

(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2006-337828

(P2006-337828A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(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 9/113 (2006.01)	G03G 9/10 3 5 1	
	G03G 9/10 3 5 2	
	G03G 9/10 3 6 1	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-164155 (P2005-164155)	(71) 出願人	000231970
(22) 出願日	平成17年6月3日(2005.6.3)		パウダーテック株式会社
			千葉県柏市十余二217番地
		(74) 代理人	100124327
			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	内藤 健
			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	五十嵐 哲也
			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】 電子写真用フェライトキャリア芯材、電子写真用フェライトキャリア及びこれらの製造方法、並びに該フェライトキャリアを用いた電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 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、低抵抗の電子写真用フェライトキャリア芯材、電子写真用フェライトキャリア及びこれらの製造方法、並びに該フェライトキャリア芯材を用いた、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電子写真用現像剤を提供すること。

【解決手段】 表面が溝又は筋で10 μm四方あたり2～50の領域に分割されており、マンガン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、及びFe-Mn複合酸化物を原料とする上記電子写真用フェライトキャリア芯材及び電子写真用フェライトキャリアの製造方法を採用する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面が溝又は筋で $10\ \mu\text{m}$ 四方あたり $2 \sim 50$ の領域に分割されており、マンガンフェライトを主成分とすることを特徴とする電子写真用フェライトキャリア芯材。

【請求項 2】

結晶子径の大きさが $130 \sim 400$ で、かつ Fe と Mn のモル比 (Fe / Mn) が $4 \sim 16$ である請求項 1 記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。

【請求項 3】

上記マンガンフェライト組成の Fe 、 Mn の一部が Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ti から選ばれる 1 種類以上の元素に置換されており、その含有量の合計が 4 モル % 以下である請求項 1 又は 2 記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。 10

【請求項 4】

$3\text{K} \cdot 1000 / 4\pi \cdot A / \text{m}$ の磁場をかけたときの磁化が $60 \sim 95\text{Am}^2 / \text{kg}$ である請求項 1、2 又は 3 に記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。

【請求項 5】

体積抵抗が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。

【請求項 6】

真密度が $4.5 \sim 5.5\text{g} / \text{cm}^3$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。 20

【請求項 7】

平均粒径が $15 \sim 120\ \mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電子写真用フェライトキャリア芯材。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電子写真用フェライトキャリア芯材の表面が樹脂被覆されている電子写真用フェライトキャリア。

【請求項 9】

上記樹脂がシリコーン樹脂又は変性シリコーン樹脂である請求項 8 記載の電子写真用フェライトキャリア。

【請求項 10】

上記樹脂が 4 級アンモニウム塩触媒、アルミニウム触媒又はチタン触媒を含有する請求項 9 記載の電子写真用フェライトキャリア。 30

【請求項 11】

Fe と Mn のモル比 (Fe / Mn) が $4 \sim 16$ 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、分級する電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法において、上記焼成が、酸素濃度が 5 体積 % 以下で行われることを特徴とする電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法。

【請求項 12】

上記複合酸化物が湿式合成により生成した粒子である請求項 11 に記載の電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法。 40

【請求項 13】

上記複合酸化物粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 11 又は 12 記載の電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法。

【請求項 14】

請求項 11、12 又は 13 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用フェライトキャリアの製造方法。

【請求項 15】

請求項 8 ～ 10 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用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高磁化、低抵抗、かつ組成が均一で、一定の表面性、良好な流動性を有する電子写真用フェライトキャリア芯材、電子写真用フェライトキャリア及びこれらの製造方法、並びに該フェライトキャリアを用いた電子写真用現像剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法に使用される二成分系現像剤はトナーとキャリアとにより構成されており、キャリアは現像剤ボックス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マグネットロール上に残り、再び現像ボックスに戻り、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。

10

【0003】

この二成分系現像剤は、一成分系現像剤と異なり、キャリアはトナー粒子と共に攪拌され、トナー粒子に所望の電荷を付与するだけでなくトナーを搬送する機能を有している。現像剤設計において制御性がよく、特に高画質が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が要求される高速機の分野に広く使用されている。

【0004】

近年の高画質化及びカラー化は目覚ましいものがあり、キャリアにおいてもこのような状況に対応する必要に迫られている。

20

【0005】

高画質化に対して最も効果が大きいのは、キャリアを小粒径にすることであるが、キャリアを単純に小粒径化しただけではキャリア1粒子当たりの磁化が下がってしまい、キャリア飛散の原因となる。そのため、磁化の高いキャリアが必要となってくる。

【0006】

カラー化については、各色における印字率の高さが特徴的であり、キャリアについては大量のトナーをより短時間で必要な帯電レベルまで帯電させる能力が求められており、トナーとの相性にもよるものの電荷の移動をスムーズに行う必要がある。そのためには、キャリアの抵抗は低いほうが好ましい。

30

【0007】

上記キャリアの材料としては、目標とする磁化及び抵抗の点からマグネタイト又は非常に鉄リッチな組成のフェライトが考えられるが、マグネタイト単体では残留磁化及び保磁力が大きくなる傾向が強く、様々な画像欠陥が出やすい。それらの欠点を解消するにはマンガンを適量添加するのがよい。

【0008】

しかし、今まで提案されているフェライトキャリア芯材の製造方法では、マンガンが十分に分散されず偏析しやすかった。

【0009】

すなわち通常のフェライト原料として使用される $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主原料として用いた場合には、Fe以外の副原料として添加されている元素が偏析している可能性が高く、小粒径化した場合にはキャリア飛散が起こりやすいという問題があった。

40

【0010】

一方、形状に関していえば球形のフェライト粒子がキャリアとして使用されているのは周知の事実であるが、真球では摩擦が起こりにくく帯電付与能力が充分ではない。特にフルカラー用キャリアの場合は印字率が高いので十分な摩擦帯電ができない場合には、印字品質の低下に直結する恐れがある。

【0011】

従って、キャリア芯材粒子の表面は、適度な凹凸が存在するのがよい。特に表面が複数に分割されているような状態が好ましく、マグネットロール上の流動性を損なわない程度

50

に凹凸が存在することが望ましい。

【0012】

しかし、必要以上に凹凸が存在する場合には、実機中において現像剤を攪拌するだけでトナーが破壊され可能性があるだけでなく、現像剤の流動性が悪くマグネットロール駆動部にストレスがかかり最悪の場合には駆動部分が破損する恐れもある。樹脂被覆キャリアの場合は被覆樹脂が剥れることで実機中での帯電特性や抵抗等の電気的特性が大きく変動することがある。

