

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6193138号  
(P6193138)

(45) 発行日 平成29年9月6日(2017.9.6)

(24) 登録日 平成29年8月18日(2017.8.18)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/113 (2006.01)

G 0 3 G 9/10 3 5 1

G 0 3 G 9/10 3 5 2

G 0 3 G 9/10 3 6 1

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-11147 (P2014-11147)  
 (22) 出願日 平成26年1月24日(2014.1.24)  
 (65) 公開番号 特開2015-138230 (P2015-138230A)  
 (43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)  
 審査請求日 平成28年12月20日(2016.12.20)

(73) 特許権者 000157119  
 関東電化工業株式会社  
 東京都千代田区神田淡路町二丁目105番地  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聡  
 (74) 代理人 100098408  
 弁理士 義経 和昌  
 (72) 発明者 小熊 幸成  
 群馬県渋川市渋川1497番地 関東電化  
 工業株式会社 渋川工場内  
 (72) 発明者 岡本 亮  
 群馬県渋川市渋川1497番地 関東電化  
 工業株式会社 渋川工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア材と、該コア材の表面を被覆する樹脂被覆層とを有する電子写真用キャリアであって、

前記樹脂被覆層が、アクリル樹脂、シリコン樹脂及びシリコン変性アクリル樹脂を含み、

前記樹脂被覆層におけるアクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の合計量を100重量%としたとき、アクリル樹脂が40～85重量%、シリコン樹脂が10～30重量%、シリコン変性アクリル樹脂が5～30重量%である、  
 電子写真用キャリア。

【請求項 2】

前記アクリル樹脂のガラス転移温度  $T_g$  が80 以上である請求項1に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】

前記アクリル樹脂の酸価が3以下である請求項1又は2に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】

前記樹脂被覆層が、カーボンブラックとマグネタイトとを含む請求項1～3の何れか1項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】

前記カーボンブラックの含有量が、前記樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対して、1 ~ 15 重量部であり、マグネタイトの含有量が、前記樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対して、10 ~ 150 重量部である請求項 4 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 6】

前記樹脂被覆層が有機金属触媒を含み、樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対する有機金属触媒の含有量  $X$  (重量部) と、樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対するシリコン樹脂の含有量  $Y$  (重量部) とが、 $(Y/5) \leq X \leq (Y/2)$  の関係式を満たす請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 7】

10

前記樹脂被覆層が、更にスチレン - アクリル樹脂を含み、スチレン - アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の合計 100 重量部に対して、0 超 ~ 30 重量部である、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 8】

前記シリコン変性アクリル樹脂が、メタクリル酸メチルと 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをモノマー成分として含み構成される請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 9】

前記シリコン樹脂が、熱硬化性シリコン樹脂である請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリア。

20

【請求項 10】

絶縁破壊電圧が 0.5 ~ 3.5 kV である請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項記載の電子写真用キャリアと、トナーとを含む電子写真用二成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電子写真用キャリア、並びに該電子写真用キャリアを用いた電子写真用二成分現像剤に関する。本発明のキャリアは、静電潜像現像剤用キャリアである。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式に使用される電子写真用二成分現像剤は、トナーとキャリアで構成されており、キャリアは現像槽内でトナーと混合攪拌され摩擦帯電し、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機能を有する。そしてキャリアはマグネットロール上から再び現像槽内に戻り、新たに補給されるトナーと再び混合攪拌され繰り返し使用される。

従って、キャリアとしては、使用期間中、トナーに対しあらゆる環境下で絶えずキャリアとして所望される特性を発揮し、特に安定した帯電特性を与えることが要求される。

40

【0003】

しかし、従来の電子写真用二成分現像剤は、攪拌によるキャリア同士の衝突や現像槽とキャリア間の摩擦等のストレスによりキャリア表面にトナーが融着するスペント現象が起きる。このようなキャリアのスペント現象による劣化を防止するために、従来からコア材表面に種々の樹脂を被覆することが行われてきた。コア材表面を樹脂で被覆すると、キャリアの表面が平滑になり、トナーがキャリアに付着し難くなるのでスペント現象も発生しにくくなる。したがって、現像剤の寿命を伸ばすことができる。更に、樹脂を選択することにより、キャリアの帯電特性、電気抵抗等を制御することが可能となる。

また、樹脂被覆により、コア材は直接には環境の影響を受けることがなくなるので、耐

50

環境性、例えば温度変化、湿度変化等に対してキャリアの物性が変化し難くなる。

このように、キャリアのコア材の表面を樹脂で被覆すると、実用特性が大幅に改善される。

#### 【0004】

被覆樹脂として使用される代表的なものとしてアクリル樹脂とシリコーン樹脂があげられ、アクリル樹脂被覆キャリアは、コア材との密着性が高く剥がれが発生しにくく、トナーに対する帯電付与能力、特に負荷電性トナーに対する帯電付与能力に優れているが、耐スぺント性と帯電保持力に劣る欠点がある。

一方、シリコーン樹脂被覆キャリアは、表面エネルギーが低く、摩擦係数も低く、耐スぺント性に優れているものの帯電付与能力に劣り、トナーを補給した際にカブリが発生し易いなどの欠点がある。

#### 【0005】

そこでアクリル樹脂被覆キャリアとシリコーン樹脂被覆キャリアの特性を併せ持つことを目的とし、アクリル樹脂とシリコーン樹脂を併用したキャリアも提案されており、例えば、特許文献1や特許文献2においてはアクリル樹脂とシリコーン樹脂を含有し、その樹脂比率を特徴とするものが提案されている。また特許文献3のようなアクリル樹脂にシリコーン樹脂をグラフトさせる提案や特許文献4のようなシラノール含有アクリルモノマーの共重合物を作製し塗膜を得るといった提案も成されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開平11-202561号公報

【特許文献2】特開2003-167389号公報

【特許文献3】特開2013-003428号公報

【特許文献4】特開2010-244026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、本来アクリル樹脂とシリコーン樹脂の相溶性は悪く、シリコーン樹脂の低表面エネルギーを維持した均質な塗膜を得ることは難しい。また、特許文献3、4のように、モノマーからシリコーン成分を含有することでアクリル樹脂の特性を失ってしまうことが懸念される。

