(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050644 A1

(51) 国際特許分類:
H01F 1/20 (2006.01) *G03G 9/113* (2006.01)
G03G 9/107 (2006.01) *H01F 1/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075093

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 18 日(18.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-213299 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP

(71) 出願人: ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP). ＤＯＷＡ　ＩＰクリエイション株式会社 (DOWA IP CREATION CO., LTD) [JP/JP]; 〒7028053 岡山県岡山市南区築港栄町７番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 赤田　公宏 (Akada Kimihiro); 〒7028053 岡山県岡山市南区築港栄町７番地　ＤＯＷＡ　ＩＰクリエイション株式会社内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 山田　茂樹 (Yamada Shigeki); 〒6308253 奈良県奈良市内侍原町６番地　奈良県林業会館３階 Nara (JP).

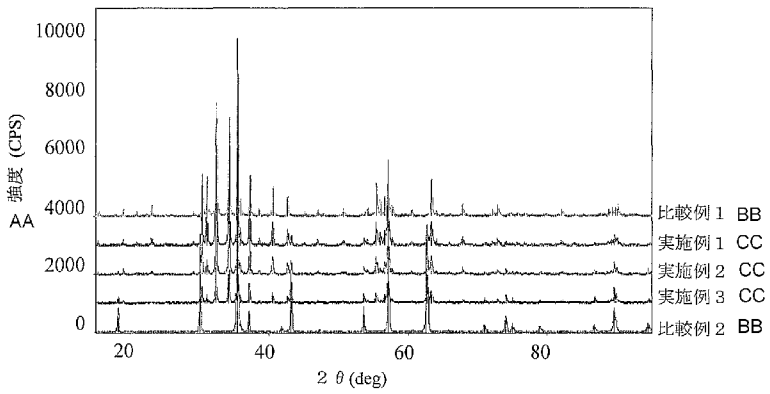
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: SINTERED PARTICLES, CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER USING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND SINTERED PARTICLES

(54) 発明の名称 : 焼結粒子及びそれを用いた電子写真現像剤用キャリア、電子写真用現像剤並びに焼結粒子の製造方法



AA Intensity
BB Comparative example
CC Example

(57) **Abstract**: In the present invention, at least two magnetic phases having different coercive forces are formed in sintered particles, and included is metal oxide the melting point of which is 500°C or less. The content of metal oxide is preferably within the range of 0.1-3.0 wt%, and as the metal oxide, boron oxide is preferable. If there are two magnetic phases having different coercive forces, it is preferable for the magnetic phase having the higher coercive force to have a hexagonal crystal structure, and for the magnetic phase having the lower coercive force to have a spinel crystal structure. It is preferable for the magnetic phase having the higher coercive force to be derived from any of strontium ferrite, barium ferrite, calcium ferrite, and lead ferrite, and for the magnetic phase having the lower coercive force to be derived from any of magnetite, manganese zinc ferrite, nickel-zinc ferrite, manganese-magnesium ferrite, lithium ferrite, copper ferrite, and copper-zinc ferrite.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/050644 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

保磁力の異なる少なくとも２つの磁性相を焼結粒子に形成するとともに、融点が５００℃以下の金属酸化物を含有させる。ここで、金属酸化物の含有量は０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％の範囲が好ましい。また、金属酸化物としては酸化ホウ素が好ましい。保磁力の異なる磁性相が２つの場合、保磁力の高い磁性相が六方晶型結晶構造を有し、保磁力の低い磁性相がスピネル型結晶構造を有するのが好ましく、保磁力の高い磁性相としては、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかに由来するものがこのましく、保磁力の低い磁性相としては、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトのいずれかに由来するものものが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ：

焼結粒子及びそれを用いた電子写真現像剤用キャリア、電子写真用現像剤並びに焼結粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は焼結粒子及びそれを用いた電子写真現像剤用キャリア、電子写真用現像剤並びに焼結粒子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 例えば、電子写真方式を用いたファクシミリやプリンター、複写機などの画像形成装置では、感光体の表面に形成された静電潜像にトナーを付着させて可視像化し、この可視像を用紙等に転写した後、加熱及び加圧して定着させている。高画質化やカラー化の観点から、現像剤としては、キャリアとトナーとを含むいわゆる二成分現像剤が広く使用されている。

[0003] 二成分現像剤を用いた現像方式では、キャリアとトナーとを現像装置内で撹拌混合し、摩擦によってトナーを所定量まで帯電させる。そして、回転する現像ローラに現像剤を供給し、現像ローラ上で磁気ブラシを形成させて、磁気ブラシを介して感光体へトナーを電気的に移動させて感光体上の静電潜像を可視像化する。

[0004] 可視像化された画像の濃度や解像度、階調性など画質は、磁気ブラシの穂立ち及び密度の影響を受けることが知られている。また、磁気ブラシの穂立ち及び密度は、キャリアの保磁力と密接に関係していることも知られている。すなわち、キャリアの保磁力が大きいと、磁気ブラシの穂立ちが低くなって密度が高くなり、解像度と階調性は高くなるが画像濃度は低くなる。一方、キャリアの保磁力が小さいと、磁気ブラシの穂立ちが高くなって密度が低くなり、画像濃度は高くなるが解像度と階調性は低くなる。加えて、一般に、キャリアの保磁力が大きくなると、飽和磁化などの磁化は低下する傾向にある。

