

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6279911号
(P6279911)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9 / 1 1 3 (2006.01)

G 0 3 G 9 / 1 0 3 6 1

G 0 3 G 9 / 1 0 3 5 1

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-11146 (P2014-11146)	(73) 特許権者	000157119
(22) 出願日	平成26年1月24日(2014.1.24)		関東電化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-138229 (P2015-138229A)		東京都千代田区神田淡路町二丁目105番地
(43) 公開日	平成27年7月30日(2015.7.30)	(74) 代理人	100087642
審査請求日	平成28年12月20日(2016.12.20)		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、樹脂、導電性微粒子であるカーボンブラック、及び導電性微粒子であるマグネタイトを含有し、

前記樹脂は、少なくともアクリル樹脂を含み、

前記カーボンブラックがBET法による比表面積 $25 \sim 900 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボンブラックであり、

前記マグネタイトがBET法による比表面積 $3 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ のマグネタイトであり、

前記コア材の平均粒子径が $20 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ であり、

前記カーボンブラックの平均粒子径が 100 nm 以下であり、

前記マグネタイトの平均粒子径が $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、

前記樹脂被覆層中の樹脂量が、前記コア材100重量部に対して、 $1.0 \sim 5.0$ 重量部であり、

前記カーボンブラックの含有量が、前記コア材100重量部に対して $0.045 \sim 0.500$ 重量部であり、

前記マグネタイトの含有量が、前記コア材100重量部に対して $0.250 \sim 5.000$ 重量部であり、かつ

前記カーボンブラックと前記マグネタイトの重量比が、マグネタイト/カーボンブラッ

10

20

クで、5 ~ 100である、
電子写真用キャリア。

【請求項2】

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

【請求項3】

500 V印加時における抵抗値が $5.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$ である請求項1又は2記載の電子写真用キャリア。

【請求項4】

平均粒子径が20 ~ 90 μm である請求項1 ~ 3の何れか1項記載の電子写真用キャリア。

10

【請求項5】

請求項1 ~ 4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】

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】

20

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。

【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。

30

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】

40

従来から、コア材表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されており、この樹脂被覆により画像劣化の抑制に効果が確認されている。しかし、樹脂被覆したキャリアは、キャリア抵抗が高くなりやすく、結果としてエッジ効果が強くなり、またチャージの蓄積により、経時で現像剤帯電量が上昇する等の欠点があった。

【0005】

このような樹脂被覆キャリアの欠点は、キャリアを被覆する樹脂層に導電性物質を添加する方法で改良することができ、即ち、キャリアにある程度の導電性を与えることで、現像電極として作用させる方法が開示されている。例えば、特許文献1（特開昭56-126843号公報）には、樹脂被覆層にカーボンブラックを添加したキャリアが開示されている。

50

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 (特開 2 0 0 8 - 2 3 3 3 2 8 号公報) では、被覆されたキャリア表面にカーボンブラックやマグネタイトのような低抵抗微粒子を存在させることを特徴としたキャリアが開示されている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 (特開昭 5 9 - 2 2 3 4 5 4 号公報)、特許文献 4 (特開 2 0 1 3 - 1 2 0 2 1 8 号公報) や特許文献 5 (特開 2 0 1 2 - 5 8 4 5 1 号公報) では、マグネタイトや、ヘマタイト微粒子のような磁性粉を含む樹脂で被覆してなる磁性キャリアが開示されている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 6 - 1 2 6 8 4 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 2 3 3 3 2 8 号公報

【 特許文献 3 】 特開昭 5 9 - 2 2 3 4 5 4 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 3 - 1 2 0 2 1 8 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 1 2 - 5 8 4 5 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

20

特許文献 1 のように、樹脂被覆層にカーボンブラックを含有させたキャリアは、カーボンブラック未添加キャリアに比べ、前記のような欠点を改良できるが、カーボンブラックを含有させた被覆層が磨耗すると帯電量の変化が大きくなり安定性が低下し、長期にわたり、高品位画像を維持することが困難であった。

また、特許文献 2 のように、低抵抗微粒子をキャリア表面に存在させる方法では、経時によるキャリア抵抗の変化が大きく、改善の必要性がある。

また、特許文献 3 ~ 5 のように、磁性粉でキャリア抵抗調整をするには多量添加することが必要となり、結果として均一なコート膜を得ることが難しく、現像剤としての寿命に問題があった。

すなわち、特許文献 1 ~ 5 に開示の樹脂被覆キャリアでは、長期にわたり、安定した帯電性を維持することが難しく、高品位画質を得ることができなかった。

30

【 0 0 1 0 】

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、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 】

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

40

(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、樹脂被覆層が、樹脂、導電性微粒子であるカーボンブラック、及び導電性微粒子であるマグネタイトを含有し、前記カーボンブラックの含有量が、コア材 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 3 ~ 0 . 5 2 5 重量部であり、前記マグネタイトの含有量が、コア材 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 3 0 ~ 5 . 2 5 0 重量部であり、かつ前記カーボンブラックと前記マグネタイトの重量比が、マグネタイト / カーボンブラックで、 5 ~ 1 0 0 であることを特徴とする電子写真用キャリア。