【0013】

特に表面性については、従来、SEM写真でその存在が確認できる程度のキャリア芯材表面の凹凸はそのキャリアが焼成時に水分及び二酸化炭素といったガスが抜けることにより生成すると考えられ、キャリア芯材表面のみならず内部に至るまで細孔が存在すると考えられる。その結果、キャリア芯材表面に凹凸部が全く無いかわずかに存在するキャリア芯材と比較して見掛け密度が軽くなるだけでなく非常に流動性が悪くなり、実機中における帯電特性が劣る。しかもキャリアとして用いた場合、脆弱であるため長寿命化が実現できない。これら表面に凹凸を持ったキャリア芯材と後述する本発明に係るキャリア芯材は明らかに異なるものである。

10

【0014】

特許文献1（特開平6-483967号公報）及び特許文献2（特開2000-89518号公報）等には、グレイン径（焼結一次粒子）を規定したマグネタイトやリチウムフェライトからなるキャリアについて記載されているが、その目的は樹脂被覆層の剥離防止や、高温高湿環境下でトナーの電荷分布をシャープに維持することであるが、実機中における現像剤の流動性向上、経時のキャリアの帯電安定性を図る目的の点から言えば十分であるとは言えない。

20

【0015】

通常の小粒径キャリア芯材は製造時の分級精度の面でも問題が多く、粒径を小さくするに従って収率が急激に悪化することが知られている。また原料粒子が大きいと、各種元素が溶融及び拡散しにくく偏析しやすいという問題がある。さらに、元素の偏析に起因すると考えられる表面性のばらつきが顕著に表れ、キャリア芯材の流動性、密度、見掛け密度といった特性値だけでなく分級精度等の工程収率に悪影響を与える。

【0016】

マンガンフェライトの場合、1160℃以上で焼成を行わなければ高磁化を維持できない。しかしながら、焼成温度を上げるに従ってキャリア芯材表面に凹凸を生成させることが難しくなる。また、それ以下の温度では磁化が下がりすぎるため高磁化、低抵抗、かつ表面に凹凸のあるキャリア芯材を作ることができない。特許文献3（特許第3463840号公報）には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を1 μm 程度に粉碎した後、加熱還元し、得られた鉄酸化物を水に混合してスラリーを調製し、これをスプレードライヤーにて噴霧し造粒した後、焼結、分級することが記載されているが、サブミクロンの原料を用いるものではない。そのため後述の本発明で述べるような表面性を持ったキャリア芯材を得ることは困難である。

30

【0017】

特許文献4（特許第2935219号公報）には、マンガン-亜鉛フェライトにおいて、原料として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び各種マンガン化合物、さらにチタン酸鉄及び/又はチタン酸マンガンを使用することで組成を均一にしようとする試みがなされているが原料粒子が大きく、後述の本発明で述べるような表面性及び元素の均一性を持ったキャリア芯材を得るには不十分な製造方法である。

40

【0018】

【特許文献1】特開平6-483967号公報

【特許文献2】特開2000-89518号公報

【特許文献3】特許第3463840号公報

【特許文献4】特許第2935219号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従って、本発明の目的は、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、低抵抗の電子写真用フェライトキャリア芯材、電子写真用フェライトキャリア及びこれらの製造方法、並びに該フェライトキャリアを用いた、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】

【0020】

本発明者らは、鋭意検討の結果、組成が均一で、特定の表面性を持っており、結晶子径が一定範囲にあり、かつFeとMnのモル比(Fe/Mn)が特定範囲にあるマンガンフェライトを主成分とするキャリア芯材が上記目的を達成し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0021】

すなわち、本発明は、表面が溝又は筋で10 μ m四方あたり2～50の領域に分割されており、マンガンフェライトを主成分とすることを特徴とする電子写真用フェライトキャリア芯材を提供するものである。

【0022】

本発明に係る上記フェライトキャリア芯材は、結晶子径の大きさが130～400でかつFeとMnのモル比(Fe/Mn)が4～16であることが望ましい。

【0023】

電子写真用フェライトキャリア芯材は、上記マンガンフェライト組成のFe、Mnの一部がMg、Ca、Sr及びTiから選ばれる1種類以上の元素に置換されており、その含有量が合計4モル%以下であることが望ましい。

【0024】

本発明に係る上記フェライトキャリア芯材は、 $3\text{K} \cdot 1000 / 4\pi \cdot A / m$ の磁場をかけたときの磁化が60～95 Am^2 / kg であることが望ましい。

【0025】

本発明に係る上記フェライトキャリア芯材は、体積抵抗が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが望ましい。

【0026】

本発明に係る上記フェライトキャリア芯材は、真密度が4.5～5.5 g / cm^3 であることが望ましい。

【0027】

本発明に係る上記フェライトキャリア芯材は、平均粒径が15～120 μ mであることが望ましい。

【0028】

本発明に係る電子写真用フェライトキャリアは、上記フェライトキャリア芯材の表面を樹脂被覆したものであり、樹脂としてはシリコン樹脂又は変性シリコン樹脂が望ましい。

【0029】

また、上記樹脂は、4級アンモニウム塩触媒、アルミニウム触媒又はチタン触媒を含有することが望ましい。

【0030】

また、本発明は、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、分級する電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法において、上記焼成が、酸素濃度が5体積%以下で行われることを特徴とする電子写真用フェライトキャリア芯材の製造方法を提供するものである。

【0031】

本発明に係る上記製造方法において、上記複合酸化物が湿式合成により生成した粒子であることが望ましい。

【0032】

本発明に係る上記製造方法において、上記複合酸化物粒子は、平均粒径が1 μm 以下であることが望ましい。

【0033】

本発明に係る電子写真用フェライトキャリアの製造方法は、上記製造方法により得られたフェライトキャリア芯材を樹脂で被覆するものである。

【0034】

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用現像剤を提供するものである。 10

【発明の効果】

【0035】

本発明に係る電子写真用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、低抵抗である。そして、このフェライトキャリア芯材に樹脂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。また、本発明に係る製造方法によって、上記電子写真用フェライトキャリアが安価にかつ安定して製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

