定はケースレー社製6517A型絶縁抵抗測定器にて測定電圧50Vを印加し5秒後の抵抗を測定し、体積抵抗を算出した。

10

【0064】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリアは、上記キャリア芯材の表面が樹脂で被覆されている。

【0065】

本発明に係る電子写真現像剤用樹脂被覆キャリアは、樹脂被膜量が、キャリア芯材に対して0.1~10重量%が望ましい。被膜量が0.01重量%未満ではキャリア表面に均一な被膜層を形成することが難しく、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い、歩留まり低下等の生産性の低下と共に、実機内での流動性あるいは帯電量等の現像剤特性変動の原因となる。

20

【0066】

ここに用いられる被膜形成樹脂は、組み合わせるトナー、使用される環境等によって適宜選択できる。その種類は特に限定されないが、例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フッ素アクリル樹脂、アクリル-スチレン樹脂、シリコーン樹脂、あるいはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の各樹脂で変性した変性シリコーン樹脂等が挙げられる。本発明では、アクリル樹脂、シリコーン樹脂又は変性シリコーン樹脂が最も好ましく用いられる。

30

【0067】

またキャリアの電気抵抗や帯電量、帯電速度をコントロールすることを目的に、被膜形成樹脂中に導電性剤を添加することができる。導電性剤はそれ自身の持つ電気抵抗が低いことから、添加量が多すぎると急激な電荷リークを引き起こしやすい。従って、添加量としては、被膜形成樹脂の固形分に対し0.25~20.0重量%であり、好ましくは0.5~15.0重量%、特に好ましくは1.0~10.0重量%である。導電性剤としては、導電性カーボンや酸化チタン、酸化スズ等の酸化物、各種の有機系導電剤が挙げられる。

【0068】

また、上記被膜形成樹脂中には、帯電制御剤を含有させることができる。帯電制御剤の例としては、トナー用に一般的に用いられる各種の帯電制御剤や、各種シランカップリング剤が挙げられる。これは被膜形成によって芯材露出面積を比較的小さくなるように制御した場合、帯電付与能力が低下することがあるが、各種の帯電制御剤やシランカップリング剤を添加することにより、コントロールできるためである。使用できる帯電制御剤やカップリング剤の種類は特に限定されないが、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、含金属モノアゾ染料等の帯電制御剤、アミノシランカップリング剤やフッ素系シランカップリング剤等が好ましい。

40

【0069】

(帯電量測定)

負帯電性市販トナー3gとキャリア47gを秤量し、50mlのガラスビンに入れて常

50

温・常湿環境下（N/N環境：室温25、湿度55%）下に1時間暴露した。暴露後、常温・常湿環境下でボールミルでガラスピンが100回転になるように回転数を合わせて混合攪拌を行い、攪拌開始後1min、3min、10min、30min後にサンプリングし、帯電量をEpping社製吸引帯電量測定装置にて測定した。

【0070】

<本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材及び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キャリア芯材及びキャリアの製造方法について説明する。

【0071】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材の製造方法は、Fe、Ti、Mg及びSrの各化合物を粉碎、混合、仮焼を行った後、造粒し、得られた造粒物を1次焼成、本焼成し、さらに解砕、分級、表面酸化処理する。

10

【0072】

Fe、Ti、Mg及びSrの各化合物を粉碎、混合後、造粒して造粒物を調製する方法は、特に制限はなく、従来公知の方法が採用することができ、乾式による方法を用いても湿式による方法を用いてもよい。原料としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>及び/又はMgCO<sub>3</sub>を混合し、さらにカーボンブラック及び/又はバインダーを添加し、非酸化性雰囲気又は弱還元性雰囲気焼成し、少なくとも2価のFeを含有するスピネル相及びFeとTiを含有する複合酸化物相が存在するフェライト前駆体の状態を生成しておくことが良い。従来の製造方法では本焼成時にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からスピネル相を生成させるため結晶構造の変化にかなりのエネルギーが必要となるが、あらかじめFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>及び/又はMgCO<sub>3</sub>を混合し、さらにカーボンブラック及び/又はバインダーを添加し仮焼成を行った場合には、本焼成において必要最小限の結晶構造の変化だけでフェライト化が終了するので低温焼成が可能となる。なお、バインダーとしてはポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンを使うことが好ましい。