【 0 0 1 3 】

(2) 前記カーボンブラックと前記マグネタイトが B E T 法による比表面積 2 5 ~ 1 5 0 0 m² / g のカーボンブラックと B E T 法による比表面積 2 ~ 1 0 m² / g のマグネタイト

50

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。

【0014】

(3) 前記カーボンブラックの平均粒子径が100nm以下であり、前記マグネタイトの平均粒子径が1.0μm以下であり、コア材の平均粒子径が20~90μm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。

【0015】

(4) 前記樹脂被覆層中の樹脂量が、コア材100重量部に対して、0.3~5.0重量部である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。

【0016】

(5) 絶縁破壊電圧が0.5~3.5kVであることを特徴とする前記(1)~(4)の何れかに記載の電子写真用キャリア。

10

【0017】

(6) 500V印加時における抵抗値が $5.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$ である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。

【0018】

(7) 平均粒子径が20~90μm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。

【0019】

(8) 前記(1)~(7)の何れかに記載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。

20

【発明の効果】

【0020】

本発明のキャリアは、コア材と、該コア材表面に、樹脂被覆層とを有してなり、樹脂被覆層が導電性微粒子であるカーボンブラックとマグネタイトを特定条件で含有することにより、長期間使用しても、樹脂被覆層の剥がれと、トナースペントを抑制し、キャリア抵抗及び帯電能力が安定するため、現像特性が劣化せずに安定的に高品位画像を形成し得る高耐久性の電子写真用キャリアを提供することができる。また、本発明によれば、トナーと前記の電子写真用キャリアとを含む電子写真用二成分現像剤を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

30

【図1】抵抗測定器の回路図(側面方向からみた図)である。

【図2】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最良の形態】

【0022】

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。

【0023】

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。そして、樹脂被覆層は、樹脂と、導電性微粒子であるカーボンブラックと、導電性微粒子であるマグネタイトとを含有する。

40

【0024】

〔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もの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

50

するフェライト系コア材が好ましい。

【0025】

コア材の平均粒子径については特に限定はされないが、 $20 \sim 90 \mu\text{m}$ が好ましく、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、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）の平均粒子径も、 $20 \sim 90 \mu\text{m}$ が好ましく、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、コア材及び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。本発明においてコア材及びキャリアについての平均粒子径は、体積平均粒子径のことを表す。

【0026】

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。このような範囲の飽和磁化を有するコア材を使用してキャリアを構成し、電子写真用二成分現像剤に用いることで、低印字率で連続して印刷を行うような厳しい使用条件下の場合にも、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（ 0.0565cc ）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。

【0027】

〔樹脂被覆層〕

コア材表面を被覆する樹脂としては、当該分野で常用される樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、アクリル樹脂（アクリル樹脂及びその誘導体並びに変性樹脂；シリコーン変性アクリル樹脂などを含む。以下の各種樹脂も同様に、当該樹脂及びその誘導体並びに変性樹脂を含む。）、スチレン-アクリル樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。これらは、単独或いは組み合わせて使用することができ、また、共重合体として使用することもできる。その使用に特に制限はないが、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、及びスチレン樹脂から選ばれる樹脂が好ましく、これらを単独或いは組み合わせて使用すると、帯電量や電気抵抗の調整がしやすい。

【0028】

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、樹脂被覆層に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を配合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。

【0029】

上記の電荷制御剤やシランカップリング剤の配合量は、樹脂被覆層中の樹脂の固形分 100 重量部に対して、 $0.3 \sim 10.0$ 重量部であることが好ましい。このような範囲の量の電荷制御剤やシランカップリング剤を用いることにより、トナーを所望する帯電量に帯電させることができるキャリアを得やすい。

【0030】

〔カーボンブラック〕

本発明に用いられるカーボンブラックは、BET法による比表面積が $25 \sim 1500 \text{m}$

10

20

30

40

50

m^2/g であることが好ましい。カーボンブラックのBET法による比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、所望の導電性を確保することが容易であり、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、樹脂被覆層への分散が容易となり、均一な被覆膜が得られる。カーボンブラックのBET法による比表面積は、 $50 \sim 1450\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $100 \sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。

【0031】

カーボンブラックの平均粒子径は、 100 nm 以下が好ましく、 $20 \sim 80\text{ nm}$ がより好ましい。カーボンブラックの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で撮影された写真より測定される。

【0032】

カーボンブラックとしては、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から選択できる。市販品としては、例えばVULCAN XC72R、REGAL330R、BLACK PEARLS 2000、MONARCH 120（以上、キャボット製）、MA100、MA7（以上、三菱化学製）等から、好ましくはBET比表面積や平均粒子径を考慮して、選択して使用することができる。