[0005] そこで、キャリアの保磁力と磁化とを所望値にするため、例えば保磁力の高いキャリアと保磁力の低いキャリアとを混合して使用する方法（特許文献１を参照）や、保磁力の高い磁性粒子と保磁力の低い磁性粒子とをバインダーで結合させていわゆる磁性体分散樹脂キャリアとする方法（特許文献２）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-196540号公報

特許文献2：特開平10-268575号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、保磁力の高いキャリアと保磁力の低いキャリアとを混合して使用する方法では、保磁力の高いキャリアと保磁力の低いキャリアとが分離して偏在することがあり、必ずしも良好な結果が得られない。また、磁性体分散樹脂キャリアでは、保磁力の異なる粒子が別々の挙動をして偏在する問題はなくなるが、キャリアの割れや欠けが発生しやすい。特に、近年は画像形成速度の高速化に伴って現像剤の撹拌速度及び搬送速度も速くなっており、従来に比べてキャリアにかかるストレスが大きく、キャリアの物理的強度の向上が望まれている。

[0008] 本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、所望の保磁力と磁化、そして高い強度とを有し、電子写真方式の画像形成装置のキャリアとして用いた場合に、高い画像濃度と解像度、階調性とが得られ、画像形成速度が速くなっても割れや欠けが生じることがない焼結粒子を提供することにある。

[0009] また本発明の目的は、安定して高画質を得ることができる電子写真現像剤用キャリア及び電子写真用現像剤を提供することにある。

[0010] さらに本発明の目的は、前記焼結粒子を効果的に製造できる方法を提供す

ることにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明によれば、保磁力の異なる少なくとも２つの磁性相と、融点が５００℃以下の金属酸化物とを有することを特徴とする焼結粒子が提供される。

[0012] 前記金属酸化物の含有量は、０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％の範囲であるのが好ましい。

[0013] また、前記金属酸化物としては酸化ホウ素が好ましい。

[0014] 保磁力の異なる磁性相が２つの場合、保磁力の高い磁性相が六方晶型結晶構造を有し、保磁力の低い磁性相がスピネル型結晶構造を有するのが好ましい。さらには、保磁力の高い磁性相は、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかに由来するものであり、保磁力の低い磁性相は、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトのいずれかに由来するものであるのが好ましい。

[0015] 焼結粒子の平均粒子径は、１０μｍ～１００μｍの範囲が好ましい。なお、焼結粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（日機装株式会社製マイクロトラック、Ｍｏｄｅｌ ９３２０－Ｘ１００）を用いて測定したものである。

[0016] また本発明によれば、前記のいずれかに記載の焼結粒子を樹脂で被覆したことを特徴とする電子写真現像用キャリアが提供される。

[0017] さらに本発明によれば、前記の電子写真現像用キャリアとトナーとを含むことを特徴とする電子写真用現像剤が提供される。

[0018] そしてまた本発明によれば、保磁力の異なる少なくとも２種類の磁性粒子と、融点が５００℃以下の金属酸化物と、媒体液とを混合してスラリーを得る第１工程と、前記スラリーを噴霧乾燥させて造粒物を得る第２工程と、前記造粒物を焼成して焼成物を得る第３工程とを有することを特徴とする焼結粒子の製造方法が提供される。

[0019] ここで、前記金属酸化物の添加量は焼結粒子の総質量に対し、０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％の範囲であるのが好ましい。

[0020] また、前記金属酸化物としては酸化ホウ素が好ましい。

[0021] 第１工程において、保磁力の異なる２種類の磁性粒子を用い、保磁力の高い磁性粒子として六方晶型結晶構造を有するものを用い、保磁力の低い磁性粒子としてスピネル型結晶構造を有するものを用いてもよい。保磁力の高い磁性粒子としては、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかが好ましく、保磁力の低い磁性粒子としては、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトのいずれかが好ましい。

[0022] 前記少なくとも２種類の磁性粒子の平均粒径としてはいずれも１μｍ以下であるのが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明の焼結粒子は、保磁力の異なる少なくとも２つの磁性相を有するので、それぞれの磁性相の保持力や比率を変えることによって、保磁力と磁化とを所望値に調整することができる。さらに、本発明の焼結粒子は焼成された粒子であり、異なる磁性相が融点が５００℃以下の金属酸化物によって強固に結着されているので高い強度を有する。これにより、電子写真方式の画像形成装置のキャリアとして用いた場合に、高い画像濃度と解像度、階調性とが得られ、画像形成速度が速くなっても割れや欠けが生じることがない。

[0024] 本発明の電子写真現像剤用キャリア及び電子写真用現像剤によれば、画像形成速度の高速化に対応することができると共に、安定して高画質を得ることができる。

[0025] また本発明の製造方法によれば、所望の保磁力と磁化、そして高い強度とを有し、電子写真方式の画像形成装置のキャリアとして用いた場合に、高い画像濃度と解像度、階調性とが得られ、画像形成速度が速くなっても割れや欠けが生じることがない焼結粒子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例１～３及び比較例１，２の焼結粒子のＸ線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明に係る焼結粒子についてまず説明する。本発明に係る焼結粒子の大きな特徴は、保磁力の異なる少なくとも２つの磁性相を有すること、そして、融点が５００℃以下の金属酸化物を有することにある。それぞれの磁性相の保持力や比率を変えることによって、保磁力と磁化とを所望値に調整することができる。また、異なる磁性相が、融点が５００℃以下の金属酸化物によって強固に結着しているので、従来の磁性体分散樹脂キャリアに比べて機械的強度が格段に高い。

