

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4394263号
(P4394263)

(45) 発行日 平成22年1月6日(2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日(2009.10.23)

(51) Int.Cl.

F 1

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

G 0 3 G 9 / 1 0 3 4 1

G 0 3 G 9 / 1 0 3 6 1

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-222501 (P2000-222501)
 (22) 出願日 平成12年7月24日(2000.7.24)
 (65) 公開番号 特開2002-40718 (P2002-40718A)
 (43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)
 審査請求日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(73) 特許権者 000157119
 関東電化工業株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌

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】

磁性酸化物コア材表面に無機粒子の被覆層が形成され、更にその上に樹脂被覆層が形成されていることを特徴とする電子写真用キャリアであって、該無機粒子の平均一次粒子径が100nm以下であり、該磁性酸化物コア材の平均粒子径をAとし、該無機粒子の平均一次粒子径をBとしたとき、 A/B が700以上であることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】

Aが20μm以上200μm以下であり、Bが1nm以上50nm以下であり、 A/B が700以上5000以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】

磁性酸化物コア材が、表面に粒界・空孔を有するフェライトまたはマグネタイトである請求項1または2記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】

磁性酸化物コア材表面に、平均一次粒子径が100nm以下の無機粒子を物理的、機械的に被覆処理し、次いでその上に樹脂を被覆処理することにより得られた請求項1、2または3記載の電子写真用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二成分系現像剤における電子写真用キャリア及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

電子写真法は、光導電現象を利用し、感光体面に静電潜像を形成し、これを現像剤で現像化し、転写用紙等に定着せしめるものである。従来より、静電潜像を可視化するためには、カスケード法や磁気ブラシ法等で知られるように、キャリアとトナーを混合した二成分系現像剤が使用されている。

【0003】

二成分系現像剤のキャリアは、トナーとの摩擦帯電により、トナーに所望の帯電特性を付与させるため、また耐久性を得るために、キャリアコア材の表面は、通常、樹脂被覆して使用される。このため、被覆する樹脂、樹脂の被覆方法等が検討されている。

10

【0004】

また、コア材表面に樹脂被覆して得られたキャリアは、通常、電気抵抗が高く、耐刷を行うと、キャリアに電荷が蓄積され、トナー帯電が高くなって、画像濃度が低くなるという問題があった。このため、抵抗の低いコア材に樹脂被覆したキャリアや、被覆樹脂中に導電性物質を添加したキャリア等が検討されている。しかし、これらについても、階調性が悪化したり、現像バイアスリークを起こす等の問題があり、依然として満足できるものではなかった。

【0005】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記キャリアの問題点を解消し、高画質で、現像バイアスリークがなく、耐久性に優れた電子写真用キャリアを提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

上記目的達成のため、本発明は下記の構成を採用したものである。

【0007】

(1)磁性酸化物コア材表面に無機粒子の被覆層が形成され、更にその上に樹脂被覆層が形成されていることを特徴とする電子写真用キャリアであって、該無機粒子の平均一次粒子径が100nm以下であり、該磁性酸化物コア材の平均粒子径をAとし、該無機粒子の平均一次粒子径をBとしたとき、 A/B が700以上であることを特徴とする電子写真用キャリア、

30

(2)Aが20 μ m以上200 μ m以下であり、Bが1nm以上50nm以下であり、 A/B が700以上5000以下であることを特徴とする上記記載の電子写真用キャリア、

(3)磁性酸化物コア材が、表面に粒界・空孔を有するフェライトまたはマグネタイトである上記記載の電子写真用キャリア、

(4)磁性酸化物コア材表面に、平均一次粒子径が100nm以下の無機粒子を物理的、機械的に被覆処理し、次いでその上に樹脂を被覆処理することにより得られた上記記載の電子写真用キャリア。

40

【0008】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。上記の通り、本発明者等は鋭意検討した結果、磁性酸化物コア材表面に無機粒子を被覆し、更にその上に樹脂を被覆することにより、高画質で、現像バイアスリークがなく、耐久性に優れた電子写真用キャリアが得られることを見出したのである。

【0009】

ここで、磁性酸化物コア材表面に無機粒子を被覆せずに、単に樹脂被覆しただけのキャリアを用いて現像剤を調製し、実写試験を行うと、キャリアに電荷が蓄積される現象が認められ、帯電が高くなり、画像濃度不足を生じる上、キャリアの耐久性も劣る。また、磁性