【0033】

本発明の電子写真用キャリアにおけるカーボンブラックの含有量は、キャリア導電性と樹脂被覆層の均一性の観点から、コア材100重量部に対して $0.003 \sim 0.525$ 重量部であり、 $0.021 \sim 0.360$ 重量部が好ましい。

【0034】

また、本発明の電子写真用キャリアにおいて、樹脂被覆層中のカーボンブラック含有量は、樹脂被覆層中の樹脂の固形分100重量部に対して $1 \sim 15$ 重量部が好ましい。

【0035】

〔マグネタイト〕

本発明に用いられるマグネタイトは、BET法による比表面積が $2 \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。マグネタイトのBET法による比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、粒子径が小さくなり、被覆膜中に均一に存在させることが容易となり、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、被覆膜の膜荒れが抑制され、目的とする特性を得ることが容易となる。マグネタイトのBET法による比表面積は、 $2 \sim 8\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $3 \sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。

【0036】

マグネタイトの平均粒子径は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100 \sim 800\text{ nm}$ がより好ましい。マグネタイトの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で撮影された写真より測定される。

【0037】

マグネタイトとしては、例えばBL-100、BL-500、ABL-205（以上、チタン工業製）等の市販品を使用することができる。

【0038】

また、マグネタイトとしては、下記に示すような製造法で得たマグネタイト粒子を使用することができる。下記の製造法は、後述の実施例で用いたマグネタイト粒子の製造例である。

【0039】

<マグネタイト粒子の製造法>

80リットルの反応器に10リットル/minの窒素ガスを吹き込みながら、 0.6 mol/l の塩化第一鉄水溶液40リットルと該塩化第一鉄に対し 1.2 mol の塩化第二鉄を添加し、水溶液を良く混合した。次いで、該塩化第一鉄と塩化第二鉄を含む水溶液中の塩化第一鉄及び塩化第二鉄に対し 0.66 当量の水酸化ナトリウム及び 0.66 当量の炭酸ナトリウムを含む水溶液20リットルを混合し、水酸化第一鉄と水酸化第二鉄コロイド及び炭酸第一鉄と炭酸第二鉄コロイドを含む懸濁液を得た。次いで、この懸濁液を60

10

20

30

40

50

に加熱し、60 の反応温度を維持しながら、窒素ガスの流通を停止し、空気を5.0 l/min通気して酸化反応を行った。得られたマグネタイト粒子をろ過し、60 の脱イオン水200リットルで水洗した。水洗したマグネタイト粒子の一部を窒素気流下、120 で乾燥し、マグネタイト粒子Aを得た。得られたマグネタイト粒子Aの平均粒子径は250nmであり、比表面積は4.0m²/gであった。また、下記表1に示す製造条件とした以外はマグネタイト粒子Aの製造方法と同様にしてマグネタイト粒子B、Cを製造した。

【0040】

【表1】

	製造原料				製造条件		物性	
	塩化第一鉄 (mol)	塩化第二鉄 (mol)	NaOH (mol)	Na ₂ CO ₃ (mol)	反応温度 (°C)	空気吹込量 (l/min)	平均粒子径 (nm)	BET比表面積 (m ² /g)
マグネタイト粒子A	24	1.2	34.1	17.1	60	5.0	250	4.0
マグネタイト粒子B	24	1.2	34.1	17.1	60	1.0	700	2.0
マグネタイト粒子C	24	1.2	34.1	17.1	60	10.0	100	10.0

【0041】

表1において、マグネタイト粒子A～Cの平均粒子径は「透過型電子顕微鏡 H-7600」（日立製作所（株）社製）で撮影された写真より測定した。

また、表1において、マグネタイト粒子A～Cの比表面積は「マックスープMH-1210」（マウンテック社製）を使用し、BET法にて測定した。

【0042】

本発明の電子写真用キャリアにおけるマグネタイト含有量は、キャリア導電性と樹脂被覆層の均一性の観点から、コア材100重量部に対して0.030～5.250重量部であり、0.21～3.60重量部が好ましい。

【0043】

また、本発明の電子写真用キャリアにおいて、樹脂被覆層中のマグネタイト含有量は、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。

【0044】

本発明では、前記カーボンブラックと前記マグネタイトの重量比が、マグネタイト/カーボンブラックで、5～100である。この重量比が5以上であれば、マグネタイトに比べると導電性の高いカーボンブラックの配合量が一定量以下となるため、キャリアの電圧依存性が良好となり、画像の階調性を得ることが容易となり、また100以下であれば、カーボンブラックに比べると導電性の低いマグネタイトの配合量が一定量以下となるため、電圧依存性が改善され、更に樹脂被膜強度が向上し、トナースペントを低減できる。マグネタイト/カーボンブラックの重量比は、5～80が好ましく、5～50がより好ましい。マグネタイト/カーボンブラックの重量比は、〔マグネタイト配合量〕/〔カーボンブラック配合量〕により算出できる。