[0028] 本発明で使用する金属酸化物としては融点が５００℃以下であれば特に限定はなく、酸化ホウ素（融点：４８０℃、三酸化二ホウ素）、酸化リン（融点：３４０℃）などが挙げられる。これらの中でも酸化ホウ素が好適に使用される。また、焼結粒子における金属酸化物の含有量としては、０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％（質量％）の範囲が好ましい。特に、０．５ｗｔ％～２．５ｗｔ％が好ましい。金属酸化物の含有量が０．１ｗｔ％未満であると、粒子強度の向上が発現しにくく、３．０ｗｔ％を超えると、磁気特性には大きく影響がないものの、解像度の低下が生じる場合もある。なお、焼結粒子における金属酸化物の存在位置については、金属酸化物の含有量が少ないため特定するに十分な測定データは未だ得られていないが、磁性相の境界に主として存在しているものと考えられる。

[0029] 保磁力の異なる磁性相が２つの場合、保磁力の高い磁性相が六方晶型結晶構造を有し、保磁力の低い磁性相がスピネル型結晶構造を有するのが好ましい。このような六方晶型結晶構造を有する磁性相は、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかに由来するものが好ましい。また、スピネル型結晶構造を有する磁性相は、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、

マンガンーマグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅ー亜鉛フェライトのいずれかに由来するものが好ましい。

[0030] 本発明に係る焼結粒子の平均粒径としては１０μｍ～１００μｍの範囲が好ましい。焼結粒子の平均粒径が１０μｍ以上であることで、粒子のそれぞれに必要な磁力が確実に付与され、例えば、焼結粒子をキャリア芯材として用いた場合に、感光体へのキャリア付着が抑制されるようになる。一方、焼結粒子の平均粒径が１００μｍ以下であることで、画像特性を良好に保つことができるようになる。焼結粒子の平均粒径を上記範囲とするには、焼結粒子の製造工程中及び／又は製造工程後に篩等を用いて分級処理を行えばよい。また、粒度分布は分布幅が狭いシャープであるのが好ましい。

[0031] 本発明の焼結粒子は各種用途に用いることができ、例えば、電子写真現像用キャリアや電磁波吸収材、電磁波シールド材用材料粉末、ゴム、プラスチック用充填材・補強材、ペンキ、絵具・接着剤用艶消材、充填材、補強材等として用いることができる。これらの中でも特に電子写真現像用キャリアとして好適に用いられる。

[0032] 本発明の焼結粒子の製造方法に特に限定はないが、以下に説明する本発明に係る製造方法で製造するのが好適である。

[0033] まず、第１工程として、原料として保磁力の異なる少なくとも２種類の磁性粒子と、融点が５００℃以下の金属酸化物とを秤量して媒体液中に投入し混合してスラリーを作製する。それぞれの投入順は特にはなく、同時でもよい。ここで、使用する磁性粒子は、目的とする保磁力及び磁化が得られるように、保磁力の高い磁性粒子と保持力の低い磁性粒子とを適宜選択し組み合わせればよい。また、前記金属酸化物としては粒径０．１μｍ～１０μｍ程度の市販の粉体が好適であり、その添加量としては焼結粒子の総量に対して０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％（質量％）の範囲が好適である。なお、融点が５００℃以下の金属酸化物は、焼成時に融解された当該酸化物の状態が磁性粒子間への分散性に好適であり、固化時の偏在と移動が少なく磁性粒子間を強固に結着できる。

[0034] 保磁力の高い磁性粒子としては六方晶型結晶構造を有するものが好ましい。このような磁性粒子としては、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトなどが挙げられる。一方、保磁力の低い磁性粒子としてはスピネル型結晶構造を有するものが好ましい。このような保磁力の低い磁性粒子としては、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトなどが挙げられる。これらの中から、保磁力の異なる２つ以上の磁性粒子を、目的とする保磁力及び磁化が得られるように適宜選択し組み合わせて使用すればよい。なお、保磁力の高い磁性粒子としては、２００エルステッド以上３０００エルステッド以下の保磁力を有するものが好ましく、保磁力の低い磁性粒子としては、５エルステッド以上２００エルステッド未満の保磁力を有するものが好ましい。これらの磁性粒子の好ましい粒径は５μｍ以下であり、より好ましくは１μｍ以下である。スラリーの固形分濃度は５０ｗｔ％～９０ｗｔ％の範囲が望ましい。

[0035] 本発明で使用する媒体液としては水が好適である。媒体液には、前記の磁性粒子の他、必要によりバインダー、分散剤等を配合してもよい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが好適に使用できる。バインダーの配合量としてはスラリー中の濃度が０．５～２ｗｔ％程度とするのが好ましい。また、分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム等が好適に使用できる。分散剤の配合量としてはスラリー中の濃度が０．５～２ｗｔ％程度とするのが好ましい。その他、潤滑剤や焼結促進剤等を配合してもよい。