20

【0073】

本発明の製造方法では、得られた造粒物を1次焼成、本焼成する。1次焼成は、非酸化性雰囲気下、500~1100で行われる。

【0074】

次に、1280以下で本焼成が行われる。本焼成はより結晶構造をしっかりとしたものとし、表面酸化による磁化の低下を防止する効果が期待できる。1次焼成を行うことで本焼成において1次焼成を行わない場合と比較して低温で焼成できるため、凹凸を持った芯材粒子としやすくなるだけでなく、高い球形度を確保することが可能となる。

30

【0075】

本発明の製造方法では、上述したように、予め本焼成前の芯材粒子の造粒物の時点で原料由来の結晶構造だけでなく、少なくとも2価のFeを含有するスピネル相及びFeとTiを含有する複合酸化物相を含有し、さらに非酸化性雰囲気下、500~1100で1次焼成を行うことでヘマタイトを経由せずにフェライト化を促進することが出来るので、本焼成においても従来と比較して1280以下の低温焼成が可能となる。

【0076】

本発明の製造方法では、本焼成を酸素濃度が5体積%以下の雰囲気で行う。酸素濃度が5体積%を超える場合は、焼成物の磁化が低くなりすぎ、キャリア飛散の原因となるので好ましくない。高磁化のキャリア芯材を得るために、酸素濃度3体積%以下が好ましく、1体積%以下がさらに好ましい。

40

【0077】

その後、回収し、乾燥、分級を行いキャリア芯材を得る。分級方法としては、既存の風力分級、メッシュ濾過法、沈降法など用いて所望の粒径に粒度調整する。乾式回収を行う場合は、サイクロン等で回収することも可能である。

【0078】

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

50

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、300～800 で熱処理を行う。酸化皮膜を均一に芯材粒子に形成させるためにはロータリー式電気炉を用いることが好ましい。

【0079】

本発明の電子写真現像剤用キャリアは、上記キャリア芯材の表面に、上記した樹脂を被覆し、樹脂被膜を形成する。被覆する方法としては、公知の方法、例えば刷毛塗り法、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。

【0080】

樹脂をキャリア芯材に被覆後、焼き付けする場合には、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。

UV硬化樹脂を用いる場合は、UV加熱器を用いる。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。

【0081】

<本発明に係る電子写真用現像剤>

次に、本発明に係る電子写真用現像剤について説明する。

本発明に係る電子写真現像剤は、上述した電子写真現像剤用キャリアとトナーとからなるものである。

【0082】

本発明の電子写真現像剤を構成するトナー粒子には、粉碎法によって製造される粉碎トナー粒子と、重合法により製造される重合トナー粒子とがある。本発明ではいずれの方法により得られたトナー粒子も使用することができる。

【0083】

粉碎トナー粒子は、例えば、結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分に混合し、次いで、二軸押出機等で熔融混練し、冷却後、粉碎、分級し、外添剤を添加後、ミキサー等で混合することにより得ることができる。

【0084】

粉碎トナー粒子を構成する結着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-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、更にはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂等を挙げることができる。これらは単独又は混合して用いられる。

【0085】

荷電制御剤としては、任意のものを用いることができる。例えば正荷電性トナー用としては、ニグロシン系染料及び4級アンモニウム塩等を挙げることができ、また、負荷電性トナー用としては、含金属モノアゾ染料等を挙げることができる。

【0086】

着色剤(色剤)としては、従来より知られている染料、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。その他、トナーの流動性、耐凝集性向上のためのシリカ粉体、チタニア等のような外添剤をトナー粒子に応じて加えることができる。

【0087】

重合トナー粒子は、懸濁重合法、乳化重合法、乳化凝集法、エステル伸長重合法、相転乳化法といった公知の方法で製造されるトナー粒子である。このような重合法トナー粒子は、例えば、界面活性剤を用いて着色剤を水中に分散させた着色分散液と、重合性単量体、界面活性剤及び重合開始剤を水性媒体中で混合攪拌し、重合性単量体を水性媒体中に乳