【0045】

なお、本発明の導電性微粒子について、導電性であるとは、500V印加時の抵抗値が10⁷（1.0E+07）未満であることをいう。すなわち、本発明のキャリアは、樹脂被覆層が、導電性微粒子として、500V印加時の抵抗値が10⁷（1.0E+07）未満のカーボンブラックと、500V印加時の抵抗値が10⁷（1.0E+07）未

満のマグネタイトとを含有する。導電性粒子の抵抗値は、以下の方法で測定されたものである。

< 導電性粒子の抵抗値 >

内径 25 mm、高さ 50 mm の円筒形容器の内部に、直径 25 mm、厚み 5 mm の下部電極を設置し、その上に、測定対象の導電性粒子を充填する。前記円筒の上方から上部電極を円筒内に挿入し、上部電極との合計で 1 kg の加重がかかるように重りを載せて、2 つの電極を導電性粒子と接触させる。導電性粒子の充填量は、1 kg の加重において厚みが 10 mm になる量とする。加重後、電極に、直流電圧 500 V の電圧を印加した際の電気抵抗値を、絶縁抵抗測定器を用いて測定する。

【0046】

導電性粒子の抵抗値の測定は、具体的には、図 1 の回路図の抵抗測定器により実施できる。図 1 中、1 は導電性微粒子、2 は上部電極、2' は下部電極、3 は円筒、4 は絶縁抵抗測定器、5 は重りである。円筒の材質はポリ塩化ビニルなどの樹脂が挙げられる。電極 2、2' の材質は真鍮が挙げられる。絶縁抵抗測定器 4 は、TR-8601 (武田理研製) などを使用することができる。

【0047】

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、熱循環式オープン、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。

【0048】

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 ~ 5.0 重量部であることが好ましく、0.5 ~ 3.5 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、前記被覆量が 5.0 重量部以下であれば、帯電量の立ち上がり性が良好となり、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。

【0049】

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、樹脂、導電性微粒子であるカーボンブラック、導電性微粒子であるマグネタイト、及び液体媒体を含有し、

前記樹脂被覆剤組成物における前記カーボンブラックと前記マグネタイトの重量比が、マグネタイト / カーボンブラックで、5 ~ 100 であり、

前記樹脂被覆剤組成物を、コア材 100 重量部に対して前記カーボンブラックの割合が 0.003 ~ 0.525 重量部、コア材 100 重量部に対して前記マグネタイトの割合が 0.030 ~ 5.250 重量部となるように用いる、

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。

【0050】

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、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

10

20

30

40

50

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、0.3~5.0重量部、更に0.5~3.5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。

【0051】

本発明の電子写真用キャリアは、絶縁破壊電圧が0.5~3.5kVであることが好ましく、1.0~3.0kVであることがより好ましい。絶縁破壊電圧が0.5kV以上であれば、キャリア付着が低減でき、3.5kV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。

10

【0052】

本発明の電子写真用キャリアは、500V印加時における抵抗値が $5.0E+06 \sim 1.0E+10$ であることが好ましく、 $6.5E+06 \sim 5.0E+09$ であることがより好ましい。キャリア抵抗値が $5.0E+06$ 以上であれば、キャリア付着が低減でき、 $1.0E+10$ 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。

【0053】

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

20

【0054】

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。

【0055】

30

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することができる。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。

【0056】

本発明の電子写真用キャリアと使用されるトナーとの帯電量は、耐印刷時の初期帯電量と5万枚耐印刷後帯電量との差が少ない方が良く、その変化量としては $5 \mu C / g$ 未満であることが好ましい。これら帯電量及びその変化量は、後述の実施例の方法により測定することができる。特に、耐印刷枚数と帯電量との推移が平行に推移することが好ましい。初期帯電量の値からの低下が $5 \mu C / g$ 未満であれば、画像は良好（階調性が良好となる）で、トナー飛散やカブリが低減され、また初期帯電量の値からの上昇が $5 \mu C / g$ 未満であれば、画像濃度の低下が起こりにくくなる。

40

【実施例】

【0057】

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。また、実施例2、3、5、10、12、13、17、18、20、21は参考例である。

50

【 0 0 5 8 】

[実施例 1]

アクリル樹脂（三菱レイヨン社：ダイヤナールLR-1065）にトルエンを加えて樹脂溶液中の樹脂固形分が10重量%になるように希釈し、次に樹脂固形分100重量部に対してカーボンブラック（キャボット社製：VULCAN XC72R、平均粒子径30nm、BET比表面積254m²/g）を5.0重量部、樹脂固形分100重量部に対して表1のマグネタイト粒子A（平均粒子径250nm、BET比表面積4.0m²/g）を50重量部となるように加えて、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100重量部（MnMgフェライト、平均粒子径40μm、飽和磁化63Am²/kg）に対し、被覆樹脂固形分が1.5重量部（コア材を100重量部としたときカーボンブラック配合量：0.075重量部、マグネタイト配合量：0.750重量部）となるように、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を乾燥させ、樹脂被覆されたコア材を取り出し、熱循環式オーブンにて120、2時間熱処理を行い、更に目開きが75μm篩にて粗大粒子を取り除き、平均粒子径40μmの本発明のキャリアを得た（表2を参照）。