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。 20

【0037】

<本発明に係る電子写真用フェライトキャリア芯材及び電子写真用フェライトキャリア>

本発明に係るキャリア芯材粒子の表面性は内部に至るまでの細孔がほとんど存在しないにもかかわらず表面に多数の凹凸を持っていることを特徴としている。そのためSEM写真で確認できる程度の凹凸が表面に存在するにもかかわらず真密度と流動性が適度に確保され、電子写真用キャリア芯材として好適に用いられるものである。また、直接的にキャリア芯材の表面性がキャリア芯材の流動性に寄与することがないため、キャリア芯材表面に凹凸部が全く無いかわずかに存在するキャリア芯材と同等の流動性を持つだけでなく、粒径の変化による流動性の変化もキャリア芯材表面に凹凸部が全く無いかわずかに存在するキャリア芯材と同程度となる。その結果として本発明に係るキャリアは十分な帯電特性を維持した状態で長寿命化を図ることが可能となる。 30

【0038】

本発明に係る電子写真用フェライトキャリア芯材は、キャリア芯材表面が溝または筋で複数に分割されており、分割された面積がキャリア芯材の粒径に依存しないマンガンフェライトからなるものが好ましく用いられる。分割された領域数は、SEM写真において10 μm 四方当たり2～50領域、好ましくは5～50領域に分割、より好ましくは5～30領域に分割されているのがよい。分割領域数のカウント方法は、SEM写真を撮影し、キャリア芯材粒子の中心付近10 μm 四方当たりの分割数を測定する。 40

【0039】

本発明に係る電子写真用フェライトキャリア芯材は、結晶子径の大きさが130～400で、かつFeとMnのモル比(Fe/Mn)が4～16であることが望ましい。結晶子径の大きさが130未満では粒径が数～数十ミクロン程度の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及びマンガン化合物を用いて製造されたフェライトキャリア芯材と同じ結晶性を持っており、フェライトキャリア芯材中のMn原子が偏析している可能性がある。400を超えている場合は必要以上の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成に起因しており、磁化が低く、抵抗が高くなっており、所望のキャリア芯材粒子が得られないことを意味している。また、FeとMnのモル比(Fe/Mn)が4より小さい場合には、焼成条件によっては十分な高磁化が得られなくなる恐れがある。また、FeとMnのモル比(Fe/Mn)が16より大きな場合には 50

実質的にマグネタイトそのものに近づくため、マンガンの含有効果が得られない。さらに上記範囲を外れる場合には、いずれもキャリア芯材粒子の良好な表面性が発揮できない。これら結晶構造及び結晶子径はX線回折にて測定される。

【0040】

上記マンガンフェライトは、その組成のFe、Mnの一部がMg、Ca、Sr及びTiから選ばれる1種類以上の元素に置換されていてもよく、その含有量が4モル%以下であることが望ましい。これらの置換元素の含有量が4モル%を超えると、磁化が下がりすぎるか、抵抗が高くなりすぎるため、キャリア芯材として所望の特性が得られにくくなる可能性がある。4モル%以内であればこのように置換を行うことによって、本発明の特徴を損なわないで磁化、抵抗及び真密度を制御することができる。

10

【0041】

本発明に係る上記キャリア芯材は、飛散試験において、飛散したキャリア芯材の磁化が $1 \sigma_{\text{飛散物}} / \sigma_{\text{本体}} = 0.95$ を満たし、かつマンガンフェライトを主成分とするものが好ましい。 $\sigma_{\text{飛散物}} / \sigma_{\text{本体}}$ が0.95未満では実機中においてキャリア飛散が発生する可能性が高いことを意味している。なお、 $\sigma_{\text{飛散物}} / \sigma_{\text{本体}}$ が1となるのは、 $\sigma_{\text{飛散物}} = \sigma_{\text{本体}}$ の時である。この評価は、キャリア芯材の $1 \text{ K} \cdot 1000 / 4\pi \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化を $\sigma_{\text{本体}} \text{ A m}^2 / \text{kg}$ とし、軸に直交する方向に100mTのピーク磁束密度をもつ領域を有する円筒スリーブ上に、該キャリア芯材を磁氣的に保持し、該ピーク磁束密度を有する磁極領域のみを開口し、該円筒スリーブを30分間回転し、回転軸に直交する方向に重力の3倍の脱離力を付与して、開口部より脱離した脱離キャリア芯材の $1 \text{ K} \cdot 1000 / 4\pi \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化を $\sigma_{\text{飛散物}} \text{ A m}^2 / \text{kg}$ とした。

20

【0042】

本発明に係る上記キャリア芯材は、 $3 \text{ K} \cdot 1000 / 4\pi \cdot \text{A} / \text{m}$ の磁場をかけたときの磁化が $60 \sim 95 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ であることが望ましい。上記磁化が $60 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 未満では、キャリアを小粒径化した場合、キャリア1粒子当たりの磁化が小さくなり、キャリア飛散を発生させる原因となる可能性がある。 $95 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ を超える磁化を持っている場合は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。磁化の制御は、上述したように、フェライト組成のFe、Mnの一部をMg、Ca、Sr及びTiから選ばれる少なくとも1種類以上の元素に置換すること、FeとMnのモル比(Fe/Mn)の調整及び焼成条件を制御することによりなされる。

30

【0043】

本発明に係る上記キャリア芯材は、体積抵抗が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが望ましい。体積抵抗が $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 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。また、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の体積抵抗の場合は抵抗が低すぎ帯電低下を起こす可能性がある。

【0044】

本発明に係る上記キャリア芯材は、真密度が $4.5 \sim 5.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ であることが望ましい。真密度が $4.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満では、キャリアが飛散しにくい元素の分布であったとしても、キャリア1粒子当たりの磁化が下がるため、キャリア飛散が抑えられない。 $5.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ を超える真密度はFeとMnを主成分とする組成では困難である。真密度の制御は、上述したように、フェライト組成のFe、Mnの一部をMg、Ca、Sr及びTiから選ばれる少なくとも1種類以上の元素に置換することによりなされる。