#### 【0008】

本発明の目的は、トナーに対する帯電付与能力が高く、耐スぺント性に優れ、かつ多数枚連続プリントにおいても帯電性が安定しており、初期の帯電立ち上がり性、帯電保持力にも優れ、コア材との密着性や塗膜性が良い電子写真用キャリア及び該キャリアを用いた電子写真用二成分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】

#### 【0009】

本発明は、下記の技術的構成により、前記課題を解決できたものである。

#### 【0010】

(1) コア材と、該コア材の表面を被覆する樹脂被覆層とを有する電子写真用キャリアであって、

前記樹脂被覆層が、アクリル樹脂、シリコーン樹脂及びシリコーン変性アクリル樹脂を含み、

前記樹脂被覆層におけるアクリル樹脂、シリコーン樹脂、及びシリコーン変性アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、及びシリコーン変性アクリル樹脂の合計量を100重量%としたとき、アクリル樹脂が40～85重量%、シリコーン樹脂が10～30重量%、シリコーン変性アクリル樹脂が5～30重量%である、ことを特徴とする電子写真用キャリア。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 1 】

( 2 ) 前記アクリル樹脂のガラス転移温度  $T_g$  が 80 以上であることを特徴とする前記 ( 1 ) に記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 2 】

( 3 ) 前記アクリル樹脂の酸価が 3 以下であることを特徴とする前記 ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 3 】

( 4 ) 前記樹脂被覆層が、カーボンブラックとマグネタイトを含むことを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 3 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 4 】

( 5 ) 前記カーボンブラックの含有量が、前記樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対して、1 ~ 15 重量部であり、マグネタイトの含有量が、前記樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対して、10 ~ 150 重量部であることを特徴とする前記 ( 4 ) に記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 5 】

( 6 ) 前記樹脂被覆層が有機金属触媒を含み、樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対する有機金属触媒の含有量  $X$  (重量部) と、樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対するシリコン樹脂の含有量  $Y$  (重量部) とが、 $(Y/5) \times (Y/2)$  の関係式を満たすことを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 5 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 6 】

( 7 ) 前記樹脂被覆層が更にスチレン - アクリル樹脂を含み、スチレン - アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の合計 100 重量部に対して、0 超 ~ 30 重量部であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 6 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 7 】

( 8 ) 前記シリコン変性アクリル樹脂が、メタクリル酸メチルと 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをモノマー成分として含み構成されることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 7 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 8 】

( 9 ) 前記シリコン樹脂が、熱硬化性シリコン樹脂であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 8 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 1 9 】

( 10 ) 絶縁破壊電圧が 0.5 ~ 3.5 kV であることを特徴とする前記 ( 1 ) ~ ( 9 ) の何れかに記載の電子写真用キャリア。

## 【 0 0 2 0 】

( 11 ) 前記 ( 1 ) ~ ( 10 ) の何れかの電子写真用キャリアと、トナーとを含むことを特徴とする電子写真用二成分現像剤。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 1 】

本発明の電子写真用キャリアは、アクリル樹脂とシリコン樹脂とシリコン変性アクリル樹脂とを特定条件で組み合わせた樹脂からなる樹脂被覆層を有することにより、トナーに対する帯電付与能力が高く、耐スベント性に優れ、かつ多数枚連続プリントにおいても帯電性が安定しており、初期の帯電立ち上がり性、ライフでの帯電保持力にも優れ、コア材との密着性や塗膜性が良い電子写真用キャリアを得ることができる。

特に、アクリル樹脂とシリコン樹脂を用いた被覆樹脂に、更にシリコン変性アクリル樹脂を組み合わせることで、アクリル樹脂とシリコン樹脂の相溶性及び接着性を高めつつ、両樹脂の特性を最大限に活かした電子写真用キャリアを創出することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【図 1】絶縁破壊電圧測定器の回路図（側面方向からみた図）である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内で、適宜変更を加えて実施できる。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨を限定するものではない。

【 0 0 2 4 】

本発明の電子写真用キャリアは、コア材と、該コア材の表面を被覆する樹脂被覆層とを有してなり、更に必要に応じてその他の構成を有してなる。

【 0 0 2 5 】

〔コア材〕

本発明におけるコア材としては磁性粒子が用いられる。磁性粒子としては、特に制限はなく、鉄粉、マグネタイト、Mnフェライト、Mn-Znフェライト、Mn-Mgフェライト、Mn-Mg-Srフェライト、Mgフェライト、その他アルカリ金属、アルカリ土類、軽金属類を含有した上記フェライト群の中から目的に応じて使用可能であり、必要に応じて酸化処理等を施したのから好適に使用できる。中でもフェライト系コア材が好ましく、更にMnやMgを含有するフェライト系コア材が好ましい。

【 0 0 2 6 】

コア材の平均粒子径については特に限定はされないが、 $10 \sim 120 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 90 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ が更に好ましい。平均粒子径が $120 \mu\text{m}$ 以下であれば印字濃度の階調性が良好となり、 $10 \mu\text{m}$ 以上であればキャリア付着を低減できる。なお、コア材及び後述するキャリア（当該コア材表面に樹脂被覆層を設けたキャリア）の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布装置（HELLOS（SYMPATEC社製））に乾式分散装置（RODOS（SYMPATEC社製））を用いて測定できる。コア材及びキャリアについての平均粒子径は、体積平均粒子径である。

【 0 0 2 7 】

コア材の飽和磁化は、特に限定されないが、 $20 \sim 90 \text{Am}^2/\text{kg}$ が好ましく、 $30 \sim 80 \text{Am}^2/\text{kg}$ がより好ましく、 $35 \sim 70 \text{Am}^2/\text{kg}$ が更に好ましい。飽和磁化が $90 \text{Am}^2/\text{kg}$ より大きいと、文字欠けが生じ易くなり、 $20 \text{Am}^2/\text{kg}$ より小さいと、カブリが多く発生する傾向となる。このような範囲の飽和磁化を有するコア材を、電子写真用キャリアとすることで、これを使用した電子写真用二成分現像剤は、低印字率で連続して印刷を行うような厳しい耐刷条件下でも、所望の画像濃度を得ることができる。本発明における飽和磁化は、理研電子（株）製の振動試料型磁力計BHV-35Hを用いて、サンプルを測定用カプセル（ $0.0565 \text{cc}$ ）に充填し、磁場 $1.1 (\text{MA}/\text{m})$ で測定できる。なお、キャリア（当該コア材表面に樹脂被覆層を設けたキャリア）の飽和磁化も $20 \sim 90 \text{Am}^2/\text{kg}$ が好ましく、 $30 \sim 80 \text{Am}^2/\text{kg}$ がより好ましく、 $35 \sim 70 \text{Am}^2/\text{kg}$ が更に好ましい。