10

【 0 0 5 9 】

[実施例 2]

コア材100重量部に対し、被覆樹脂固形分を0.3重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して1.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.003重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して10.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.030重量部）とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、平均粒子径40μmの本発明のキャリアを得た。

20

【 0 0 6 0 】

[実施例 3]

コア材100重量部に対し、被覆樹脂固形分を0.5重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して3.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.015重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して30.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.150重量部）とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、平均粒子径40μmの本発明キャリアを得た。

30

【 0 0 6 1 】

[実施例 4]

コア材100重量部に対し、被覆樹脂固形分を3.0重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して10.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.300重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して100重量部（コア材を100重量部としたとき3.000重量部）とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、平均粒子径40μmの本発明キャリアを得た。

【 0 0 6 2 】

[実施例 5]

コア材100重量部に対し、被覆樹脂固形分を3.5重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して15.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.525重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して150重量部（コア材を100重量部としたとき5.250重量部）とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、平均粒子径40μmの本発明キャリアを得た。

40

【 0 0 6 3 】

[実施例 6]

コア材100重量部に対し、被覆樹脂固形分を5.0重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して10.0重量部（コア材を100重量部としたとき0.500重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分100重量部に対して100重量部（コア材を100重量部としたとき5.000重量部）とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、平均粒子径40μmの本発明キャリアを得た。

50

【 0 0 6 4 】

[実施例 7]

コア材 1 0 0 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1 . 0 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して 5 . 0 重量部（コア材を 1 0 0 重量部としたとき 0 . 0 5 0 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して 2 5 . 0 重量部（コア材を 1 0 0 重量部としたとき 0 . 2 5 0 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 6 5 】

[実施例 8]

コア材 1 0 0 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 3 . 0 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して 1 . 5 重量部（コア材を 1 0 0 重量部としたとき 0 . 0 4 5 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して 1 5 0 重量部（コア材を 1 0 0 重量部としたとき 4 . 5 0 0 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 6 6 】

[実施例 9]

カーボンブラックとして、キャボット社製：MONARCH 1 2 0（平均粒子径 7 5 nm、BET 比表面積 2 5 m^2/g ）を使用した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 6 7 】

[実施例 1 0]

マグネタイトとして、表 1 のマグネタイト粒子 B（平均粒子径 7 0 0 nm、BET 比表面積 2 . 0 m^2/g ）を使用した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 6 8 】

[実施例 1 1]

マグネタイトとして、表 1 のマグネタイト粒子 C（平均粒子径 1 0 0 nm、BET 比表面積 1 0 . 0 m^2/g ）を使用した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 6 9 】

[実施例 1 2]

カーボンブラックとして、ライオン社製：CARBON ECP 6 0 0 JD（平均粒子径 3 5 nm、BET 比表面積 1 2 7 0 m^2/g ）を使用した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 7 0 】

[実施例 1 3]

カーボンブラックとして、キャボット社製：BLACK PAERLS 2 0 0 0（平均粒子径 1 2 nm、BET 比表面積 1 5 0 0 m^2/g ）を使用した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 4 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 7 1 】

[実施例 1 4]

コア材として、平均粒子径 2 0 μm 、飽和磁化 6 4 $\text{A m}^2/\text{kg}$ の MnMg フェライトを使用し、粗大粒子の除去を目開き 4 5 μm 篩で行った以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 2 0 μm の本発明のキャリアを得た。

【 0 0 7 2 】

[実施例 1 5]

コア材として、平均粒子径 3 0 μm 、飽和磁化 6 4 $\text{A m}^2/\text{kg}$ の MnMg フェライトを使用し、粗大粒子の除去を目開き 6 3 μm 篩で行った以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 3 0 μm の本件発明キャリアを得た。

【 0 0 7 3 】

[実施例 16]

コア材として、平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $64\ \text{A m}^2 / \text{kg}$ の MnMg フェライトを使用し、粗大粒子の除去を目開き $90\ \mu\text{m}$ 篩で行った以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

【 0074 】

[実施例 17]

コア材として、平均粒子径 $80\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $64\ \text{A m}^2 / \text{kg}$ の MnMg フェライトを使用し、粗大粒子の除去を目開き $150\ \mu\text{m}$ 篩で行った以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $80\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

【 0075 】

10

[実施例 18]

コア材として、平均粒子径 $90\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $63\ \text{A m}^2 / \text{kg}$ の MnMg フェライトを使用し、粗大粒子の除去を目開き $150\ \mu\text{m}$ 篩で行った以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $90\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

【 0076 】

[実施例 19]