[0036] そして、以上のようにして作製されたスラリーを必要により湿式粉砕する。例えば、ボールミルや振動ミルを用いて所定時間湿式粉砕する。粉砕後の原材料の平均粒径は５μｍ以下が好ましく、より好ましくは１μｍ以下である。振動ミルやボールミルには、所定粒径のメディアを内在させるのがよい。メディアの材質としては、鉄系のクロム鋼や酸化物系のジルコニア、チタ

ニア、アルミナなどが挙げられる。粉砕工程の形態としては連続式及び回分式のいずれであってもよい。粉砕物の粒径は、粉砕時間や回転速度、使用するメディアの材質及び粒径などによって調整される。

[0037] 次に、第２工程として、作製されたスラリーを噴霧乾燥させて造粒する。具体的には、スプレードライヤーなどの噴霧乾燥機にスラリーを導入し、雰囲気中へ噴霧することによって球状に造粒する。噴霧乾燥時の雰囲気温度は１００℃～３００℃の範囲が好ましい。これにより、粒径１０μｍ～１００μｍの球状の造粒物が得られる。なお、得られた造粒物は、振動ふるい等を用いて、粗大粒子や微粉を除去し粒度分布をシャープなものとするのが望ましい。

[0038] 次いで、第３工程として、造粒物を加熱炉に投入し焼成させて焼結粒子を生成させる。焼成温度に特に限定はないが、通常、温度７００℃以上で焼結は進み、焼結粒子の形状は維持される。焼成温度の好ましい上限値は１５００℃である。焼成温度が１５００℃以下であると、ヘマタイトの生成が抑えられ磁化の低下が抑制されるからである。したがって、焼成温度としては７００℃～１５００℃の範囲が好ましく、より好ましくは８００℃～９００℃の範囲である。また、焼成時間としては０．５時間～６時間の範囲が好ましく、より好ましくは０．５時間～３時間の範囲である。そして、焼成温度から常温まで焼結粒子を徐々に冷却する。

[0039] 次に、焼結粒子が互いに固着している場合には必要により解粒する。具体的には、例えば、ハンマーミル等によって焼結粒子を解粒する。解粒工程の形態としては連続式及び回分式のいずれであってもよい。そして、必要により、粒径を所定範囲に揃えるため分級を行ってもよい。分級方法としては、風力分級や篩分級など従来公知の方法を用いることができる。また、風力分級機で１次分級した後、振動篩や超音波篩で粒径を所定範囲に揃えるようにしてもよい。さらに、分級工程後に、磁場選鉱機によって非磁性粒子を除去するようにしてもよい。

[0040] その後、必要に応じて、分級後の焼結粒子を酸化性雰囲気中で加熱して、

粒子表面に酸化被膜を形成させて高抵抗化を図ってもよい。酸化性雰囲気としては大気雰囲気または酸素と窒素との混合雰囲気のいずれであってもよい。また、加熱温度は２００℃～８００℃の範囲が好ましく、２５０℃～６００℃の範囲がさらに好ましい。加熱時間は０．５時間～５時間の範囲が好ましい。

[0041] 以上のようにして作製した本発明の焼結粒子を、電子写真現像用キャリアとして用いる場合、焼結粒子をそのまま電子写真現像用キャリアとして用いることもできるが、帯電性等の観点からは、焼結粒子の表面を樹脂で被覆して用いるのが好ましい。

[0042] 焼結粒子の表面を被覆する樹脂としては、従来公知のものが使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ－４－メチルペンテン－１、ポリ塩化ビニリデン、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）樹脂、ポリスチレン、（メタ）アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、並びにポリ塩化ビニル系やポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系等の熱可塑性エストラマー、フッ素シリコーン系樹脂などが挙げられる。

[0043] 焼結粒子の表面を樹脂で被覆するには、樹脂の溶液又は媒体液を焼結粒子に施せばよい。塗布溶液用の溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類溶媒；エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒などの１種又は２種以上を用いることができる。塗布溶液中の樹脂成分濃度は、一般に０．００１～３０ｗｔ％、特に０．００１～２ｗｔ％の範囲内にあるのがよい。

[0044] 焼結粒子への樹脂の被覆方法としては、例えばスプレードライ法や流動床法あるいは流動床を用いたスプレードライ法、浸漬法等を用いることができ

る。これらの中でも、少ない樹脂量で効率的に塗布できる点で流動床法が特に好ましい。樹脂被覆量は、例えば流動床法の場合には吹き付ける樹脂溶液量や吹き付け時間によって調整することができる。

[0045] 本発明に係る電子写真用現像剤は、以上のようにして作製した電子写真現像用キャリアとトナーとを混合してなる。電子写真現像用キャリアとトナーとの混合比に特に限定はなく、使用する現像装置の現像条件などから適宜決定すればよい。一般に現像剤中のトナー濃度は１ｗｔ％～２０ｗｔ％の範囲が好ましい。トナー濃度が１ｗｔ％未満の場合、画像濃度が薄くなりすぎ、他方トナー濃度が２０ｗｔ％を超える場合、現像装置内でトナー飛散が発生し機内汚れや転写紙などの背景部分にトナーが付着する不具合が生じるおそれがあるからである。より好ましいトナー濃度は３～１５ｗｔ％の範囲である。