40

【0045】

本発明に係る上記キャリア芯材は、その平均粒径が $15 \sim 120 \mu\text{m}$ であることが望ましく、より高画質化を目指すためには $25 \sim 90 \mu\text{m}$ がより望ましい。平均粒径が $15 \mu\text{m}$ より小さくした場合には、キャリア1粒子当たりの磁化が小さくなりキャリア飛散が抑えられない。平均粒径が $120 \mu\text{m}$ より大きい粒径にした場合には、画質が粗くなりすぎて電子写真用途には不向きである。さらに、比表面積が小さくなるので、トナーの入れ替わりが激しい印字率の高いフルカラー用途及び高速機では十分な帯電をトナーに与えることができないため使用が難しい。

50

【0046】

本発明に係る電子写真用フェライトキャリアは、上記キャリア芯材の表面を樹脂で被覆したものである。樹脂による被覆を行わない場合は、スムーズにトナーと摩擦帯電させることができなくなる恐れがある。さらにキャリア芯材表面にトナーが付着し帯電しなくなる現象が発生しやすく、キャリアの長寿命化が達成できなくなるため好ましくない。被覆する樹脂としてはシリコン樹脂又は変性シリコン樹脂が望ましい。変性シリコン樹脂としてはアクリル変性、エポキシ変性、ウレタン変性等が好ましい。さらにシランカップリング剤を併用することでコーティング層の強度を上げることにもできる。シランカップリング剤としては直鎖アルキルシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、フッ素シランカップリング剤等が好ましい。

10

【0047】

樹脂の被覆量は、キャリア芯材に対して0.01～10.0重量%が好ましく、0.3～7.0重量%がさらに好ましい。最も好ましくは0.5～5.0重量%である。被覆量が0.01重量%未満ではキャリア芯材表面に均一な被覆層を形成することが難しく、また10.0重量%を超えるとキャリア粒子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。

【0048】

上記樹脂の硬化又は架橋用の触媒としては、硬化又は架橋時間の制御のしやすさから有機スズ以外の触媒が好ましく、特に4級アンモニウム塩触媒、アルミニウム触媒又はチタン触媒を含有していることが望ましい。より帯電特性を安定させる点から言えばアルミニウム触媒を含有していることが望ましい。さらに有機スズ触媒は内分泌かく乱化学物質であり被覆作業に従事する作業者に対して悪影響を及ぼす可能性がある。

20

【0049】

<本発明に係る電子写真用フェライトキャリア芯材及び電子写真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用フェライトキャリア芯材及び電子写真用フェライトキャリアの製造方法について説明する。

【0050】

本発明に係る製造方法では、例えば湿式合成により生成したFeとMnを主成分とした複合酸化物粒子を用いる。湿式合成により得られたFe-Mn複合酸化物は原子レベルでFeとMnが混合されているのはいうまでもないが、原料の一次粒子径が小さく、焼成による体積変化は粒径が数～数十ミクロン程度の α -Fe₂O₃及びマンガン化合物を使った場合と比較して大きいので焼成前粒子を比較的大きく作ることができる。一般に粒径の大きいものほど分級しやすく、粒径が小さくなるに従って分級しにくくなる。そのため焼成前の粒径が大きい状態で分級しておけば焼成後も粒度分布が比較的揃いやすく、後工程での負担が少ないメリットがある。また、原料の一次粒子径が小さいため表面エネルギーが高く反応性に優れているので、より低温で焼結が可能となっており、キャリア芯材粒子の表面性を制御しやすい。この複合酸化物の製造方法は、例えば次の通りである。

30

【0051】

硫酸第一鉄等の第一鉄塩と硫酸マンガン等の可溶性マンガン塩を温水に溶解する(溶液A)。

40

【0052】

次に、第一鉄塩及び可溶性マンガン塩が完全に中和する量のアルカリを水に溶解する(溶液B)。アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が例示される。

【0053】

添加する有機酸については、Fe²⁺及びMn²⁺の総モル数からFe²⁺及びMn²⁺がFe₃O₄及びMnFe₂O₄になった時の重量を計算し、その合計重量に対して1重量%にあたる有機酸を温水に溶解する。有機酸は、カルボキシル基を2個以上もってい

50

るものが望ましく、酒石酸が好ましく用いられる。

【0054】

溶液Bに上記有機酸水溶液を添加し、例えば90に昇温する(溶液C)。

【0055】

上記温度を保持した溶液Cに溶液Aを攪拌しながら添加する(スラリーD)。Fe(OH)₂及びMn(OH)₂を含有するスラリーDにアルカリ溶液を加えてpHを9~11.5に調整する。アルカリ溶液としては、上記と同様の水酸化ナトリウム等が用いられる。

【0056】

次に、スラリーDに酸化剤を加え、Fe²⁺及びFe(OH)₂が完全になくなるまで酸化する。酸化剤としては、空気、酸素、過酸化水素水、硝酸ナトリウム等が用いられるが、酸化速度の点から圧縮空気が好ましく用いられる。酸化速度は、スラリーD中のFe²⁺濃度にもよるが、平均で1時間当たり3~10g/l程度が好ましい。

【0057】

酸化の程度は、スラリーD中に酸化する物質が残っているかどうかで判定する。すなわち、Fe²⁺及びFe(OH)₂がなくなったかどうかの判定は、スラリーDをサンプリングし、硫酸酸性とした後に、過マンガン酸カリウムの滴定によって判断するか、ORP計の電位の変化により判定する。

【0058】

酸化終了後、pH調整剤によりスラリーDのpHを6程度まで下げて、スラリー中に存在するFe及びMn以外の余分な水酸化物を溶解させた後、フィルタープレス等の固液分離方法により固形物の表面に残った塩分を除去した後に固形物と水分に分離する。pH調整剤としては、低濃度の希硫酸又は希塩酸が使用できる。

【0059】

固形物を乾燥機に入れて水分がなくなるまで乾燥させ、粉碎装置にて粉碎し、Fe-Mn複合酸化物を得る。

【0060】

この複合酸化物粒子は、平均粒径が1μm以下であることが望ましい。平均粒径が1μmを超える場合、原料粒子の表面エネルギーが低くなるため所望の表面性を持ったキャリア芯材を得ることが難しくなるので好ましくない。粒子の形状は、粒状であれば特に限定されないが、八面体を超える多面体又は六面体状であれば、水中での分散性に優れ、攪拌槽型媒体攪拌式粉碎機での粉碎、混合時間が短縮できるので好ましい。