【 0 0 2 8 】

〔樹脂被覆層〕

本発明の電子写真用キャリアは、コア材の表面を被覆する樹脂被覆層を有し、樹脂被覆層は、アクリル樹脂とシリコン樹脂とシリコン変性アクリル樹脂とを特定の割合で組み合わせた樹脂を含む。

【 0 0 2 9 】

コア材を被覆するアクリル樹脂は、メタクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸、及びアクリルアミドから選ばれる1種以上のモノマーの重合体であり、耐スペント性や帯電性の維持の観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及びアクリル酸から選ばれる1種以上のモノマーの重合体が好ましい。また、アクリル樹脂は、ガラス転移点 $T_g$ が $80$  以上であることが好ましく、より好ましくは $90$  以上、

10

20

30

40

50

更に好ましくは100 以上、より更に好ましくは105 以上である。また、アクリル樹脂の酸価は、環境特性や歩留まりの観点から3 以下、更に2 以下であることが好ましい。

#### 【0030】

市販のアクリル樹脂としては、ダイヤナールBR - 52、BR - 80、BR - 100、LR - 269、LR - 1065（以上三菱レイヨン社製）やアクリット0404EA - P、0403Ka、0502TI（以上大成ファインケミカル社製）等が挙げられる。

#### 【0031】

コア材を被覆するシリコン樹脂は、熱硬化性のシリコン樹脂が好ましい。市販のシリコン樹脂としては、KR - 212、KR - 272、KR - 251、KR - 255（以上信越化学社製）、SR2400、SR2410、SR2440、SR2441（以上東レダウコーニング社製）、TSR - 127B、TSR - 144、TSR - 160（以上モメンティブパフォーマンスマテリアル社製）等が挙げられる。

#### 【0032】

コア材を被覆するシリコン変性アクリル樹脂は、アクリル酸系モノマーからなるアクリル酸系ポリマーを主骨格とするシリコン変性アクリル樹脂であり、シリコン部位を有する点で、前記のアクリル樹脂とは区別される。シリコン変性アクリル樹脂において、アクリル酸系モノマーと、シリコン含有モノマーもしくはシリコン樹脂成分との組み合わせは特に制限はないが、アクリル酸系単量体としては、メタクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸、及びアクリルアミドから選ばれる1種以上のモノマーが好ましい。また、シリコン含有モノマーとしては、メタクリル基を含有するシランカップリング剤及びそのオリゴマーから選ばれる化合物が好ましい。またシリコン樹脂成分としては、変性用シリコン樹脂等が使用できる。市販のシリコン成分を有する構成材料としてはKBM - 502、KBM - 503、KBE - 502、KBE - 503、KBM - 5103、X - 40 - 2655A等（以上信越化学社製）が挙げられる。シリコン変性アクリル樹脂は、メタクリル酸メチルと3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをモノマー成分として含み構成されるものが好ましい。

#### 【0033】

本発明では、樹脂被覆層におけるアクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の合計量を100重量%としたとき、アクリル樹脂が40～85重量%、好ましくは60～80重量%、シリコン樹脂が10～30重量%、好ましくは10～20重量%、シリコン変性アクリル樹脂が5～30重量%、10～20重量%である。アクリル樹脂の割合が85重量%より大きいと、高帯電による画像劣化が発生し、40重量%より小さいと初期の帯電付与性が悪くなる。また、シリコン樹脂の割合が30重量%より大きいとカブリの発生が顕著であり、10重量%より小さいと耐スペントが悪化する。また、シリコン変性アクリル樹脂の割合が30重量%より大きいと帯電安定性が悪く、5重量%より小さいと塗膜性が悪化しキャリア付着の原因となる。なお、この割合は、樹脂の固形分換算の重量に基づく重量%である。

#### 【0034】

本発明では、樹脂被覆層が更にスチレン - アクリル樹脂を含むことが好ましい。スチレン - アクリル樹脂は、モノマー成分としてスチレンを含む点で、前記のアクリル樹脂とは区別される。コア材を被覆するスチレン - アクリル樹脂としては、スチレンと、メタクリル酸メチル、メタクリル酸及びアクリル酸から選ばれるアクリルモノマーとの共重合物が挙げられる。市販のスチレン - アクリル樹脂としては、SBM - 73、SBM - 100、SBM - 600（以上三洋化成社製）等が挙げられる。樹脂被覆層がスチレン - アクリル樹脂を含む場合、スチレン - アクリル樹脂の割合は、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の合計100重量部に対して、0超～30重量部、更に0超～20重量部、更に0超～15重量部、更に5～15重量部であることが好ましい。なお、この重量比は、樹脂の固形分換算の重量に基づく重量比である。

## 【0035】

樹脂被覆層におけるアクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の重量%が本発明の範囲にある限りは、樹脂被覆層は、更にポリオレフィン樹脂（ポリオレフィン樹脂及びその誘導体並びに変性樹脂。以下の各種樹脂も同様。）、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂等、その他の樹脂を含有することが可能である。本発明では、樹脂被覆層がアクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂から構成される、又は、アクリル樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、及びスチレン - アクリル樹脂から構成されることが好ましい。すなわち、樹脂被覆層中の樹脂が、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂である、又はアクリル樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、及びスチレン - アクリル樹脂であることが好ましい。本発明では、樹脂被覆層中の樹脂のうち、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びシリコン変性アクリル樹脂の割合が90重量%以上、更に95重量%以上であることが好ましく、100重量%であってもよい。また、樹脂被覆層がスチレン - アクリル樹脂を含有する場合は、樹脂被覆層中の樹脂のうち、アクリル樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、及びスチレン - アクリル樹脂の割合が90重量%以上、更に95重量%以上であることが好ましく、100重量%であってもよい。