[0046] 電子写真現像用キャリアとトナーとの混合は、従来公知の混合装置を用いることができる。例えばヘンシェルミキサー、Ｖ型混合機、タンブラーミキサー、ハイブリタイザー等を用いることができる。

実施例

[0047] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

[0048] 実施例１

原料として、保磁力の高い磁性粒子として六方晶型結晶構造を有する平均粒径が１μｍのストロンチウムフェライト粒子３ｋｇと、保磁力の低い磁性粒子としてはスピネル型結晶構造を有する平均粒径が１μｍのマグネタイト粒子３ｋｇと、平均粒径が１μｍの酸化ホウ素６０．６ｇとを純水３ｋｇ中に分散し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を１５ｇ添加して混合物とした。この混合物を湿式ボールミル（メディア径２ｍｍ）により粉砕処理し、混合スラリーを得た。なお、磁性粒子の平均粒径は、マイクロトラックにより測定をした値である。

[0049] この混合スラリーをスプレードライヤーにて約１３０℃の熱風中に噴霧し

（ディスク回転数２０，０００ｒｐｍ）、粒径１０～１００μｍの乾燥造粒物を得た。この造粒物から、網目９１μｍの篩網を用いて粗粒を分離し、網目３７μｍの篩網を用いて微粒を分離した。

[0050] この造粒粉を、窒素雰囲気下の電気炉に投入し８００℃で３時間焼成した。得られた焼結粒子をハンマーミルで解粒した後に振動ふるいを用いて分級し、平均粒径４１μｍの焼結粒子を得た。得られた焼結粒子の見掛け密度、磁気特性、画像特性、粒子強度を下記に示す方法で測定した。表１に測定結果をまとめて示す。

[0051] （見掛け密度）

焼結粒子の見掛け密度はJIS Z 2504に準拠して測定した。

[0052] （磁気特性）

室温専用振動試料型磁力計（ＶＳＭ）（東英工業社製「ＶＳＭ－Ｐ７」）を用いて、外部磁場０～１０００エルステッドの範囲で１サイクル連続的に印加して、飽和磁化σ_S及び磁化σ_{1k}、残留磁化σｒ、保磁力Ｈｃをそれぞれ測定した。

[0053] （画像特性）

樹脂をコートしたキャリア９２重量部とトナー８重量部とを混合して現像剤とし、現像域で交流バイアスを印加するように改良したデジタル反転現像方式の２０ｃｐｍ機相当のを評価機に投入して画像評価を行った。評価基準は次のとおりである。

[0054] 〔解像度〕

初期画像の階調画像、ベタ黒部周辺・細線画像等、目視により画像再現性を確認し、下記基準で評価した。

◎：画質が極めて良好なもの。

○：画質が良好なもの（使用可能なもの）

△：画質が良好でなく使用できないもの。

[0055] 〔画像濃度〕

前記評価機による初期画像３枚（５ポイント／枚）の平均を次の下記基準

で評価した。

◎：それぞれの測定値が平均値から大きくズレでおらず均一で良好なもの。

○：画像濃度として、許容範囲内（使用可能）のもの

△：ベタ領域内でムラがあり、濃度的にも許容の範囲外なもの

[0056]〔キャリア飛散〕

かぶり濃度と同じく初期画像時の感光体（ドラム）上のキャリア飛散をセロハンテープによって剥がし取り、単位面積当たりの個数に数値化し、下記基準で評価した。

◎：キャリア飛散が全く見られないもの。

○：わずかなキャリア飛散が見られるが、許容範囲内（使用可能）のもの。

△：キャリア飛散があり、使用出来ないもの。

[0057]（粒子強度）

作製した焼結粒子３０ｇ程度を採取し、網目２５μｍの篩を用いて、マイクロトラック粒度分布計（日機装社製）で測定したときの１４μｍ以下の累積粒子頻度が０．１０％以下となるように調整する。そして、調整した試料２０ｇをサンプルミルに投入し、回転数６０００ｒｐｍで１分間撹拌する。次いで、マイクロトラック粒度分布計を用いて１４μｍ以下の累積粒子頻度を測定する。サンプルミルによって処理した後の累積粒子頻度と処理する前の累積粒子頻度との差を微粉発生量として粒子強度の指標とした。

◎：微粉発生量が非常に少ないもの。　（微粉発生量　３．０ｗｔ％未満）

○：微粉発生量が少ないもの。　（微粉発生量　３．０～５．０ｗｔ％未満）

△：微粉発生はあるが使用可能なもの。（微粉発生量　５．０～１０．０ｗｔ％未満）

×：微粉発生が多く使用できないもの。（微粉発生量　１０．０ｗｔ％以上）

[0058] 実施例２～２１

ストロンチウムフェライト粒子の配合量、マグネタイト粒子の配合量、酸

化ホウ素の配合量を表１に示す配合量とするとともに、焼成条件を表１に示す条件とした以外は実施例１と同様にして焼結粒子を得た。そして、得られた焼結粒子の特性を実施例１と同様にして測定した。表１に測定結果をまとめて示す。

[0059] 比較例１

ストロンチウムフェライト粒子及び酸化ホウ素は配合せず、マグネタイト粒子のみを配合した以外は実施例１と同様にして焼結粒子を得た。そして、得られた焼結粒子の特性を実施例１と同様にして測定した。表１に測定結果をまとめて示す。