10

20

30

40

50

化分散させて、攪拌、混合しながら重合させた後、塩析剤を加えて重合体粒子を塩析させる。塩析によって得られた粒子を、濾過、洗浄、乾燥させることにより、重合トナー粒子を得ることができる。その後、必要により乾燥されたトナー粒子に機能付与のため外添剤を添加することもできる。

【0088】

更に、この重合トナー粒子を製造するに際しては、重合性単量体、界面活性剤、重合開始剤、着色剤以外に、定着性改良剤、帯電制御剤を配合することができ、これらにより得られた重合トナー粒子の諸特性を制御、改善することができる。また、水性媒体への重合性単量体の分散性を改善するとともに、得られる重合体の分子量を調整するために連鎖移動剤を用いることができる。

10

【0089】

上記重合トナー粒子の製造に使用される重合性単量体に特に限定はないが、例えば、スチレン及びその誘導体、エチレン、プロピレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエステル及びメタクリル酸ジエチルアミノエステル等の -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類等を挙げるることができる。

【0090】

上記重合トナー粒子の調製の際に使用される着色剤（色材）としては、従来から知られている染料、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、パーマントレッド、クロムイエロー及びフタロシアニングリーン等を使用することができる。また、これらの着色剤はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等を用いてその表面が改質されていてもよい。

20

【0091】

上記重合トナー粒子の製造に使用される界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン性界面活性剤及びノニオン系界面活性剤を使用することができる。

【0092】

ここで、アニオン系界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げるることができる。また、ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン、脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等を挙げる  
ことができる。更に、カチオン系界面活性剤としては、ラウリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩等を挙げる  
ことができる。また、両イオン性界面活性剤としては、アミノカルボン酸塩、アルキルアミノ酸等を挙げる  
ことができる。

30

40

【0093】

上記のような界面活性剤は、重合性単量体に対して、通常は0.01~10重量%の範囲内の量で使用することができる。このような界面活性剤は、単量体の分散安定性に影響を与えるとともに、得られた重合トナー粒子の環境依存性にも影響を及ぼす。上記範囲内の量で使用することは単量体の分散安定性の確保と重合トナー粒子の環境依存性を低減する観点から好ましい。

【0094】

重合トナー粒子の製造には、通常は重合開始剤を使用する。重合開始剤には、水溶性重合開始剤と油溶性重合開始剤とがあり、本発明ではいずれをも使用することができる。本

50

発明で使用することができる水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、水溶性パーオキシド化合物を挙げることができ、また、油溶性重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、油溶性パーオキシド化合物を挙げることができる。

【0095】

また、本発明において連鎖移動剤を使用する場合には、この連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四臭化炭素等を挙げることができる。

【0096】

更に、本発明で使用する重合トナー粒子が、定着性改善剤を含む場合、この定着性改良剤としては、カルナバワックス等の天然ワックス、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス等を使用することができる。

【0097】

また、本発明で使用する重合トナー粒子が、帯電制御剤を含有する場合、使用する帯電制御剤に特に制限はなく、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、含金属モノアゾ染料等を使用することができる。

【0098】

また、重合トナー粒子の流動性向上等のために使用される外添剤としては、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、フッ素樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子等を挙げることができ、これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0099】

更に、水性媒体から重合粒子を分離するために使用される塩析剤としては、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等の金属塩を挙げることができる。

【0100】

上記のようにして製造されたトナー粒子の体積平均粒径は、2～15 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～10 $\mu\text{m}$ の範囲内にあり、重合トナー粒子の方が粉碎トナー粒子よりも、粒子の均一性が高い。トナー粒子が2 $\mu\text{m}$ よりも小さくなると、帯電能力が低下しかぶりやトナー飛散を引き起こしやすく、15 $\mu\text{m}$ を超えると、画質が劣化する原因となる。