【0061】

本発明に係る製造方法では、上記のような湿式合成により生成したFeとMnを主成分とした複合酸化物粒子は攪拌槽型媒体攪拌式粉碎機等を用いて粉碎、混合される。攪拌槽型媒体攪拌式粉碎機に代えて、よりせん断力の強い高速攪拌型分散装置を用いてもよい。この粉碎及び混合の際、サブミクロンオーダーのMg、Ca、Sr及びTiの炭酸塩や酸化物を水中であらかじめ分散処理を行った後、主原料に添加してもよい。

【0062】

次いで、スプレードライヤーで造粒し、雰囲気制御可能な電気炉で1160以上の温度で焼成する。焼成雰囲気については非酸化性雰囲気が好ましい。焼成時に酸素濃度が高くなることは結晶中にα-Fe₂O₃を生成させやすくなる。それにより所望の抵抗及び磁化が実現できなくなる恐れがある。酸素濃度は低い方が良い。雰囲気制御としては窒素ガス、アンモニアガス、水素ガス等の非酸化性または還元性のガスを使えばよいが安全性の面から窒素ガスを単独で使うか、窒素ガスを酸素または大気と混合して使うのが良い。

【0063】

焼成雰囲気は酸素濃度が5体積%以下であることが好ましい。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良くない。さらに、フェライトキャリア芯材の抵抗が高くなるため所望のフェライトキャリア芯材が得られなくなる可能性が高くなる。この点からより高磁化のフェライトキャリア芯材を得るた

めには酸素濃度が3体積%以下であることがさらに好ましく、酸素濃度が1体積%以下であることが最も好ましい。

【0064】

その後、焼成物を衝撃式粉砕機を用いて解砕後、分級を行い、フェライトキャリア芯材を得る。分級方法としては、各種篩を用いるか、気流分級を用いるとよい。

【0065】

また、上記フェライトキャリア芯材に、上述したような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。

10

【0066】

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。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。

【0067】

<本発明に係る電子写真用現像剤>

本発明に係る電子写真用現像剤について説明する。

【0068】

本発明の現像剤を構成するトナー粒子には、粉砕法によって製造される粉砕トナー粒子と、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。

20

【0069】

粉砕トナー粒子は、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、粉砕、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。

【0070】

粉砕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、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。これらは単独または混合して用いられる。

30

【0071】

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。

【0072】

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。

40

【0073】

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

50

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外添剤を添加する。

【0074】

さらに、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。

【0075】

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 α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類等を挙げることができる。

【0076】

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、パーマネントレッド、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。

【0077】

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。

【0078】

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、ソルビ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。さらに、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。

【0079】

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の使用量は、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ことから、単量体の分散安定性が確保され、かつ重合トナー粒子の環境依存性に過度の影響を及ぼしにくい上記範囲内の量で使用する事が好ましい。

【0080】

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。本発明で使用する事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、水溶性パーオキサイ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

10

20

30

40

50

溶性パーオキサイド化合物を挙げることができる。

【0081】

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。

【0082】

さらに、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。

【0083】

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。

【0084】

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、フッ素微粒子、アクリル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。

【0085】

さらに、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。

【0086】

上記のようにして製造されたトナー粒子の平均粒径は、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 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、帯電能力が低下しカブリやトナー飛散を引き起こし易く、 $15 \mu\text{m}$ を超えると、画質が劣化する原因となる。

【0087】

上記のように製造されたキャリアとトナーとを混合し、電子写真用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、 $3 \sim 15\%$ に設定することが好ましい。 3% 未満であると所望の画像濃度が得にくく、 15% を超えると、トナー飛散やかぶりが発生し易くなる。

【0088】

上記のように混合された現像剤は、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。

【0089】

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】

【0090】

[実施例1]

(Fe-Mn複合酸化物の生成)

60の温水に FeSO_4 と MnSO_4 をモル比で $\text{Fe}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 8 : 1$ となるように溶解した(溶液A)。

【0091】

FeSO_4 と MnSO_4 が完全に中和する量の NaOH を水に溶解した(溶液B)。

【0092】

溶液Bに溶液Aに存在する Fe^{2+} 及び Mn^{2+} の総モル数から Fe^{2+} 及び Mn^{2+}

10

20

30

40

50

が Fe_3O_4 及び MnFe_2O_4 になった時の重量を計算し、その合計重量に対して 1 重量 % にあたる酒石酸をあらかじめ温水に溶解させた後、溶液 B に添加し 90 に昇温した (溶液 C)。

【0093】

90 を維持したまま溶液 C に溶液 A を攪拌しながら添加した (スラリー D)。この $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を含有するスラリー D の pH を NaOH を加えて 10.5 にし、圧縮空気をスラリー中で分散させて Fe^{2+} 及び $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がなくなるまでスラリー D を酸化した。 Fe^{2+} 及び $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がなくなったかどうかの確認はスラリー D をサンプリングし硫酸酸性とした後に過マンガン酸カリウムの滴定によって判断した。

10

【0094】

酸化終了後、pH 調整剤 (希硫酸) を用いてスラリー D の pH を 6 まで下げてスラリー中の余分な水酸化物を溶解させた後、フィルタープレス等の固液分離方法により固形物の表面に残った塩分を除去した。さらに固形物と水分を分離し、固形物を乾燥機に入れて水分がなくなるまで乾燥させ、粉碎装置にて粉碎し、 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 複合酸化物を得た。この $\text{Fe}-\text{Mn}$ 複合酸化物は、多面体形状で平均粒径は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、 Fe と Mn のモル比 (Fe/Mn) はおよそ $\text{Fe}:\text{Mn}=8:1$ であった。

【0095】

(フェライトキャリア芯材の製造)

上記 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 複合酸化物を固形分 45 重量 % となるように水を加えて攪拌槽型媒体攪拌式粉碎機にて粉碎、混合し、次いで、スプレードライヤーで造粒し、焼成前粒子 (平均粒径 $36\text{ }\mu\text{m}$) を得た。雰囲気制御可能な電気炉にて焼成 (焼成温度 1250 、酸素濃度: 0 体積 %) を行い、マンガンフェライトを主成分とする焼成物を得た。X 線回折にて結晶構造を確認したところ強い Fe_3O_4 及び MnFe_2O_4 のピークが確認されマンガンフェライトが主成分であることが確認された。