[0060] 比較例２

マグネタイト粒子及び酸化ホウ素は配合せず、ストロンチウムフェライト粒子のみを配合した以外は実施例１と同様にして焼結粒子を得た。そして、得られた焼結粒子の特性を実施例１と同様にして測定した。表１に測定結果をまとめて示す。

[0061] 比較例３

原料として、平均粒径が１μｍのストロンチウムフェライト粒子５ｋｇと、平均粒径が１μｍのマグネタイト粒子５ｋｇとをスチレンーアクリル共重合体２ｋｇとをヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、３本ロールミルで少なくとも２回以上溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約２ｍｍ程度に粗粉砕した。次いでエアージェット方式による微粉砕機で粒径約５０μｍに微粉砕した。更に、得られた微粉砕物を機械的に球形化した。球形化を施した微粉砕粒子をさらに分級して平均粒径５０μｍの磁性体分散樹脂キャリアコアを得た。得られたキャリアコアの特性を実施例１と同様にして測定した。表１に測定結果をまとめて示す。

[0062]

[表1]

	Srフェライト粒子(kg)	マグネタイト粒子(kg)	酸化ホウ素(wt%)	焼成条件		見掛け密度 g/cm³	σs Am²/kg	σ1k Am²/kg	σr Am²/kg	Hc A/mX10²/4π	画像評価			粒子強度(%)
				焼成温度(℃)	焼成時間(h)						解像度	画像濃度	キャリア飛散	
実施例1	3	3	1.0	800	3	1.67	78.9	57.3	41.4	380	◎	◎	○	◎
実施例2	3	6	1.0	800	3	1.88	81.4	59.5	33.4	300	◎	◎	○	◎
実施例3	3	9	1.0	800	3	2.12	82.6	63.3	22.3	190	○	◎	○	◎
実施例4	3	3	0.5	800	1	1.42	78.9	58.3	51.6	475	◎	◎	◎	△
実施例5	3	6	0.5	800	1	1.62	81.5	59.3	44.9	435	◎	◎	◎	△
実施例6	3	9	0.5	800	1	2.01	82.7	63.5	25.5	300	○	◎	◎	△
実施例7	3	3	3.0	800	1	1.65	71.4	52.1	34.4	220	○	◎	◎	◎
実施例8	3	6	3.0	800	1	1.87	75.4	55.4	26.4	170	○	○	○	◎
実施例9	3	9	3.0	800	1	2.14	78.3	58.1	20.3	90	○	○	○	◎
実施例10	3	3	1.0	800	0.5	1.40	78.5	57.1	51.6	470	◎	◎	◎	△
実施例11	3	6	1.0	800	0.5	1.61	81.4	59.1	43.3	435	◎	◎	◎	△
実施例12	3	9	1.0	800	0.5	2.03	82.9	63.4	25.9	290	○	◎	◎	△
実施例13	3	3	1.0	700	1	1.35	78.0	57.0	51.0	450	◎	◎	◎	△
実施例14	3	6	1.0	700	1	1.62	81.1	59.0	42.0	430	◎	◎	◎	△
実施例15	3	9	1.0	700	1	1.99	82.4	63.1	24.8	290	○	◎	◎	△
実施例16	3	3	1.0	800	1	1.43	78.4	57.1	51.0	460	◎	◎	◎	○
実施例17	3	6	1.0	800	1	1.67	81.0	59.1	42.7	420	◎	◎	◎	○
実施例18	3	9	1.0	800	1	2.09	82.5	63.0	24.7	280	○	◎	◎	○
実施例19	3	3	1.0	900	1	1.51	78.1	57.4	51.5	390	◎	◎	◎	◎
実施例20	3	6	1.0	900	1	1.71	80.9	59.2	41.8	380	◎	◎	◎	◎
実施例21	3	9	1.0	900	1	2.14	82.4	63.2	23.5	240	○	◎	◎	◎
比較例1	3	0	----	900	1	2.07	60.2	57.8	50.5	1100	○	○	◎	○
比較例2	0	3	----	1200	3	2.22	90.2	51.8	1.2	25	△	○	○	◎
比較例3	5	5	----	----	----	1.37	71.2	50.9	42.9	320	△	○	△	×

[0063] 表１から明らかなように、本発明の焼結粒子である実施例１～２１の焼結粒子では、原料としてのストロンチウムフェライト粒子とマグネタイト粒子との配合比を変えることによって、所望の保磁力Ｈｃ及び飽和磁化σｓなど

の磁気特性が得られた。また実施例１～２１の焼結粒子の物理的な粒子強度は、酸化ホウ素の配合量を多くするほど、焼結温度を高くするほど、そして焼結時間を長くするほど粒子強度を高くできた。

[0064] これに対し、比較例１の焼結粒子では、高い保持力Ｈｃは得られたものの、磁気特性がひくかった。また、比較例２の焼結粒子では、磁気特性は高かったが、保磁力Ｈｃが低かった。比較例３のいわゆる磁性体分散樹脂キャリアコアでは、磁気特性及び保磁力Ｈｃは高かったが、粒子強度が低く、電子写真方式の画像形成装置のキャリアとして用いた場合に、割れや欠けが生じるおそれがあるものであった。