【0101】

上記のように製造されたキャリアとトナーとを混合し、電子写真現像剤を得ることができる。キャリアとトナーの混合比、即ちトナー濃度は、3～15重量%に設定することが好ましい。3重量%未満であると所望の画像濃度が得にくく、15重量%を超えると、トナー飛散やかぶりが発生しやすくなる。

【0102】

上記のように調製された本発明に係る電子写真現像剤は、有機光導電体層を有する潜像保持体に形成されている静電潜像を、バイアス電界を付与しながら、トナー及びキャリアを有する二成分現像剤の磁気ブラシによって反転現像する現像方式を用いたデジタル方式のコピー機、プリンター、FAX、印刷機等に使用することができる。また、磁気ブラシから静電潜像側に現像バイアスを印加する際に、DCバイアスにACバイアスを重畳する方法である交番電界を用いるフルカラー機等にも適用可能である。

【0103】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

【0104】

Feを8.12モル、Mgを1モル、Tiを0.135モル、Srを0.15モルとなるようにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SrCO<sub>3</sub>を秤量し、固形分が50重量%となるように水を加えビーズミルで混合し、混合したスラリーをスプレードライヤーで造粒した。このとき、バインダー成分としてPVAを固形分の2重量%となるように、またポリカルボン酸系分散剤をスラリーの粘度が1～2ポイズになるように添加し、得ら

10

20

30

40

50

れた造粒物を1000にて非酸化性雰囲気にてロータリー式の焼成炉で仮焼成し、有機物を除去しながらフェライト化を進めると同時に酸化鉄の一部を還元した。このとき仮焼成物の磁化は $46 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

【0105】

得られた仮焼成物をビーズミルにてスラリー粒径の $D_{50}$ が $2 \mu\text{m}$ となるように粉碎した。このとき、バインダー成分としてPVAを固形分の0.15重量%となるように添加し、ポリカルボン酸系分散剤をスラリーの粘度が2~3ポイズになるように添加し、得られた粉碎スラリーをスプレードライヤーにて再度造粒し、1000にて非酸化性雰囲気にてロータリー式の焼成炉で1次焼成を行い、有機物を除去しながらフェライト化を進めると同時に酸化鉄の一部を還元した。1次焼成後の磁化は $61 \text{ emu} / \text{g}$ であった。

10

【0106】

1次焼成したものを80メッシュの篩を使って粗大粒子を除去した後1180、酸素濃度0容量%の条件で16時間焼成し焼成物を得た。得られた焼成物を解砕、分級、磁力選鉱を行い、体積平均粒径が $37.1 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。このキャリア芯材粒子の磁化は $65 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。得られたキャリア芯材粒子の結晶構造をX線回折装置にて確認したところMgを含有するスピネル結晶構造のほかにFeとTiを含有する酸化物及びSrフェライトの結晶構造が確認された。

【0107】

さらに得られたキャリア芯材粒子を表面酸化処理温度680、大気雰囲気の状態の元、ロータリー式の電気炉で表面酸化処理を行い表面酸化処理済みのキャリア芯材粒子を得た。この表面酸化処理を行ったキャリア芯材粒子の磁化は $61 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であった。

20

【実施例2】

【0108】

Feを12.92モル、Mgを4モル、Tiを0.135モル、Srを0.05モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $35.8 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

【実施例3】

【0109】

Feを13.95モル、Mgを4モル、Tiを0.05モル、Srを0.15モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $37.3 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

30

【実施例4】

【0110】

Feを12.75モル、Mgを4モル、Tiを0.05モル、Srを0.05モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $36.7 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

【実施例5】

【0111】

Feを7.42モル、Mgを0.65モル、Tiを0.135モル、Srを0.15モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $36.4 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

【実施例6】

40

【0112】

Feを6.22モル、Mgを0.65モル、Tiを0.135モル、Srを0.05モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $37.0 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

【実施例7】

【0113】

Feを7.25モル、Mgを0.65モル、Tiを0.05モル、Srを0.15モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が $36.9 \mu\text{m}$ のキャリア芯材粒子を得た。

【実施例8】

50

## 【 0 1 1 4 】

Feを6.05モル、Mgを0.65モル、Tiを0.05モル、Srを0.05モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が35.9 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 実施例 9 】