50

酸化物コア材表面に無機粒子を被覆せず、被覆樹脂中に導電性物質を添加し、樹脂被覆したキャリアを用いて実写試験を行うと、キャリアの耐久性は良いが、抵抗が低いため、画質が悪いという問題が生じる。更に、被覆樹脂中に導電性物質を使用しなくて良いように、抵抗の低い磁性酸化物コア材を用いて樹脂被覆したキャリアを製造し、実写試験を行うと、耐久性は良いが、磁性酸化物コア材の抵抗が低いため、現像バイアスリークが発生する。

【0010】

これに対し、前記構成を採用した本発明によれば、耐久性の悪さ、画質の悪化、現像バイアスリークの発生等を改善することができる。

【0011】

本発明において、磁性酸化物コア材としては、従来から知られている磁性酸化物であればどのようなものでも使用可能であるが、コア材表面に粒界・空孔を有するフェライト、マグネタイトが好ましく、これらの混合物であっても良い。特に、フェライトとしては、Ni-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Mn系フェライト、Mg系フェライト、Mn-Mg系フェライトが好ましい。

【0012】

磁性酸化物コア材の平均粒子径は20～200 μmであることが好ましい。現像装置やトナーとの組合せにより、その種類や粒子径は適宜決定できる。後記するように、無機粒子との粒子径条件の組合せにおいて特に良好な結果が得られ、耐久性に一段と優れ、20万枚後においても初期と変わらず高画質を保つことができる。

【0013】

次に、本発明において、無機粒子としては、例えば、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ba_2TiO_3 、 Mg_2TiO_3 、 Sr_2TiO_3 、 ZnO 、 MgO 、 NiO 、 $BaSO_4$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、C等が使用できる。これらは単独或いは組み合わせて使用することができ、その使用に制限はない。また、特に好ましくは、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、Cである。

【0014】

無機粒子の一次粒子の平均粒子径が100 nm以下であることが好ましく、特に1 nm以上50 nm以下が好ましく、1 nm以上15 nm以下が最も好ましい。

【0015】

また、前記磁性酸化物コア材の平均粒子径をAとし、無機粒子の平均一次粒子径をBとしたとき、 A/B が700以上であることが好ましく、特に700～50000が好ましい。Bが大きくなることにより、 A/B が小さくなると、コア材表面に均一に被覆することが困難になり、また遊離する粒子が生じてしまう。遊離した粒子は、気流式分級機等を用いて分離し、使用できるようになるが、製造工程が追加され、好ましくない。

【0016】

無機粒子の被覆量は、磁性酸化物コア材に対して0.001～10重量%の範囲が好ましい。より具体的には、磁性酸化物コア材が略球状で空隙率が10 vol %未満の場合は、0.001～1重量%の範囲が望ましく、磁性酸化物コア材が略球状で空隙率が10 vol %以上の場合および略球状でない場合は、0.01～10重量%の範囲が望ましい。上記範囲未満の被覆量の場合は、無機粒子を被覆する効果が少なく、上記範囲を超える被覆量の場合は、遊離する粒子が生じてしまう等の問題がある。

【0017】

無機粒子を被覆する手段としては、例えば、ボールミル、V型混合機、ヘンシェルミキサー、アトライター等を使用し、磁性酸化物コア材に無機粒子を添加、攪拌することで、コア材表面上に物理的、機械的に被覆処理することで無機粒子をコア材表面上に密着させることができる。

【0018】

樹脂被覆は、磁性酸化物コア材に無機粒子を被覆した後に行う。本発明で使用される被覆樹脂としては、例えば、シリコン系樹脂（シリコン樹脂及びその誘導体）、フッ素系

10

20

30

40

50

樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエーテル系樹脂、フェノール系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、その使用に特に制限はない。

【0019】

樹脂被覆する手段としては、樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、キシレン、アセトン、水等に溶解または分散させ、被覆樹脂液を調製し、浸漬法、流動スプレー法等によって樹脂被覆することができる。樹脂被覆量は、コア材に対して0.05～20重量%が好ましい。

【0020】

本発明のキャリアは、トナーと混合して、PPC、プリンター用の二成分現像剤として用いることができる。トナーは、結着樹脂中に着色剤等を分散させたもので、結着樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。

【0021】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。尚、本発明は、以下の実施例に限られるものではない。

実施例 1

磁性酸化物コア材として平均粒子径100 μm のマグネタイト（ヘガネス社製）1000重量部に、無機粒子として平均一次粒子径7nmの SiO_2 （日本アエロジル（株）製）1重量部を加えた。これらを内径23cm、混合層容量9000 cm^3 の流動式混合機を用いて、回転周速度18m/sで20分間乾式混合を行って、磁性酸化物コア材表面に無機粒子を被覆し、無機粒子被覆コア材を得た。