10

## 【0036】

本発明では、キャリアの帯電性を調整する目的で、樹脂被覆層に電荷制御剤を配合したり、樹脂被覆層の最外層を正帯電性又は負帯電性の官能基を有するシランカップリング剤により処理したりすることができる。電荷制御剤の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、従来からキャリアのコート層に配合されている電荷制御剤から適宜選択できる。電荷制御剤としては、例えば、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、正帯電又は負帯電性の官能基をもつ樹脂系帯電制御剤が挙げられる。また、シランカップリング剤の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、従来からキャリアのコート層の処理に使用されているシランカップリング剤から適宜選択できる。シランカップリング剤としては、例えば、アミノシランカップリング剤、フッ素系シランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤等が挙げられる。

20

## 【0037】

本発明では、樹脂被覆層が導電性微粒子を含むことが好ましい。導電性微粒子としては、カーボンブラック、マグネタイトが挙げられ、カーボンブラックとマグネタイトの両方を含むことが好ましい。

30

## 【0038】

導電性微粒子としては、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラックや、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $SnO_2$ 等の金属酸化物等が用いられる。導電性微粒子としては、カーボンブラックの一種以上と金属酸化物、更にマグネタイトの一種以上とを併用することが好ましい。更に好ましくはカーボンブラックとマグネタイトとを併用することである。具体的なカーボンブラックとしては、VULCAN XC72R、REGAL330R、BLACK PEARLS 2000、MONARCH 120（以上、キャボット社製）、MA100、MA7（以上、三菱化学社製）等が上げられ、マグネタイトとしては、BL-100、BL-500、ABL-205（以上、チタン工業社製）、KBC-100、KBC-100-60S、KBC-100SNW（以上、関東電化工業社製）等を使用できる。カーボンブラックの含有量は、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対して、1～15重量部が好ましい。カーボンブラックの含有量が1重量部以上であれば、エッジ効果が適度になり、15重量部以下であれば、カブリが少なくなる。また、マグネタイトの含有量は、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対して、10～150重量部が好ましい。マグネタイトの含有量が10重量部以上であれば、画像濃度が十分となり、150重量部以下であれば、キャリア付着が少なくなる。

40

## 【0039】

50

本発明では、樹脂被覆層が有機金属触媒を含むことが好ましい。有機金属触媒は、シリコーン樹脂の硬化促進効果がある有機金属触媒が好ましい。有機金属触媒としては、Sn、Ti、Al、Fe、Zrから選ばれる金属を含有する有機化合物、例えば前記金属を含有するアルコキシド、キレート化合物、金属石鹸等を使用できる。Sn、Ti、Zrから選ばれる金属を含有する有機金属触媒が硬化性の面から好ましく、安全性や環境影響等からTi、Zrから選ばれる金属を含有する有機金属触媒がより好ましい。さらに好ましくはアルコキシ基の炭素数が4以下であることが好ましい。市販の有機金属触媒としては、ネオスタンU-200、U-100、U-810、U-820（以上日東化成社製Sn触媒）やオルガチックスTC-100、TC-400、TC-401、TC-750（以上マツモトファインケミカル社製Ti触媒）、オルガチックスZC-580、ZC-700（以上マツモトファインケミカル社製Zr触媒）が挙げられる。樹脂被覆層が有機金属触媒を含む場合、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対する有機金属触媒の含有量X（重量部）と、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対するシリコーン樹脂の含有量Y（重量部）とが、 $(Y/5) \times (Y/2)$ の関係式を満たすことが好ましい。XがY/2以下であれば塗膜性が良好となり、また、XがY/5以上であれば、良好な硬化状態を得ることができる。

#### 【0040】

コア材の表面に樹脂被覆層を形成するための手段としては、特に制限されず、浸漬法、流動層を用いたスプレーコート法等が好適に使用できる。また被覆後に過熱処理を行う工程を加えてもよく、コーティングと同時に被覆処理装置内で加熱処理を施してもよい。被覆後に熱処理を行う場合は、流動式電気炉や、マイクロウェーブ式の加熱炉等を使用しても良い。

#### 【0041】

樹脂被覆量は、樹脂の種類、キャリアに要求される帯電特性及び電気抵抗特性によって異なるが、前記樹脂被覆層中の樹脂量が、コア材100重量部に対して0.3～3.5重量部であることが好ましく、0.5～3.0重量部であることがより好ましい。前記被覆量が0.3重量部以上であれば、被覆樹脂でコア材表面を均一に覆うことが容易となり、耐スベント性も良好となる。また、前記被覆量が3.5重量部以下であれば、初期の帯電立ち上がり性が良好となり、また、粒子の会合が増える等の問題の発生を抑制できる。この樹脂量は、固形分換算での樹脂量である。

#### 【0042】

本発明により、

コア材に樹脂被覆剤組成物を接触させる工程を有する、電子写真用キャリアの製造方法であって、

前記樹脂被覆剤組成物が、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂、及び液体媒体を含有し、

前記樹脂被覆剤組成物におけるアクリル樹脂、シリコーン樹脂、及びシリコーン変性アクリル樹脂の割合が、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、及びシリコーン変性アクリル樹脂の合計量を100重量%としたとき、アクリル樹脂が40～85重量%、シリコーン樹脂が10～30重量%、シリコーン変性アクリル樹脂が5～30重量%である、電子写真用キャリアの製造方法が提供される。この製造方法は、本発明の電子写真用キャリアを製造する方法として好適である。

#### 【0043】

この製造方法では、コア材に樹脂被覆剤組成物を接触させる工程は、コア材の表面に樹脂被覆層を形成するための手段として前述した方法で行うことができる。また、樹脂被覆剤組成物が含有する成分や好ましい態様は、樹脂被覆層で説明したものから適宜選択して適用できる。樹脂被覆剤組成物は、導電性微粒子を含むことが好ましく、導電性微粒子としてカーボンブラック及びマグネタイトを含むことがより好ましい。また、樹脂被覆剤組成物は、有機金属触媒を含み、樹脂被覆剤組成物中の樹脂の固形分100重量部に対する有機金属触媒の含有量X（重量部）と、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対す