## 【 0 1 1 5 】

本焼成の温度を1250とした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が36.6 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 実施例 1 0 】

## 【 0 1 1 6 】

本焼成の温度を1150とした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が37.6 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 実施例 1 1 】

## 【 0 1 1 7 】

実施例1と同様の方法で平均粒径49.3 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た後、信越シリコン社製アクリル変性シリコーン樹脂KR-9706にライオン社製ケッチェンブラックEC600JDを添加したものを被覆樹脂として流動床コーティング装置により塗布した。このときアクリル変性シリコーン樹脂溶液はキャリア芯材に対する樹脂の固形分で2重量%となるように樹脂を秤量し、樹脂の固形分が10重量%となるようにトルエンを添加したものを使用した。さらに、ケッチェンブラックはアクリル変性シリコーン樹脂の固形分の10重量%となるように秤量した後、樹脂溶液に添加し、IKA社製ホモジナイザーULTRATURRAX T-50にて3分間分散させてからコーティングに使用した。樹脂を塗布した後、完全に揮発分をなくすために210設定の流動型乾燥機で3時間乾燥させて樹脂被覆キャリアを得た。

## 【 実施例 1 2 】

## 【 0 1 1 8 】

実施例1と同様の方法で平均粒径48.5 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た後、三菱レイヨン社製アクリル樹脂LR-269を被覆樹脂として混合攪拌機により塗布した。このとき樹脂溶液はキャリア芯材に対する樹脂の固形分で0.5重量%となるように樹脂を秤量し、樹脂の固形分が10重量%となるようにトルエンを添加したものを使用した。樹脂を塗布した後、完全に揮発分をなくすために145設定の熱風乾燥機で2時間乾燥させて樹脂被覆キャリアを得た。

## 【 比較例 】

## 【 0 1 1 9 】

## ( 比較例 1 )

Feを16.75モル、Mgを5モル、Tiを0.15モル、Srを0.2モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が37.0 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 0 1 2 0 】

## ( 比較例 2 )

Feを14.35モル、Mgを5モル、Tiを0.15モル、Srを0モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が35.1 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 0 1 2 1 】

## ( 比較例 3 )

Feを16.45モル、Mgを5モル、Tiを0モル、Srを0.2モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が35.3 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 0 1 2 2 】

## ( 比較例 4 )

Feを14.05モル、Mgを5モル、Tiを0モル、Srを0モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が35.9 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

## 【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

(比較例5)

Feを7.15モル、Mgを0.2モル、Tiを0.15モル、Srを0.2モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が37.4 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

【0124】

(比較例6)

Feを4.75モル、Mgを0.2モル、Tiを0.15モル、Srを0モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が37.7 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

【0125】

(比較例7)

Feを6.85モル、Mgを0.2モル、Tiを0モル、Srを0.2モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が36.7 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

10

【0126】

(比較例8)

Feを4.45モル、Mgを0.2モル、Tiを0モル、Srを0モルとした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が37.0 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

【0127】

(比較例9)

本焼成の温度を1300とした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が36.5 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

【0128】

20

(比較例10)

本焼成の温度を1100とした以外は実施例1と同様にして体積平均粒径が36.8 $\mu$ mのキャリア芯材粒子を得た。

【0129】

実施例1~10及び比較例1~10について、キャリア芯材の製造条件、体積平均粒径、BET比表面積、形状係数、電気抵抗、磁気特性、化学分析及び結晶構造を評価し、結果を表1~表4に示した。また、実施例11及び12については電子写真用キャリアとして常温常湿下での帯電特性を評価し、結果を表5に示した。