被覆樹脂を、アクリル樹脂（三菱レイヨン社製ダイナール LR - 1065）とシリコン樹脂（東レダウコーニング社製 SR 2441）とシリコン変性アクリル樹脂（綜研化学社製ケミトリール SI - 60）とし、これらの重量比をアクリル樹脂：シリコン樹脂：シリコン変性アクリル樹脂 = 70 : 20 : 10、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 被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 5 重量部添加した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

20

【 0077 】

[実施例 20]

被覆樹脂を、シリコン樹脂（東レダウコーニング社製 SR 2441）とし、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 被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 5 重量部添加した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

【 0078 】

30

[実施例 21]

被覆樹脂を、シリコン樹脂（東レダウコーニング社製 SR 2441）とフッ素樹脂（アルケマ社製：KYNAR 710）とし、これらの重量比をシリコン樹脂：フッ素樹脂 = 90 : 10、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 被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 5 重量部添加した以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

【 0079 】

[実施例 22]

被覆樹脂を、アクリル樹脂（三菱レイヨン社製ダイナール LR - 1065）とフッ素樹脂（アルケマ社製：KYNAR 710）とし、これらの重量比をアクリル樹脂：フッ素樹脂 = 90 : 10 とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ の本件発明キャリアを得た。

40

【 0080 】

[比較例 1]

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 3.0 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 15.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.450 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 200 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 6.000 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ のキャリアを得た。

【 0081 】

50

〔比較例 2〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1.0 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 2.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.020 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 2.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.020 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0082】

〔比較例 3〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1.5 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 1.5 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.023 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 200 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 3.000 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0083】

〔比較例 4〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 3.0 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 20.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.600 重量部）、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 50.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 1.500 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0084】

〔比較例 5〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1.5 重量部とし、カーボンブラックを使用せず、マグネタイト配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 50.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.750 重量部）とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0085】

〔比較例 6〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1.5 重量部とし、カーボンブラック配合量を被覆樹脂固形分 100 重量部に対して 5.0 重量部（コア材を 100 重量部としたとき 0.075 重量部）とし、マグネタイトを使用しない以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0086】

〔比較例 7〕

コア材 100 重量部に対し、被覆樹脂固形分を 1.5 重量部とし、カーボンブラックとマグネタイトを未添加とした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、平均粒子径 40 μm のキャリアを得た。

【0087】

〔電子写真用キャリアの評価〕

実施例 1～22、比較例 1～7 のキャリアに対して、温度 22℃、湿度 55% の環境下、SEM 観察による樹脂被覆状態確認、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 2 に、評価結果を表 3 に示す。なお、実施例、比較例で使用したカーボンブラック及びマグネタイトは、何れも 500 V 印加時の抵抗値が 10^7 (1.0×10^7) 未満であった。

【0088】

<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

10

20

30

40

50

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。

：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

【0089】

<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6mmとした測定器で行った（磁極：表面磁束密度1500G、対向磁極面積10mm×30mm）。絶縁破壊電圧測定器の回路図の概略を図2に示した。図2に示すように、磁極23、23'間に、非磁性の平行平板電極22、22'（電極面積10mm×40mm、電極間隔2mm）を配置し、該電極22、22'間に試料である電子写真用キャリア21を200mg入れ、磁力により電極22、22'間に電子写真用キャリア21を保持した。電極22、22'は、絶縁性の支持台24に設置されている。耐電圧試験器（TOS5051 菊水電子工業製）を用いて電極22、22'に交流電圧を印加し、漏れ電流値が110mA以上となる印加電圧値を絶縁破壊電圧とした。電極22は真鍮を使用した。支持台24はテフロン（登録商標）製であった。

【0090】

<電気抵抗値>

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2mm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500Vの電圧を印加した際の電気抵抗値を絶縁抵抗測定器（TR-8601 武田理研製）を用いて測定した。表中、「抵抗値（500V）」として示した。

【0091】

〔電子写真用二成分現像剤の作製及び評価〕

温度22℃、湿度55%の環境下、実施例又は比較例で作製したキャリア100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30分間混合して現像剤を得た。この現像剤を用い複写機（30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、耐スペント性の測定を、以下の方法で行った。使用したキャリアの構成を表2に、評価結果を表3に示す。

【0092】

<帯電量>

吸引式帯電量測定装置（q/m-meter Eppinger社製）を用い、セルに795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5μC/g以上になると画像不良やカブリが起こりやすくなる。

【0093】

<画像濃度>

反射濃度計（RD-915 マクベス社製）を用いて測定し、下記の基準で評価した。

：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0.00以上、0.05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0.05以上、0.10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0.10以上、0.15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0.15以上である。

【0094】

<エッジ効果>

ベタ画像チャートを印刷し、反射濃度計（RD-915 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と測定し、両者を比較し評価を行った。

：画像濃度差が0.05以内である。

：画像濃度差が0.05超、0.10以内である。（使用可能レベル）

×：画像濃度差が0.10超である。（使用不可レベル）

【0095】

<カブリ>

白色度計（TC-6D 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、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。 10