るシリコーン樹脂の含有量 Y (重量部) とが、 $(Y/5) \times (Y/2)$  の関係式を満たすことが好ましい。樹脂被覆剤組成物は、樹脂を固形分換算で 3 ~ 60 重量% 含有することが好ましい。また、樹脂被覆剤組成物は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトン、N-メチルピロリドン等の液体媒体を使用して調製することができる。樹脂被覆剤組成物は、実施例で示したように、このような溶媒を含有する樹脂溶液として用いることができる。この製造方法は、コア材に樹脂被覆剤組成物を接触させて該コア材の表面を被覆する樹脂被覆層を形成する工程を含んでよい。この製造方法では、樹脂被覆剤組成物中の樹脂が、コア材 100 重量部に対して、0.3 ~ 3.5 重量部、更に 0.5 ~ 3.0 重量部となるように、樹脂被覆剤組成物を用いることが好ましい。

10

#### 【0044】

本発明の電子写真用キャリアは、絶縁破壊電圧が 0.5 ~ 3.5 kV であることが好ましく、1.0 ~ 3.0 kV であることがより好ましい。絶縁破壊電圧が 0.5 kV 以上であれば、キャリア付着が低減でき、3.5 kV 以下であれば、エッジ効果が適度となり、画像の劣化を抑制できる。なお、絶縁破壊電圧は、後述の実施例の方法により測定することができる。

#### 【0045】

本発明の電子写真用キャリアは、平均粒子径が 20 ~ 90  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、30 ~ 80  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。平均粒子径が 20  $\mu\text{m}$  以上であれば、キャリア付着が発生し難くなり、90  $\mu\text{m}$  以下であれば、トナー搬送量の向上により、画質が良

20

#### 【0046】

本発明は、上記本発明の電子写真用キャリアと、トナーとを含む電子写真用二成分現像剤に関する。トナーとしては、粉碎法によって製造されるトナー、重合法によって製造されるトナーなど、いずれのものでも使用することができる。画像形成装置に応じて、正帯電トナー、負帯電トナーを選択して現像剤を構成するが、本発明の電子写真用キャリア向け正帯電トナーにおいては、荷電制御剤としてニグロシン染料や 4 級アンモニウム塩などを用いて製造したトナーが好ましく、本発明の電子写真用キャリア向け負帯電トナーとしては、モノアゾ染料などを用いて製造したトナーが好ましい。

#### 【0047】

本発明に使用されるトナーは、結着樹脂中に着色剤、帯電制御剤等を分散させたものを好適に使用できる。結着樹脂として特に制限は無くポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、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、従来公知のものを適宜選択することができる。また必要に応じて、ワックスや外添剤等も使用される。現像剤についての「二成分」とは、現像剤がキャリアとトナーの 2 つの成分を主体として構成されることを便宜的に表現したものであり、他の成分を含有することを排除したものではない。

30

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

#### 【0049】

##### < 製造例 >

##### (シリコーン変性アクリル樹脂 a の製造)

攪拌機をつけた 2 L 三口フラスコを用い窒素置換後、メチルイソブチルケトン (MIBK) 300 重量部、ジメチル-2, 2-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 1.5 重量部を仕込み、攪拌しながら 90 に昇温した。次にメタクリル酸メチル 320 重量部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製 KBM503) 30 重量部の均一混合液をフラスコ内溶液中に 3.5 時間かけて均一に添加し、更に 4 時間反応させて重合を完了させ、シリコーン変性アクリル樹脂 a を含有するシリコーン変性アクリル

50

樹脂溶液を得た。得られたシリコーン変性アクリル樹脂溶液の固形分濃度は39.8重量%であった。

【0050】

(シリコーン変性アクリル樹脂bの製造)

攪拌機をつけた2L三口フラスコを用い窒素置換後、MIBK300重量部、ジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)1.5重量部を仕込み、攪拌しながら90に昇温した。次にメタクリル酸メチル320重量部、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(信越化学社製KBM502)30重量部の均一混合液をフラスコ内溶液中に3.5時間かけて均一に添加し、更に4時間反応させて重合を完了させ、シリコーン変性アクリル樹脂bを含有するシリコーン変性アクリル樹脂溶液を得た。得られたシリコーン変性アクリル樹脂溶液の固形分濃度は40.2重量%であった。

10

【0051】

[実施例1]

アクリル樹脂a(三菱レイヨン社製ダイヤナールLR-1065、ガラス転移温度 $T_g$ 105、酸価が2以下)とシリコーン樹脂a(東レダウコーニング社製SR2410)と上記の方法で製造したシリコーン変性アクリル樹脂aを、重量比がA:B:C=70:20:10になるように混合して被覆樹脂の混合物を得た。ここで、アクリル樹脂、シリコーン樹脂及びシリコーン変性アクリル樹脂の合計を100重量%としたときのアクリル樹脂の重量%をA、シリコーン樹脂の重量%をB、シリコーン変性アクリル樹脂の重量%をCとした(以下、樹脂が三成分以下の例において同様)。

20

次にシリコーン樹脂の硬化触媒として、有機Ti触媒(マツモトファインケミカル社製オルガチックスTC-750、表中、「Ti系」と表示)を被覆樹脂固形分100重量部に対して7重量部添加しトルエンで希釈した。次にカーボンブラック(キャボット社製VULCAN XC72R)を被覆樹脂固形分100重量部に対して5重量部、マグネタイト微粒子(関東電化工業社製KBC-100-60S 平均粒子径0.3 $\mu m$ )を被覆樹脂固形分100重量部に対して20重量部となるように樹脂溶液に添加して、ミキサーで攪拌して被覆樹脂溶液を得た。

得られた被覆樹脂溶液をコア材(MnMgフェライト、平均粒子径40 $\mu m$ 、飽和磁化63A $m^2/k g$ )100重量部に対し、樹脂固形分が1.5重量部となるように調整し流動床式コーティング装置を用いてスプレーコートし溶媒乾燥後、熱循環式オープンにて120で2時間熱処理を行い更に目開き75 $\mu m$ 篩にて粗大粒子を取り除き、平均粒子径40 $\mu m$ の本発明のキャリアを得た(表1を参照)。

30

【0052】

[実施例2]