20

【0096】

焼成物を衝撃式粉碎機にて解砕後、分級を行い平均粒径 $35\text{ }\mu\text{m}$ の球状マンガンフェライト芯材粒子を得た。分級を行う際、 $-16\text{ }\mu\text{m}$ が 5 % 以下となるようにした。

【0097】

[実施例 2]

実施例 1 で得られたのと同様の焼成物を解砕および分級して平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ の球状マンガンフェライトキャリア芯材粒子とした以外は実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

30

【0098】

[実施例 3]

スプレードライヤーで焼成前粒子の平均粒径を $103\text{ }\mu\text{m}$ とし、雰囲気制御可能な電気炉にて焼成 (焼成温度 1250 、酸素濃度: 0 体積 %) を行い、マンガンフェライト焼成物を得た。焼成物を解砕および分級して平均粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ の球状マンガンフェライトキャリア芯材粒子を得た。

【0099】

[実施例 4]

焼成温度を 1170 とした以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。得られたキャリア芯材粒子を X 線回折にて結晶構造を確認したところ強い Fe_3O_4 及び MnFe_2O_4 のピークの他にごく弱い Fe_2O_3 のピークが確認され実施例 1 と同様にマンガンフェライトが主成分であることが確認された。

40

【0100】

[実施例 5]

湿式合成により得られた $\text{Fe}-\text{Mn}$ 複合酸化物の Fe と Mn のモル比 (Fe/Mn) を $\text{Fe}:\text{Mn}=4:1$ とした以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【0101】

50

[実施例 6]

湿式合成により得られた Fe - Mn 複合酸化物の Fe と Mn のモル比 (Fe / Mn) を Fe : Mn = 16 : 1 とした以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0102 】

[実施例 7]

MgCO₃ (平均粒径 0.8 μm) を固形分 45 重量% となるように水を加え水中で分散装置 (IKA 社製 ULTRA - TURRAX T - 50) を使用して分散処理を行った。得られた分散液を Fe と Mn と Mg のモル比が 8 : 1 : 0.25 となるように MgCO₃ の分散液を添加した以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0103 】

[実施例 8]

MgCO₃ の代わりに CaCO₃ の分散液を添加した以外は、実施例 9 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0104 】

[実施例 9]

MgCO₃ の代わりに SrCO₃ の分散液を添加した以外は、実施例 9 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0105 】

[実施例 10]

TiO₂ (平均粒径 0.2 μm) を固形分 45 重量% となるように水を加え水中で分散装置 (IKA 社製 ULTRA - TURRAX T - 50) を使用して分散処理を行った。Fe と Mn と Ti のモル比が 8 : 1 : 0.25 となるように TiO₂ の分散液を添加した以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 比較例 】

【 0106 】

[比較例 1]

原料を α - Fe₂O₃ (平均粒径 5 μm) と MnCO₃ (平均粒径 5 μm) を用いて固形分 45 重量% となるように水を加えて攪拌槽型媒体攪拌式粉砕機にて粉砕、混合し、次いで、スプレードライヤーで造粒した以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0107 】

[比較例 2]

原料として湿式合成により得られたマグネタイト粒子 (平均粒径 0.2 μm。八面体形状) を用いて固形分 45 重量% となるように水を加えて攪拌槽型媒体攪拌式粉砕機にて粉砕、混合し、次いで、スプレードライヤーで造粒した以外は、実施例 1 と同様にしてキャリア芯材粒子を得た。

【 0108 】

[比較例 3]

焼成雰囲気を大気とした以外は、実施例 1 と同様にキャリア芯材粒子を得た。

【 0109 】

[実施例 11 ~ 20 及び比較例 4 ~ 6]

【 0110 】

信越化学工業 (株) 社製シリコーン樹脂 KR - 350 を固形分換算で 150 g 及びアルミニウム触媒 (東レ・ダウコーニング (株) 社製 CAT - AC) を固形分換算で 2.5 g とトルエン 150 g 及び MEK 150 g を混合したものを準備した。

【 0111 】

準備した溶液を実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 で得られた各々のキャリア芯材 10 K g に万能混合攪拌機を 50 に保温しながら被覆した。常温にてトルエン及び MEK が揮発しきったのを確認後、熱風乾燥機により 250 で 2 時間硬化を行った。

【 0112 】

10

20

30

40

50

硬化後、解砕及び分級、磁力選鉱を行い、各々樹脂被覆キャリア粒子とした

【0113】

[実施例21]

被覆樹脂を信越化学工業(株)社製アクリル変性シリコーン樹脂KR-9706とした以外は、実施例11と同様にして樹脂被覆キャリア粒子を得た。

【0114】

[実施例22]

触媒をチタン触媒(松本製薬工業(株)社製オルガチックスTC-100)とした以外は、実施例11と同様にして樹脂被覆キャリア粒子を得た。

【0115】

[実施例23]

触媒を4級アンモニウム塩触媒(GE東芝シリコーン(株)社製CR-13)とした以外は、実施例11と同様にして樹脂被覆キャリア粒子を得た。

【0116】

[評価試験]

1. フェライトキャリア芯材の評価

実施例1~10及び比較例1~3のフェライトキャリア芯材の特性を評価した。結果を表1に示す。特性評価は、平均粒径、表面性(10 μ m四方当たりの領域数、表面性)、X線回折、元素の均一性(結晶子径)、粉体特性(真密度、流動性、見掛け密度)、磁気特性(磁化、残留磁化、保磁力、飛散物磁化)及び電気的特性(体積抵抗)について行い、その結果を表1に示す。また、実施例2及び比較例1のSEM写真を図1及び2に示す。

【0117】

<特性評価>

特性評価は、下記の方法によって測定した。

【0118】

(平均粒径)

日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計(Model 9320-X100)を用いて測定した。

【0119】

(表面性)

SEM写真を撮影し、キャリア芯材粒子30個のそれぞれ中心付近10 μ m四方当たりの分割数を測定し、測定個数で平均した値(小数点以下切り捨て)を分割数とした。

【0120】

(結晶子径)

X線回折により測定し、65°~80°付近に出現したもっとも強いスピネルのピークを使って算出した。

【0121】

(真比重)

JIS R9301-2-1に準拠して、ピクノメーターを用いて測定した。

【0122】

(流動性)

JIS-Z2502(金属粉の流動性試験法)に準じた方法で流動性を測定した。

【0123】

(見掛け密度)