【0022】

一方、メチル系シリコーン樹脂（東レダウコーニング（株）製のSR2410）75重量部をトルエンで希釈して被覆樹脂溶液を調製した。この被覆樹脂溶液を流動コーティング装置を用いて、上記無機粒子被覆コア材1000重量部にスプレーコートした。その後、流動層にて、250で60分間の熱処理を行い、本発明のキャリアを得た。

【0023】

このようにして得られたキャリア1000重量部に対して、市販のトナー55重量部を5リットルのV型ブレンダーで30分間混合して二成分現像剤を得た。この現像剤を用い、市販の複写機で連続実写テストを行い、I.D.（画像濃度）、B.G.（カブリ）を測定し、画質、バイアスリークを評価（ \square 、 \square 、 \times の3段階）した。その結果、20万枚後においても初期の画質と大差なく、現像バイアスリークもなく、カブリも少なく、画像濃度の高い画像が得られた。

実施例 2

磁性酸化物コア材として平均粒子径100 μm のマグネタイト（ヘガネス社製）1000重量部に、無機粒子として平均一次粒子径40nmの SiO_2 （日本アエロジル（株）製）1重量部を加え、実施例1と同様の方法で、無機粒子被覆コア材、本発明のキャリアを得、更に実施例1と同様の方法で二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、20万枚後においても初期の画質と大差なく、現像バイアスリークもなく、カブリも少なく、画像濃度の高い画像が得られた。

実施例 3

磁性酸化物コア材として平均粒子径30 μm のマグネタイト（ヘガネス社製）1000重量部に、無機粒子として平均一次粒子径40nmの SiO_2 （日本アエロジル（株）製）1重量部を加え、実施例1と同様の方法で、無機粒子被覆コア材、本発明のキャリアを得、更に実施例1と同様の方法で二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、20万枚後においても初期の画質と大差なく、現像バイアスリークもなく、カブリも少なく、画像濃度の高い画像が得られた。

実施例 4

磁性酸化物コア材として平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ のマグネタイト（ヘガネス社製） 1000 重量部に、無機粒子として平均一次粒子径 $12\ \text{nm}$ の SiO_2 （日本アエロジル（株）製） 1 重量部を加え、実施例 1 と同様の方法で、無機粒子被覆コア材、本発明のキャリアを得、更に実施例 1 と同様の方法で二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、 20 万枚後においても初期の画質と大差なく、現像バイアスリークもなく、カブリも少なく、画像濃度の高い画像が得られた。

実施例 5

磁性酸化物コア材として平均粒子径 $100\ \mu\text{m}$ の $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Mg}$ フェライト（スチュワート社製） 1000 重量部に、無機粒子として平均一次粒子径 $40\ \text{nm}$ の SiO_2 （日本アエロジル（株）製） 1 重量部を加え、実施例 1 と同様の方法で、無機粒子被覆コア材、本発明のキャリアを得、更に実施例 1 と同様の方法で二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、 20 万枚後においても初期の画質と大差なく、現像バイアスリークもなく、カブリも少なく、画像濃度の高い画像が得られた。

10

比較例 1

無機粒子被覆を行わないこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、キャリア、二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、現像バイアスリークが発生した。

比較例 2

無機粒子被覆を行わないこと以外は、実施例 4 と同様の方法で、キャリア、二成分現像剤を得て、同様の連続実写テストを行った。その結果、現像バイアスリークは発生しなかったが、 2 千枚後に画像濃度の低下が発生した。

20

【0024】

以上の結果をまとめて表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

	キ ャ リ ア 特 性			評 価 結 果					
	コア材平均 粒子径 (μm)	無機粒子平均 一次粒子径 (nm)	無機粒子被覆 A/B	初 期			20万枚時*		
				I. D.	B. G.	画質	I. D.	B. G.	画質
実施例 1	100	7	有	1.45	0.3	○	1.43	0.5	○
実施例 2	100	40	有	1.45	0.4	○	1.43	0.6	○
実施例 3	30	40	有	1.43	0.3	○	1.41	0.5	○
実施例 4	25	12	有	1.45	0.3	○	1.43	0.5	○
実施例 5	100	40	有	1.44	0.4	○	1.41	0.5	○
比較例 1	100	—	無	1.42	0.4	×	—	—	—
比較例 2	25	—	無	1.43	0.5	△	1.11	0.4	○

* 比較例 2 の 20 万枚時の結果は、2 千枚時のものである。

[測定機] I. D. ; マクベス濃度計 RD-918

B. G. ; ホトボルト白色光度計 TC-6D

フロントページの続き

- (72)発明者 小野田 賀博
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社記録材料研究所内
- (72)発明者 金子 哲也
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社記録材料研究所内
- (72)発明者 林 政友
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社記録材料研究所内

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平07-209916(JP,A)
特開平02-000083(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00-9/10