実施例1における樹脂の重量比をA:B:C=85:10:5に変更し、他は実施例1と同様にして、平均粒子径40 $\mu m$ の本発明のキャリアを得た。

【0053】

[実施例3]

実施例1における樹脂の重量比をA:B:C=40:30:30に変更し、他は実施例1と同様にして、平均粒子径40 $\mu m$ の本発明のキャリアを得た。

40

【0054】

[実施例4]

実施例1における樹脂の重量比をA:B:C=65:30:5に変更し、他は実施例1と同様にして、平均粒子径40 $\mu m$ の本発明のキャリアを得た。

【0055】

[実施例5]

実施例1におけるシリコーン変性アクリル樹脂aをシリコーン変性アクリル樹脂bに変更し、他は実施例1と同様にして、平均粒子径40 $\mu m$ の本発明のキャリアを得た。

【0056】

[実施例6]

50

実施例 2 におけるシリコーン変性アクリル樹脂 a をシリコーン変性アクリル樹脂 b に変更し、他は実施例 2 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

【0057】

[ 実施例 7 ]

実施例 3 におけるシリコーン変性アクリル樹脂 a をシリコーン変性アクリル樹脂 b に変更し、他は実施例 3 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

【0058】

[ 実施例 8 ]

実施例 4 におけるシリコーン変性アクリル樹脂 a をシリコーン変性アクリル樹脂 b に変更し、他は実施例 4 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

10

【0059】

[ 実施例 9 ]

実施例 1 におけるカーボンブラックの添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 15 重量部、マグネタイトの添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 150 重量部とし、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

【0060】

[ 実施例 10 ]

実施例 1 におけるカーボンブラックの添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 1 重量部、マグネタイトの添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 10 重量部とし、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

20

【0061】

[ 実施例 11 ]

実施例 1 における有機 Ti 触媒の添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 10 重量部とし、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

【0062】

[ 実施例 12 ]

実施例 1 における有機 Ti 触媒の添加量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 4 重量部とし、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

【0063】

[ 実施例 13 ]

実施例 1 において被覆樹脂として更にスチレン - アクリル樹脂 a (三洋化成社製 SBM-100) を用い、重量比が  $A : B : C : D = 60 : 20 : 10 : 10$  ( $A + B + C$  の合計 100 重量部に対して D が 11 重量部) になるようにして平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。ここで、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂及びスチレン - アクリル樹脂の合計を 100 重量%としたときのアクリル樹脂の重量%を A、シリコーン樹脂の重量%を B、シリコーン変性アクリル樹脂の重量%を C、スチレン - アクリル樹脂の重量%を D とした (以下、樹脂が四成分の例において同様)。

30

【0064】

[ 実施例 14 ]

実施例 1 において被覆樹脂として更に実施例 13 と同じスチレン - アクリル樹脂 a を用い、重量比が  $A : B : C : D = 55 : 20 : 10 : 15$  ( $A + B + C$  の合計 100 重量部に対して D が 18 重量部) になるようにして平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  の本発明のキャリアを得た。

40

【0065】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 において被覆樹脂としてシリコーン変性アクリル樹脂を用いず、樹脂の重量比を  $A : B : C = 85 : 15 : 0$  として平均粒子径  $40\ \mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0066】

[ 比較例 2 ]

実施例 1 において被覆樹脂としてシリコーン樹脂を用いず、樹脂の重量比を  $A : B : C$

50

= 85 : 0 : 15 として平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0067】

[ 比較例 3 ]

実施例 6 において被覆樹脂としてシリコン樹脂を用いず、樹脂の重量比を A : B : C = 85 : 0 : 15 として平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0068】

[ 比較例 4 ]

実施例 1 における樹脂の重量比を A : B : C = 90 : 5 : 5 に変更し、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0069】

10

[ 比較例 5 ]

実施例 1 における樹脂の重量比を A : B : C = 30 : 40 : 30 に変更し、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0070】

[ 比較例 6 ]

実施例 1 における樹脂の重量比を A : B : C = 30 : 30 : 40 に変更し平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0071】

[ 比較例 7 ]

実施例 1 におけるシリコン変性アクリル樹脂 a をアクリル変性シリコン樹脂 ( 信越化学社製 KR - 9706 ) に変更し、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。アクリル変性シリコン樹脂は、主骨格がシリコンであり、シリコン変性アクリル樹脂とは異なるものである。

20

【0072】

[ 比較例 8 ]

実施例 1 におけるシリコン変性アクリル樹脂 a をアクリル系シランカップリング剤 ( 信越化学社製 KBM503 ) に変更し、他は実施例 1 と同様にして、平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0073】

[ 比較例 9 ]

30

実施例 13 において被覆樹脂の重量比を A : B : C : D = 40 : 30 : 10 : 20 として平均粒子径 40  $\mu\text{m}$  のキャリアを得た。

【0074】

[ 電子写真用キャリアの評価 ]

実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 9 のキャリアに対して、温度 22  $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 55 % の環境下、SEM 観察による樹脂被覆状態確認、飽和磁化、絶縁破壊電圧測定、電気抵抗値測定を、以下の方法で実施した。使用したキャリアの構成を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0075】

< 樹脂の被覆状態 >

キャリアにおける樹脂の被覆状態は SEM 観察により判断する。コア露出の多いキャリアは電荷のリークが大きく、また帯電保持力が低下する要因となる。SEM 像の観察は走査型電子顕微鏡 ( S - 3400N 日立ハイテク社製 ) を用いて観察し、キャリア粒子が 100 個以上写る視野で観察し、樹脂の被覆率が良好な粒子の数を集計することで評価した。ここで、被覆率が良好とは、1 粒子毎の表面観察において、各々のコア露出部分が 30 % 以下のものをいう。