JIS-Z2504(金属粉の見掛け密度試験法)に従って測定した。

【0124】

(磁気特性)

積分型B-HトレーサーBHU-60型((株)理研電子製)を使用して測定した。電磁石間に磁場測定用Hコイル及び磁化測定用4 π Iコイルを入れた。この場合、試料は4

10

20

30

40

50

π 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 4π I コイルの出力をそれぞれ積分し、H 出力を X 軸に、 4π 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 1 g、試料充填セル：内径 7 mm $\phi \pm 0.02$ mm、高さ 10 mm ± 0.1 mm、 4π I コイル：巻数 30 回にて測定した。なお、本体磁化及び飛散物磁化は、上述した方法により測定した。

【0125】

(体積抵抗)

断面積が 4 cm^2 のフッ素樹脂製のシリンダーに高さ 4 mm 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 1 Kg 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 6517 A 型絶縁抵抗測定器にて印加電圧 100 V の時の抵抗を測定し、体積抵抗を算出した。

【0126】

2. 樹脂被覆フェライトキャリアの評価

実施例 11 ~ 23 及び比較例 4 ~ 6 の樹脂被覆フェライトキャリアの特性を評価した。結果を表 2 に示す。特性評価は、電気的特性（体積抵抗）及び攪拌時間別の帯電特性について行った。

【0127】

< 特性評価 >

特性評価は、下記の方法によって測定した。

【0128】

(体積抵抗)

上記と同様の方法で行った。

【0129】

(帯電量)

キャリア 23 g、トナー 2 g（トナー濃度 8 %）を 100 cc のガラス瓶に入れてボールミルによる攪拌を行い、攪拌時間ごとにサンプリングし帯電量を測定した。ボールミルの攪拌は 100 rpm でガラス瓶が回転するようにあわせた。また、帯電量はエッピング社製 q / m - meter にて測定した。

【0130】

【表 1】

No.	原料の条件						焼成条件		キャリア芯材の特性値														
	原料の種類	原料の粒径 (μm)	Fe(mol)	Mn(mol)	その他の添加元素				平均粒径	表面性	X線回折			元素の均一性	粉体特性				磁気特性 (3K-1000/ $4\pi\cdot\text{A}/\text{m}$)				電気的特性
					種類	量(mol)	分割された部分の数(平均)	Fe_2O_3 ピーク			MnFe_2O_4 ピーク	Fe_3O_4 ピーク	結晶子径 (Å)		真比重 (g/cm^3)	流動性 (sec/50cc)	見掛け密度 (g/cm^3)	磁化(Am^2/kg)	残留磁化 (Am^2/kg)	保磁力(1000/ $4\pi\cdot\text{A}/\text{m}$)	飛散物磁化 (Am^2/kg)	飛散物磁化/磁化	
実施例1	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	-	-	1250	N_2	35	10	あり	あり	なし	174.8	5.0	41.8	2.24	91.2	1	<10	89.2	0.98	2.5×10^2
実施例2	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	-	-	1250	N_2	20	10	あり	あり	なし	174.8	5.0	58.5	2.09	91.2	1	<10	88.1	0.97	6.5×10^2
実施例3	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	-	-	1250	N_2	100	14	あり	あり	なし	176.4	5.0	21.9	2.64	90.8	1	<10	88.3	0.97	1.5×10^2
実施例4	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	-	-	1170	N_2	35	24	あり	あり	わずかにあり	375.2	5.0	48.9	2.12	78.7	1	<10	75.0	0.95	4.8×10^3
実施例5	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	4	1	-	-	1250	N_2	35	12	あり	あり	なし	158.1	5.0	44.9	2.26	90.1	4	20	86.1	0.96	7.2×10^2
実施例6	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	16	1	-	-	1250	N_2	35	6	あり	あり	なし	180.5	5.0	47.8	2.25	94.2	2	<10	92.5	0.98	1.1×10^2
実施例7	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	Mg(MgCO_3 , $0.8\mu\text{m}$)	0.25	1250	N_2	35	9	あり	あり	なし	131.4	4.8	44.8	1.98	85.6	1	<10	83.6	0.98	4.2×10^4
実施例8	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	Ca(CaCO_3 , $0.8\mu\text{m}$)	0.25	1250	N_2	35	3	あり	あり	なし	140.1	4.8	45.0	2.01	86.2	1	<10	85.4	0.99	3.5×10^3
実施例9	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	Sr(SrCO_3 , $0.8\mu\text{m}$)	0.25	1250	N_2	35	8	あり	あり	なし	135.4	5.0	47.2	2.11	84.3	3	15	81.0	0.96	8.8×10^4
実施例10	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	Ti(TiO_2 , $2\mu\text{m}$)	0.25	1250	N_2	35	5	あり	あり	なし	151.2	4.9	47.4	2.15	79.3	3	20	75.1	0.95	1.1×10^3
比較例1	粉末($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3)	5	8	1	-	-	1250	N_2	20	1	あり	あり	なし	101.6	5.1	流れず	2.19	88.6	2	10	50.5	0.57	4.5×10^2
比較例2	湿式合成(八面体マグネサイト)	0.2	8	0	-	-	1250	N_2	20	1	あり	なし	あり	171.6	5.2	流れず	2.28	88.6	8	40	85.9	0.97	5.5×10^1
比較例3	湿式合成(Fe-Mn複合酸化物)	0.2	8	1	-	-	1250	大気	20	10	なし	わずかにあり	あり	415.6	5.0	流れず	2.16	32.0	2	15	30.1	0.94	7.7×10^3