[0065] 前記実施例で作成した各焼結粒子の結晶構造を確認するため、代表例として実施例１～３及び比較例１，２の焼結粒子についてＸ線回折（「ＸＲＤ」X-ray diffraction）分析を行った。図１に、ＸＲＤ分析結果を示す。この図から明らかなように、実施例１～３の焼結粒子は、ストロンチウムフェライト相とマグネタイト相とを有していることがわかる。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の焼結粒子は、粒子内のそれぞれの磁性相の保持力や比率を変えることによって、保磁力と磁化とを所望値に調整でき、また所定の金属酸化物を有するので高い強度を有する。これにより、電子写真方式の画像形成装置のキャリアとして用いた場合に、高い画像濃度と解像度、階調性とが得られ、画像形成速度が速くなっても割れや欠けが生じることがなく有用である。

請求の範囲

[請求項1] 保磁力の異なる少なくとも２つの磁性相と、融点が５００℃以下の金属酸化物とを有することを特徴とする焼結粒子。

[請求項2] 前記金属酸化物の含有量が０．１ｗｔ％～３．０ｗｔ％の範囲である請求項１記載の焼結粒子。

[請求項3] 前記金属酸化物が酸化ホウ素である請求項１又は２記載の焼結粒子。

[請求項4] 保磁力の異なる２つの磁性相を有し、保磁力の高い磁性相が六方晶型結晶構造を有し、保磁力の低い磁性相がスピネル型結晶構造を有する請求項１～３のいずれかに記載の焼結粒子。

[請求項5] 保磁力の高い磁性相が、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかに由来し、保磁力の低い磁性相が、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトのいずれかに由来するものである請求項４記載の焼結粒子。

[請求項6] 平均粒子径が１０μｍ～１００μｍの範囲である請求項１～５のいずれかに記載の焼結粒子。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の焼結粒子を樹脂で被覆したことを特徴とする電子写真現像用キャリア。

[請求項8] 請求項７記載の電子写真現像用キャリアとトナーとを含むことを特徴とする電子写真用現像剤。

[請求項9] 保磁力の異なる少なくとも２種類の磁性粒子と、融点が５００℃以下の金属酸化物と、媒体液とを混合してスラリーを得る第１工程と、前記スラリーを噴霧乾燥させて造粒物を得る第２工程と、前記造粒物を焼成して焼成物を得る第３工程とを有することを特徴とする焼結粒子の製造方法。

[請求項10] 前記金属酸化物の添加量が焼結粒子の総質量に対し、０．１ｗｔ％

～３．０ｗｔ％の範囲である請求項９記載の製造方法。

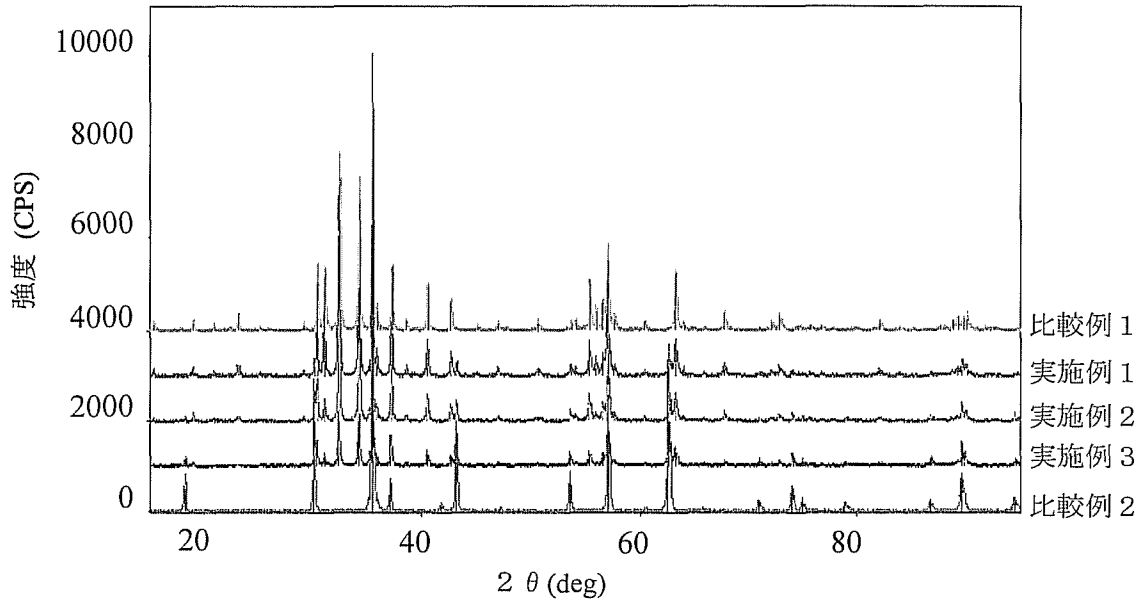
［請求項11］ 前記金属酸化物が酸化ホウ素である請求項９又は１０記載の製造方法。

［請求項12］ 第１工程において、保磁力の異なる２種類の磁性粒子を用い、保磁力の高い磁性粒子として六方晶型結晶構造を有するものを用い、保磁力の低い磁性粒子としてスピネル型結晶構造を有するものを用いる請求項９～１１のいずれかに記載の製造方法。