40

○ : 被覆率が良好な粒子数が 80 % 以上

× : 被覆率が良好な粒子数が 80 % 未満

【0076】

< 絶縁破壊電圧測定 >

絶縁破壊電圧測定は、N 極及び S 極を対向させ磁極間間隔 6 mm とした測定器で行った

50

(磁極：表面磁束密度 1 5 0 0 G、対向磁極面積 1 0 m m × 3 0 m m)。絶縁破壊電圧測定器の回路図の概略を図 1 に示した。図 1 に示すように、磁極 3、3' 間に、非磁性の平行平板電極 2、2' (電極面積 1 0 m m × 4 0 m m、電極間隔 2 m m) を配置し、該電極 2、2' 間に試料である電子写真用キャリア 1 を 2 0 0 m g 入れ、磁力により電極 2、2' 間に電子写真用キャリア 1 を保持した。電極 2、2' は、絶縁性の支持台 4 に設置されている。耐電圧試験器 (T O S 5 0 5 1 菊水電子工業製) を用いて電極 2、2' に交流電圧を印加し、漏れ電流値が 1 1 0 m A 以上となる印加電圧値を絶縁破壊電圧とした。電極 2 は真鍮を使用した。支持台 4 はテフロン (登録商標) 製であった。

【 0 0 7 7 】

< 電気抵抗値 >

10

上記の絶縁破壊電圧測定で用いた測定器において、電極間隔を 2 m m に設定し、試料である電子写真用キャリアを保持し、直流電圧 5 0 0 V の電圧を印加した際の電気抵抗値を絶縁抵抗測定器 (T R - 8 6 0 1 武田理研製) を用いて測定した。表中、「抵抗値 (5 0 0 V)」として示した。

【 0 0 7 8 】

〔電子写真用二成分現像剤の作製及び評価〕

温度 2 2 °C、湿度 5 5 % の環境下、実施例又は比較例で作製したキャリア 1 0 0 重量部に対し、負帯電トナー 7 . 0 重量部を V 型ブレンダーで 3 0 分間混合して現像剤を得た。この現像剤を用い複写機 (3 0 枚機) で画像面積 5 % のチャートを使用し 5 万枚の耐印刷試験を行い、現像剤の帯電量、画像濃度、エッジ効果、カブリ、キャリア付着、耐スベント性の測定を、以下の方法で行った。使用したキャリアの構成を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 7 9 】

< 帯電量 >

吸引式帯電量測定装置 (q / m - m e t e r E p p i n g 社製) を用い、セルに 7 9 5 メッシュを装着し、試験前後の帯電量を測定した。初期帯電量と 5 万枚耐印刷後帯電量との差が 5  $\mu$  C / g 以上だと画像不良やカブリが起こりやすい。

【 0 0 8 0 】

< 画像濃度 >

反射濃度計 (R D - 9 1 5 マクベス社製) を用いて測定し、下記の基準で評価した。

30

○：初期の画像濃度が 1 . 3 以上であり、5 万枚耐印刷後の画像濃度変化が 0 . 0 以上、0 . 0 5 未満である。

△：初期の画像濃度が 1 . 3 以上であり、5 万枚耐印刷後の画像濃度変化が 0 . 0 5 以上、0 . 1 0 未満である。

◇：初期の画像濃度が 1 . 3 以上であり、5 万枚耐印刷後の画像濃度変化が 0 . 1 0 以上、0 . 1 5 未満である。

×：初期の画像濃度が 1 . 3 未満である、又は 5 万枚耐印刷後の画像濃度変化が 0 . 1 5 以上である。

【 0 0 8 1 】

< エッジ効果 >

40

ベタ画像チャートを印刷し、反射濃度計 (R D - 9 1 5 マクベス社製) を用いてベタ画像中央部の画像濃度とエッジ部の画像濃度を比較し評価を行った。

○：画像濃度差が 0 . 0 5 以内である。

△：画像濃度差が 0 . 0 5 超、0 . 1 0 以内である。(使用可能レベル)

×：画像濃度差が 0 . 1 0 超である。(使用不可レベル)

【 0 0 8 2 】

< カブリ >

白色度計 (T C - 6 D 東京電色社製) を用いて測定し、下記の基準で評価した。評価については耐印刷前の紙の値から耐印刷後の値の差をとり算出した。

○：初期のカブリが 0 . 2 以下であり、耐印刷前の値と耐印刷後の値の差が 0 . 0 以上

50

- 、 0 . 1 未満である。
- ：初期のカブリが 0 . 2 以下であり、耐印刷前の値と耐印刷後の値の差が 0 . 1 以上
- 、 0 . 3 未満である。
- ：初期のカブリが 0 . 2 以下であり、耐印刷前の値と耐印刷後の値の差が 0 . 3 以上
- 、 0 . 5 未満である。
- ×：初期のカブリが 0 . 2 超である、又は耐印刷前の値と耐印刷後の値の差が 0 . 5 以上である。

【 0 0 8 3 】

< キャリア付着 >

ベタ画像印刷時の画像上のキャリア粒子の個数を目視より評価した。

10

：画像上のキャリア付着粒子が 3 個以内である。

：画像上のキャリア付着粒子が 4 個以上、 8 個以内である。（使用可能レベル）

×：画像上のキャリア付着粒子が 9 個以上である。（使用不可レベル）

【 0 0 8 4 】

< 耐スペント性 >

耐印刷試験前のキャリアと耐印刷試験後の現像剤からトナーを除去したキャリアを C A R B O N A N A L Y Z E R （ E M I A - 2 2 1 V H O R I B A 社製 ）を用いてカーボン値を測定し、以下の式によりカーボン値増加率を算出し、スペント量を見積もること

で耐スペント性を評価した。

{ ( 耐印刷後キャリアのカーボン値 ) - ( 耐印刷前キャリアのカーボン値 ) } / ( 耐印刷前キャリアのカーボン値 ) × 1 0 0 = カーボン値増加率 ( % )