：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。

【0096】

<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。

：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） 20

×：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）

【0097】

<耐スぺント性>

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CARBON ANALYZER（EMIA-221V HORIBA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、スぺント量を見積もることによって耐スぺント性を評価した。

$\{ (\text{耐印刷後キャリアのカーボン値}) - (\text{耐印刷前キャリアのカーボン値}) \} / (\text{耐印刷前キャリアのカーボン値}) \times 100 = \text{カーボン値増加率}(\%)$

：カーボン値増加率が15%未満である。 30

：カーボン値増加率が15%以上、30%未満である。

：カーボン値増加率が30%以上、40%未満である。

×：カーボン値増加率が40%以上である。

【0098】

【表 2】

	キャリアコア材			被覆樹脂		カーボンブラック				マグネサイト				(B)/(A) 重量比	
	種類	平均 粒子径 (μm)	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部*1)	BET 比表面積 (m ² /g)	平均 粒子径 (nm)	配合量(A)/(重量部)		配合量(B)(重量部)		BET 比表面積 (m ² /g)	平均 粒子径 (nm)		
								対樹脂固形分 100重量部	対コア材 100重量部	対樹脂固形分 100重量部	対コア材 100重量部				
実施例	1	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	2	MnMg	40	100	アクリル樹脂	0.3	254	30	1.0	0.003	4.0	250	10.0	0.030	10.0
	3	MnMg	40	100	アクリル樹脂	0.5	254	30	3.0	0.015	4.0	250	30.0	0.150	10.0
	4	MnMg	40	100	アクリル樹脂	3.0	254	30	10.0	0.300	4.0	250	100	3.000	10.0
	5	MnMg	40	100	アクリル樹脂	3.5	254	30	15.0	0.525	4.0	250	150	5.250	10.0
	6	MnMg	40	100	アクリル樹脂	5.0	254	30	10.0	0.500	4.0	250	100	5.000	10.0
	7	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.0	254	30	5.0	0.050	4.0	250	25.0	0.250	5.0
	8	MnMg	40	100	アクリル樹脂	3.0	254	30	1.5	0.045	4.0	250	150	4.500	100
	9	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	25	75	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	10	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	2.0	700	50	0.750	10.0
	11	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	10.0	100	50	0.750	10.0
	12	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	1270	35	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	13	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	1500	12	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	14	MnMg	20	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	15	MnMg	30	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	16	MnMg	50	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	17	MnMg	80	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	18	MnMg	90	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
比較例	19	MnMg	40	100	アクリル樹脂 シリコン樹脂 シリコン変性アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	20	MnMg	40	100	シリコン樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	21	MnMg	40	100	シリコン樹脂 フッ素樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	22	MnMg	40	100	アクリル樹脂 フッ素樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	4.0	250	50	0.750	10.0
	1	MnMg	40	100	アクリル樹脂	3.0	254	30	15.0	0.450	4.0	250	200	6.000	13.3
	2	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.0	254	30	2.0	0.020	4.0	250	2.0	0.020	1
	3	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	1.5	0.023	4.0	250	200	3.000	133
	4	MnMg	40	100	アクリル樹脂	3.0	254	30	20.0	0.600	4.0	250	50.0	1.500	2.5
	5	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	—	—	0	0	4.0	250	50.0	0.750	—
	6	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	254	30	5.0	0.075	—	—	0	0	—
	7	MnMg	40	100	アクリル樹脂	1.5	—	—	0	0	—	—	0	0	—