【0130】

【 表 1 】

実施例・ 比較例	原料仕込みのmol比				仮焼成後 の磁化 (3kOe)	本造粒 スラリー 粒径	1次焼成 後の磁化 (3kOe)	本焼成の焼成条件		本焼成後の磁気特性 (3kOe)			体積 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
	Fe	Mg	Ti	Sr				$\sigma_s$	焼成温度	焼成雰囲気	$\sigma_s$	$\sigma_r$	
実施例1	8.12	1	0.135	0.15	46	2 $\mu\text{m}$	61	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	65	3	18	37.1
実施例2	12.92	4	0.135	0.05	36	2 $\mu\text{m}$	48	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	51	3	18	35.8
実施例3	13.95	4	0.05	0.15	37	2 $\mu\text{m}$	49	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	52	3	18	37.3
実施例4	12.75	4	0.05	0.05	37	2 $\mu\text{m}$	49	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	51	3	18	36.7
実施例5	7.42	0.65	0.135	0.15	48	2 $\mu\text{m}$	64	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	68	3	18	36.4
実施例6	6.22	0.65	0.135	0.05	50	2 $\mu\text{m}$	67	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	70	3	18	37.0
実施例7	7.25	0.65	0.05	0.15	50	2 $\mu\text{m}$	67	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	70	3	18	36.9
実施例8	6.05	0.65	0.05	0.05	52	2 $\mu\text{m}$	70	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	73	3	18	35.9
実施例9	8.12	1	0.135	0.15	46	2 $\mu\text{m}$	61	1250°C	O <sub>2</sub> : 0%	69	2	12	36.6
実施例10	8.12	1	0.135	0.15	46	2 $\mu\text{m}$	61	1150°C	O <sub>2</sub> : 0%	64	4	24	37.6
比較例1	16.75	5	0.15	0.2	35	2 $\mu\text{m}$	40	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	42	5	30	37.0
比較例2	14.35	5	0.15	0	34	2 $\mu\text{m}$	41	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	41	5	30	35.1
比較例3	16.45	5	0	0.2	36	2 $\mu\text{m}$	42	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	44	3	18	35.3
比較例4	14.05	5	0	0	35	2 $\mu\text{m}$	41	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	43	3	18	35.9
比較例5	7.15	0.2	0.15	0.2	51	2 $\mu\text{m}$	68	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	71	6	60	37.4
比較例6	4.75	0.2	0.15	0	57	2 $\mu\text{m}$	76	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	80	3	18	37.7
比較例7	6.85	0.2	0	0.2	54	2 $\mu\text{m}$	72	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	76	7	72	36.7
比較例8	4.45	0.2	0	0	63	2 $\mu\text{m}$	84	1180°C	O <sub>2</sub> : 0%	88	3	18	37.0
比較例9	8.12	1	0.135	0.15	46	2 $\mu\text{m}$	61	1300°C	O <sub>2</sub> : 0%	69	2	18	36.5
比較例10	8.12	1	0.135	0.15	46	2 $\mu\text{m}$	61	1100°C	O <sub>2</sub> : 0%	61	4	24	36.8

【 0 1 3 1 】



【 表 3 】

実施例・比較例	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	形状係数 SF-2	化学分析(ICP)							XRDによる結晶構造					
			Fe	Mg	Ti	Sr	Mn	Fe2O3	MgO	TiO2	SrO	スピネル相	Fe-Ti酸化物	Sr-フェライト	
実施例1	0.087	109	64.4%	3.45%	0.92%	1.87%	0.12%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	
実施例2	0.078	106	60.2%	8.11%	0.54%	0.37%	0.18%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例3	0.090	107	60.7%	7.57%	0.19%	1.02%	0.13%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例4	0.090	105	60.5%	8.25%	0.20%	0.38%	0.14%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例5	0.083	110	65.3%	2.49%	1.02%	2.07%	0.15%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	
実施例6	0.093	108	65.8%	2.99%	1.22%	0.83%	0.11%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例7	0.108	111	66.0%	2.57%	0.39%	2.14%	0.16%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	
実施例8	0.080	107	66.6%	3.11%	0.47%	0.86%	0.14%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例9	0.076	117	64.3%	3.46%	0.92%	1.88%	0.12%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	
実施例10	0.108	104	64.5%	3.43%	0.93%	1.87%	0.15%	×	×	×	×	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	×	