20

：カーボン値増加率が 1 5 % 未満である。

：カーボン値増加率が 1 5 % 以上、 3 0 % 未満である。

：カーボン値増加率が 3 0 % 以上、 4 0 % 未満である。

×：カーボン値増加率が 4 0 % 以上である。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

	キャリアコア材		被覆樹脂層						導電性微粒子				有機金属触媒	
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	配合量 (重量部)	樹脂組成				A/B/C 又は A/B/C/D (重量%)	種類	配合量 (重量部 <sup>*2</sup> )	種類	配合量 (重量部 <sup>*2</sup> )	種類	配合量 (重量部 <sup>*2</sup> )	種類
			アクリル樹脂 A	シリコン樹脂 B	シリコン変性アクリル樹脂 C	スチレン-アクリル樹脂 D								
実施例	1	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	2	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	85/10/5	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	3	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	40/30/30	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	4	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	65/30/5	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	5	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	6	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	85/10/5	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	7	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	40/30/30	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	8	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	65/30/5	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	9	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	15	マグネタイト	150	Ti系
	10	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	1	マグネタイト	10	Ti系
	11	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	12	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	13	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	スチレン-アクリル樹脂a	60/20/10/10 (66.7/22.2/11.1 <sup>*3</sup> )	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	14	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	スチレン-アクリル樹脂a	55/20/10/15 (64.7/23.5/11.8 <sup>*3</sup> )	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
比較例	1	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	—	—	85/15/0	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	2	40	100	1.5	アクリル樹脂a	—	シリコン変性アクリル樹脂a	—	85/0/15	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	3	40	100	1.5	アクリル樹脂a	—	シリコン変性アクリル樹脂b	—	85/0/15	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	4	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	90/5/5	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	5	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	30/40/30	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	6	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	—	30/30/40	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	7	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	アクリル変性シリコン樹脂	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	8	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	アクリル系シランカップリング剤	—	70/20/10	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系
	9	40	100	1.5	アクリル樹脂a	シリコン樹脂a	シリコン変性アクリル樹脂a	スチレン-アクリル樹脂a	40/30/10/20 (50/37.5/12.5 <sup>*3</sup> )	カーボンブラック	5	マグネタイト	20	Ti系

【0086】

\* 1 コア材100重量部に対する被覆樹脂固形分の重量部

\* 2 被覆樹脂固形分100重量部に対する重量部

10

20

30

40

50

\* 3 かっこ内の数値は、A（アクリル樹脂）、B（シリコン樹脂）、及びC（シリコン変性アクリル樹脂）の合計量を100重量%としたときの重量%である。

【0087】

【表2】

		電子写真用キャリアの評価				電子写真用二成分現像剤の評価							
		被覆状態	飽和磁化 [Am <sup>2</sup> /kg]	抵抗値(500V) [Ω]	絶縁破壊電圧 [kV]	帯電量[μC/g]			エッジ効果	キャリア付着	耐スベート性		
						初期	5万枚印刷後	変化量					
実 施 例	1	○	63	2.1E+08	2.1	30.2	29.6	0.6	◎	○	◎	○	◎
	2	○	64	4.0E+07	1.8	33.4	32.2	1.2	○	○	◎	△	○
	3	○	64	8.2E+08	2.4	28.5	27.4	1.1	◎	△	○	○	◎
	4	○	64	5.4E+08	2.5	28.4	27.6	0.8	◎	△	○	○	◎
	5	○	63	3.0E+08	2.2	29.1	27.9	1.2	◎	○	○	○	◎
	6	○	64	2.7E+08	2.2	31.4	29.8	1.6	○	○	○	○	◎
	7	○	63	2.6E+08	2.3	27.8	26.5	1.3	○	○	△	○	◎
	8	○	63	3.0E+08	2.1	28.0	27.0	1.0	◎	○	△	○	◎
	9	○	64	2.0E+06	0.5	28.8	27.6	1.2	◎	○	○	△	◎
	10	○	64	6.0E+09	3.5	32.2	30.5	1.7	○	△	◎	○	○
	11	○	63	4.2E+07	1.5	27.5	26.2	1.3	◎	○	◎	△	○
	12	○	63	6.0E+08	2.2	32.4	30.5	1.9	○	○	○	○	△
	13	○	63	6.6E+07	1.6	28.8	26.9	1.9	◎	○	○	○	○
	14	○	63	5.8E+07	1.7	26.8	25	1.8	◎	○	△	○	○
比 較 例	1	×	63	4.0E+06	1.4	30.5	26.4	4.1	△	○	△	×	○
	2	○	64	5.2E+07	2.0	35.2	28.4	6.8	×	○	△	△	×
	3	○	64	5.4E+07	2.0	34.4	28.8	5.6	△	○	△	△	×
	4	○	64	5.8E+07	1.8	35.5	27.4	8.1	×	△	○	△	×
	5	○	63	5.4E+09	2.8	26.8	23.0	3.8	△	△	×	△	△
	6	○	64	6.6E+08	2.0	28.4	21.3	7.1	○	○	△	△	×
	7	○	63	5.8E+08	2.1	32.5	26.5	6.0	△	○	△	△	△
	8	×	63	6.2E+06	1.3	36.5	31.5	5.0	×	○	○	×	△
	9	○	64	5.8E+08	1.2	24.5	18.0	6.5	○	○	×	△	△

実施例

比較例

【0088】

10

20

30

40

50



表 2 より本発明により作製した実施例 1 ～ 14 のキャリアは耐印刷試験後も良好な現像特性となった。一方、比較例 1 ～ 9 により作製したキャリアは使用が困難である現像特性となった。

【 0 0 8 9 】

以上実施例と共に説明したように電子写真用キャリアにおいて、コア材に少なくともアクリル樹脂とシリコン変性アクリル樹脂とシリコン樹脂とを特定の重量比で組み合わせた樹脂からなる樹脂被覆層を形成することで、トナーに対する帯電付与能力が高く、耐スぺント性に優れ、かつ多数枚連続プリントにおいても帯電性が安定しており、初期の帯電立ち上がり性、帯電保持力にも優れ、コア材との密着性や塗膜性が良い電子写真用キャリアを得ることができた。

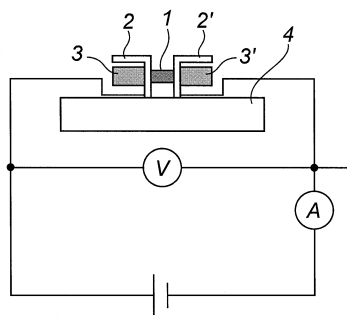
10

【符号の説明】

【 0 0 9 0 】

- 1：電子写真用キャリア
- 2、2'：電極
- 3、3'：磁極
- 4：支持台

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 林 政友

群馬県渋川市渋川 1 4 9 7 番地 関東電化工業株式会社 渋川工場内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 9 5 7 3 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 1 9 8 7 8 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 3 0 8 9 2 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 1 4 5 6 4 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 1 4 5 3 8 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 2 4 4 0 2 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 1 9 8 6 6 4 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 6 5 5 1 1 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6