【0131】

10

20

30

40

【表 2】

	被覆するキャリア芯材	表面被覆						得られた被覆キャリアの評価結果				
		被覆樹脂		触媒		キュア条件		電気的特性 体積抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	攪拌時間別の帯電量($\mu\text{C/g}$)			
		種類	量(固形分換算)	種類	量(固形分換算)	温度	時間		1min	5min	15min	30min
実施例 11	実施例 1 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	2.1×10^{10}	27.1	31.1	30.6	29.9
実施例 12	実施例 2 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	2.9×10^9	28.4	32.2	32.1	31.7
実施例 13	実施例 3 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	1.8×10^{12}	22.3	28.9	27.7	25.5
実施例 14	実施例 4 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	8.9×10^{11}	29.2	33.8	32.5	31.7
実施例 15	実施例 5 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	1.8×10^{10}	26.5	31.9	31.3	30.5
実施例 16	実施例 6 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	8.0×10^9	25.2	30.4	29.8	29.4
実施例 17	実施例 7 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	4.6×10^{11}	25.9	30.3	29.1	28.2
実施例 18	実施例 8 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	7.3×10^9	26.1	30.7	29.5	28.8
実施例 19	実施例 9 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	6.6×10^{10}	26.9	32.0	31.7	31.0
実施例 20	実施例 10 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	9.2×10^{11}	27.1	33.8	33.4	32.8
実施例 21	実施例 1 で得られたキャリア芯材	アクリル変性シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	1.9×10^{11}	37.1	42.1	40.5	39.3
実施例 22	実施例 1 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	チタン触媒	2.5g	250°C	2hr	6.9×10^{10}	24.2	30.1	29.5	28.9
実施例 23	実施例 1 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	4級アンモニウム塩	2.5g	250°C	2hr	8.9×10^{10}	24.8	31.1	30.6	28.5
比較例 4	比較例 1 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	7.0×10^{10}	14.9	34.3	28.6	19.7
比較例 5	比較例 2 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	9.7×10^7	12.2	29.2	21.9	13.8
比較例 6	比較例 3 で得られたキャリア芯材	シリコーン樹脂	150g	アルミニウム触媒	2.5g	250°C	2hr	1.2×10^{13}	7.2	16.8	25.5	34.3

【0132】

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ~ 10 は、飛散物磁化 $\sigma_{\text{飛散物}}$ と本体磁化 $\sigma_{\text{本体}}$ の比 ($\sigma_{\text{飛散物}} / \sigma_{\text{本体}}$) が 0.95 よりも大きくなり、飛散物はキャリア芯材本体とほぼ同じ組成で遠心力により飛散しているだけであることが確認された。一方、比較例 1 及び 3 は、飛散物磁化 $\sigma_{\text{飛散物}}$ と本体磁化 $\sigma_{\text{本体}}$ の比 ($\sigma_{\text{飛散物}} / \sigma_{\text{本体}}$) が 0.95 を下回り、遠心力だけでなく、組成が均一でないことに起因する磁化の低下に伴うキャリア飛散であることが判る。比較例 3 は X 線回折でキャリア芯材を測定したところ、強い Fe_2O_3 のピークの他にごく弱い MnFe_2O_4 のピークが検出され、 Fe_3O_4 のピークは検出されなかった。このことから主成分が比較例 3 はマンガンフェライトではなく、 Fe_2O_3 になっていることが判った。また、実施例 1 ~ 10 は、表面状態がいずれもはっきりした凹凸が存在するにもかかわらず真密度及び見掛け密度は凹凸のほとんど無いフェライトキャリア芯材と同程度であった。また、比較例 2 は、残留磁化や保磁力が高いものであった。さらに、比較例 1 ~ 3 は、いずれも流動性に劣っていた。

【0133】

表 2 の結果から明らかなように、実施例 11 ~ 23 は、帯電量の立ち上がりが早だけでなく、評価中も変動が少なく安定した結果が得られた。これに対し、比較例 4 ~ 6 は、帯電量の立ち上がりが遅いだけでなく、安定性が劣る結果となり、特に比較例 5 は帯電量

10

20

30

40

50

が低かった。また、比較例 6 は、体積抵抗が高いものであった。

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明に係る電子写真用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、低抵抗である。そして、このフェライトキャリア芯材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特性を有し、現像機の高速度化及びフルカラー化に充分対応することができる。また、本発明に係る製造方法によって、上記電子写真用フェライトキャリアが生産性をもって安定して製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図1】図1は、実施例2のSEM写真である。

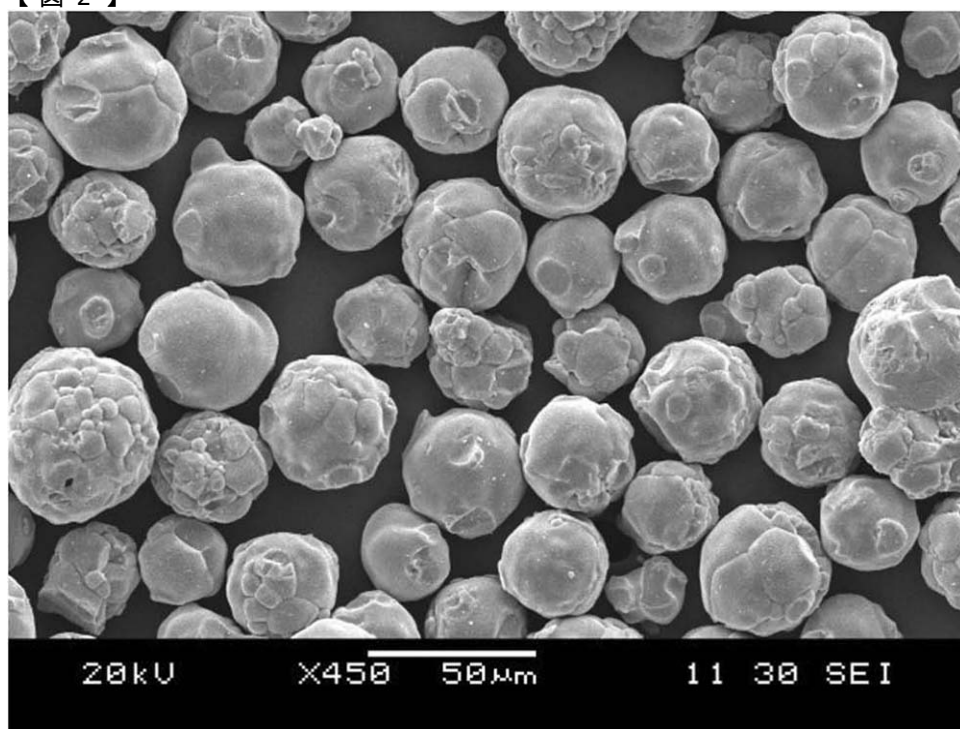
【図2】図2は、比較例1のSEM写真である。

10

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 本庄 俊夫

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 BA07 BA11 CA12 CB04 CB10 DA05 EA01 EA02
EA05 EA07 EA10 FA01