［請求項13］ 保磁力の高い磁性粒子が、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライト、カルシウムフェライト、鉛フェライトのいずれかであり、保磁力の低い磁性粒子が、マグネタイト、マンガン－亜鉛フェライト、ニッケル－亜鉛フェライト、マンガン－マグネシウムフェライト、リチウムフェライト、銅フェライト、銅－亜鉛フェライトのいずれかである請求項１２記載の製造方法。

［請求項14］ 前記少なくとも２種類の磁性粒子の平均粒径がいずれも１μｍ以下である請求項９～１３のいずれかに記載の製造方法。

[図1]


10000
8000
6000
4000
2000
0
強度 (CPS)
20
40
60
80
2 θ (deg)
比較例 1
実施例 1
実施例 2
実施例 3
比較例 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/20(2006.01)i, *G03G9/107*(2006.01)i, *G03G9/113*(2006.01)i, *H01F1/34*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01F1/12-1/375, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10, G03G9/00-9/09, G03G9/097-9/113, G03G9/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-207950 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 25 July 2003 (25.07.2003), claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0032]	1-14
Y	JP 2010-85761 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0001] to [0038]	1-14
Y	JP 2003-533743 A (Heidelberg Digital L.L.C.), 11 November 2003 (11.11.2003), claims 1 to 42; paragraphs [0022] to [0064]	1-14
Y	JP 2003-533745 A (Heidelberg Digital L.L.C.), 11 November 2003 (11.11.2003), paragraphs [0022] to [0091]	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of a nother citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)	07 January, 2014 (07.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-268575 A (Toda Kogyo Corp.), 09 October 1998 (09.10.1998), claims 1 to 7; paragraphs [0001] to [0085]	1-14
Y	JP 2002-196540 A (Canon Inc.), 12 July 2002 (12.07.2002), claims 1 to 5; paragraphs [0001] to [0059]	1-14

JP 2003-207950 A	2003.07.25	(Family: none)
JP 2010-85761 A	2010.04.15	(Family: none)
JP 2003-533743 A	2003.11.11	US 6228549 B1 EP 1156375 A2 EP 1156376 A1 WO 2001/088621 A1 WO 2001/088623 A1 DE 60122424 D DE 60122424 T AU 5976401 A AU 6156201 A CA 2375341 A CA 2375345 A
JP 2003-533745 A	2003.11.11	JP 2003-533744 A JP 4763216 B US 6232026 B1 US 6228549 B1 US 2002/0025487 A1 EP 1156375 A2 EP 1156374 A2 EP 1156376 A1 WO 2001/088623 A1 WO 2001/088622 A1 WO 2001/088621 A1 DE 60118054 D DE 60118054 T DE 60122424 D DE 60122424 T AU 5976401 A CA 2375345 A AU 5975601 A CA 2375307 A AU 6156201 A CA 2375341 A
JP 10-268575 A	1998.10.09	US 6017667 A EP 867779 A2 DE 69827690 D
JP 2002-196540 A	2002.07.12	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７５０９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01F1/20(2006.01)i, G03G9/107(2006.01)i, G03G9/113(2006.01)i, H01F1/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01F1/12-1/375, H01F41/00-41/04, H01F41/08-41/10, G03G9/00-9/09, G03G9/097-9/113, G03G9/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-207950 A（同和鉱業株式会社）2003.07.25, 【請求項１】－【請求項４】, 段落【０００１】－【００３２】	1-14
Y	JP 2010-85761 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）2010.04.15, 【請求項１】－【請求項５】, 段落【０００１】－【００３８】	1-14
Y	JP 2003-533743 A（ハイデルベルグ・ディジタル・エル・エル・シー）2003.11.11, 【請求項１】－【請求項４２】, 段落【００２２】－【００６４】	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．１２．２０１３	０７．０１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　９０７４
田中　純一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-533745 A（ハイデルベルグ・ディジタル・エル・エル・シー）2003.11.11，段落【００２２】－【００９１】	1-14
Y	JP 10-268575 A（戸田工業株式会社）1998.10.09，【請求項１】－【請求項７】，段落【０００１】－【００８５】	1-14
Y	JP 2002-196540 A（キヤノン株式会社）2002.07.12，【請求項１】－【請求項５】，段落【０００１】－【００５９】	1-14

JP 2003-207950 A	2003.07.25	ファミリーなし
JP 2010-85761 A	2010.04.15	ファミリーなし
JP 2003-533743 A	2003.11.11	US 6228549 B1 EP 1156375 A2 EP 1156376 A1 WO 2001/088621 A1 WO 2001/088623 A1 DE 60122424 D DE 60122424 T AU 5976401 A AU 6156201 A CA 2375341 A CA 2375345 A
JP 2003-533745 A	2003.11.11	JP 2003-533744 A JP 4763216 B US 6232026 B1 US 6228549 B1 US 2002/0025487 A1 EP 1156375 A2 EP 1156374 A2 EP 1156376 A1 WO 2001/088623 A1 WO 2001/088622 A1 WO 2001/088621 A1 DE 60118054 D DE 60118054 T DE 60122424 D DE 60122424 T AU 5976401 A CA 2375345 A AU 5975601 A CA 2375307 A AU 6156201 A CA 2375341 A
JP 10-268575 A	1998.10.09	US 6017667 A EP 867779 A2 DE 69827690 D
JP 2002-196540 A	2002.07.12	ファミリーなし