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

実施例・ 比較例	BET比表 面積 (m <sup>2</sup> /g)	形状係数 SF-2	化学分析(ICP)						XRDによる結晶構造					
			Fe	Mg	Ti	Sr	Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	SrO	スピネル相	Fe-Ti酸化物	Sr-フェライト
比較例1	0.081	107	59.9%	7.78%	0.46%	1.12%	0.13%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	x
比較例2	0.072	105	59.4%	9.01%	0.53%	0.00%	0.18%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub>	x
比較例3	0.080	108	59.3%	7.99%	0.00%	1.18%	0.16%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	x	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
比較例4	0.074	109	59.8%	9.26%	0.00%	0.00%	0.14%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	x	x
比較例5	0.124	123	66.5%	0.81%	1.20%	2.92%	0.15%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
比較例6	0.070	106	68.3%	1.26%	1.85%	0.00%	0.11%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	x
比較例7	0.126	125	67.7%	0.86%	0.00%	3.10%	0.12%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	x	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
比較例8	0.070	107	70.5%	1.38%	0.00%	0.00%	0.18%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	x	x
比較例9	0.065	122	64.4%	3.46%	0.93%	1.86%	0.17%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	x
比較例10	0.185	118	64.6%	3.42%	0.91%	1.85%	0.16%	x	x	x	x	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(FeTiO <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> SrFe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	x

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 5】

攪拌時間 (min)	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			
	1	3	10	30
実施例 11	-31.4	-37.8	-41.5	-43.2
実施例 12	-22.5	-24.3	-25.1	-25.5

10

## 【0135】

表1～表4の結果から明らかなように、実施例1～10で得られた電子写真現像剤用キャリア芯材は使用に耐え得るものとなった。一方、比較例1～4は、Feの含有量が少なく、比較例2及び比較例4は、Mgの含有量が多いため電子写真現像剤用キャリア芯材として使用できるものではなかった。特にTiを含有しない比較例3及び比較例4は本焼成後の磁化が低だけでなくTiの添加効果が得られないため表面酸化処理後の磁化の低下が著しいものとなった。比較例5及び比較例7は、Mgの含有量が少なく、しかもSrの含有量が多いためBET比表面積が大きくなりすぎ樹脂被覆が十分できる表面性となっていないだけでなく、表面酸化処理後の残留磁化と保磁力が大きくなりすぎ電子写真現像剤用キャリア芯材として使用できるものではなかった。比較例6及び比較例8はMgの含有量が少なく、しかもSrを含有していないため本焼成後の抵抗が低くなった。さらに表面酸化処理後の印加電圧1000Vにおける抵抗も低いため電子写真現像剤用キャリア芯材として使用できるものではなかった。比較例9は磁化が高かったものの本焼成温度が高すぎるため、BET比表面積が小さくなり、キャリア芯材粒子の形状が悪く電子写真現像剤用キャリア芯材として使用できるものではなかった。比較例10は本焼成温度が低すぎるため、BET比表面積が大きくなり、キャリア芯材粒子の凹凸が大きく樹脂被覆が十分出来ない恐れがあり、電子写真現像剤用キャリア芯材として使用できるものではなかった。

20

## 【0136】

実施例11及び12は、キャリア芯材に樹脂を被覆したものであるが、表5に示されるように樹脂で被覆することでキャリアとして十分な帯電特性が得られることが確認された。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0137】

本発明に係る電子写真現像剤用キャリア芯材は、各重金属のみならず、Mnを実質的に用いることなしに、高磁化でありながら中抵抗又は高抵抗といった所望の抵抗が得られ、かつ高い帯電量と優れた帯電安定性を有し、しかも適度な凹凸を有する表面性と揃った形状とを兼ね備える。そして、上記キャリア芯材に樹脂を被覆して得られるキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤は、長寿命化が達成され、かつ高い帯電量を有し、帯電安定性にも優れる。また、本発明の製造方法によって、上記キャリア芯材及びキャリアが工業的規模をもって安定的に製造できる。

40

## 【0138】

従って、本発明は、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可能である。

---

フロントページの続き

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開2007-248960(JP,A)  
特開2004-240321(JP,A)  
特開2005-162597(JP,A)  
特開2004-133178(JP,A)  
国際公開第2007/063933(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00 - 9/113; 9/16