【0099】

* 1 コア材100重量部に対する被覆樹脂固形分の重量部

【0100】

10

20

30

40

50

【表 3】

	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 ² /kg]	抵抗値(500V) 〔Ω〕	絶縁破壊電圧 [kV]	帯電量〔μC/g〕			画像濃度	エッジ効果	カブリ	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	○	64	2.1E+08	2.1	31.8	28.6	-3.2	◎	○	◎	○	◎
	2	○	64	4.5E+09	3.5	33.4	31.0	-2.4	○	△	◎	○	◎
	3	○	63	2.3E+09	3.2	31.5	27.4	-4.1	○	△	◎	○	◎
	4	○	64	3.6E+07	1.7	29.5	27.8	-1.7	◎	○	○	○	○
	5	○	64	6.8E+06	0.5	29.1	28.2	-0.9	◎	○	○	△	○
	6	○	64	6.0E+06	1.0	32.0	29.6	-2.4	○	○	◎	○	○
	7	○	64	1.2E+09	2.5	31.4	29.9	-1.5	○	○	◎	○	○
	8	○	63	3.9E+08	2.5	28.8	26.2	-2.6	◎	○	○	○	○
	9	○	63	7.8E+08	3.0	28.6	27.4	-1.2	◎	○	○	○	◎
	10	○	63	2.2E+08	2.0	30.2	25.8	-4.4	○	○	◎	○	○
	11	○	63	8.9E+07	2.4	33.4	31.0	-2.4	○	○	◎	○	○
	12	○	64	8.1E+06	1.1	29.0	26.7	-2.3	○	○	◎	△	○
	13	○	64	7.1E+06	1.0	28.5	27.4	-1.1	○	○	◎	△	○
	14	○	64	5.2E+08	2.0	35.4	33.4	-2.0	◎	○	○	○	○
	15	○	64	7.8E+08	2.1	33.3	31.6	-1.7	◎	○	○	○	○
	16	○	64	2.5E+08	2.3	30.8	30.0	-0.8	◎	○	○	○	◎
	17	○	64	7.9E+07	2.5	29.9	26.3	-3.6	○	○	○	○	△
	18	○	63	8.8E+07	2.6	28.2	24.5	-3.7	○	○	○	○	△
	19	○	64	2.4E+08	2.0	35.0	34.4	-0.6	◎	○	○	○	○
	20	○	64	6.6E+08	2.3	33.0	31.5	-1.5	◎	○	○	○	◎
	21	○	64	5.8E+08	2.4	25.6	22.0	-3.6	◎	○	○	○	◎
	22	○	64	4.9E+08	2.2	25.4	24.8	-0.6	◎	○	○	○	◎
比較例	1	○	64	1.0E+06	0.4	30.8	23.6	-7.2	○	○	×	×	×
	2	○	63	8.9E+10	3.8	36.2	25.4	-10.8	△	×	×	○	○
	3	×	63	8.3E+08	1.9	27.0	15.0	-12.0	×	○	×	△	×
	4	×	63	1.0E+06未満	0.3	35.2	25.4	-9.8	○	○	×	×	△
	5	○	64	4.5E+11	3.1	38.6	32.6	-6.0	△	×	○	○	△
	6	○	64	2.1E+10	1.5	30.5	19.8	-10.7	○	△	×	△	△
	7	○	64	6.9E+12	4.2	34.1	28.9	-5.2	△	×	○	○	○

実施例

比較例

【0101】

表3に記載した結果から明らかなように、実施例1～22に係るキャリアを含む電子写真二成分現像剤を用いて電子写真を現像した場合、5万枚を超えても画像濃度、カブリ、

10

20

30

40

50

キャリア付着、及び画質のいずれにおいても良好な画質特性を示し、品質的に問題のないことがわかった。

【 0 1 0 2 】

表 3 に記載した結果から明らかなように、比較例 1 ～ 7 に係るキャリアを含む電子写真二成分現像剤を用いて電子写真を現像した場合、画像濃度、エッジ効果、カブリ、キャリア付着、及び画質のいずれにおいて使用不可のレベルであることが判明した。

【 0 1 0 3 】

本発明の電子写真用キャリアは、キャリアコア材表面に樹脂被覆層を有し、該樹脂被覆層は、少なくとも導電性微粒子としてカーボンブラックとマグネタイトとを含むことを特徴とする。そして、カーボンブラックの含有量が、コア材 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 3 ～ 0 . 5 2 5 重量部であり、前記マグネタイトの含有量が、コア材 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 3 0 ～ 5 . 2 5 0 重量部であり、かつカーボンブラックとマグネタイトの重量比がマグネタイト / カーボンブラックで 5 ～ 1 0 0 であることを特徴とする電子写真用キャリアである。前記特定条件でカーボンブラックとマグネタイトを併用することで、長期の耐印刷経時においてキャリアの被覆層が磨耗しても、安定した帯電性と抵抗値が維持でき、現像特性が劣化せずに高品位画像を形成し得る高耐久性の電子写真用キャリアを提供することができた。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 4 】

1 : 導電性微粒子

2、2' : 電極

3 : 円筒

4 : 絶縁抵抗測定器

5 : 重り

2 1 : 電子写真用キャリア

2 2、2 2' : 電極

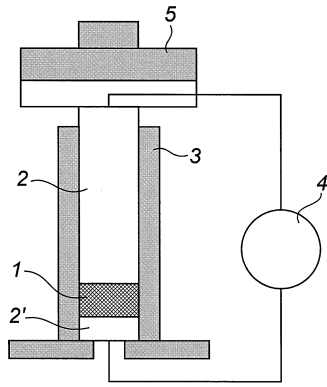
2 3、2 3' : 磁極

2 4 : 支持台

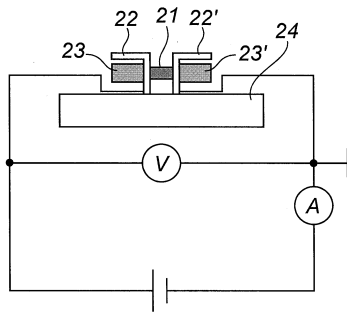
10

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 松浦 夏輝

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

(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 2 - 0 4 8 1 6 7 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 0 7 8 5 2 4 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 2 3 3 3 2 8 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 1 6 4 2 3 0 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 1 2 0 2 1 8 (J P , A)

米国特許第 0 5 9 6 8 7 0 3 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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