

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年6月7日 (07.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/063933 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/10 (2006.01) G03G 9/113 (2006.01)
G03G 9/107 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323905
- (22) 国際出願日: 2006年11月30日 (30.11.2006)
- (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 2005-347146
2005年11月30日 (30.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パウダー
テック株式会社 (POWDERTECH CO., LTD.) [JP/JP];
〒2778557 千葉県柏市十倉二 1 7 番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 茅本 金男
(KAYAMOTO, Kanao) [JP/JP]; 〒2778557 千葉県柏市
十倉二 1 7 番地 パウダーテック株式会社内 Chiba
(JP). 新村 一盛 (SHINMURA, Issei) [JP/JP]; 〒2778557
千葉県柏市十倉二 1 7 番地 パウダーテック株式
会社内 Chiba (JP). 本庄 俊夫 (HONJO, Toshio) [JP/JP];
〒2778557 千葉県柏市十倉二 1 7 番地 パウダー
テック株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiko); 〒
3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目 5 -
4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COAT FERRITE CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY DEVELOPER AND ITS PRODUCTION METHOD, AND ELECTROPHOTOGRAPHY DEVELOPER EMPLOYING THAT RESIN COAT FERRITE CARRIER

(54) 発明の名称: 電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及びその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤

(57) Abstract: Spherical resin coat ferrite carrier for electrophotography developer capable of sustaining stabilized resistance and charging properties, exhibiting good rising performance of charging because of excellent fluidity and having suitable durability. Its production method excellent in economy and production stability, and electrophotography developer employing that resin coat ferrite carrier are also provided. The resin coat ferrite carrier for electrophotography developer is a spherical resin coat ferrite carrier where protrusions and recesses for enhancing bonding strength to a resin coating are provided on the surface of a carrier core material, and the protrusions and recesses are in the form of a crease pattern of thin streak. Its production method, and electrophotography developer employing that resin coat ferrite carrier are also provided.

(57) 要約: 安定した抵抗、帯電性が維持でき、かつ流動性に優れることから帯電立ち上がり性が良好で、しかも好適な耐久性を備える球状の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及び経済性や生産安定性に優れたその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤の提供を目的とする。この目的を達成するため、キャリア芯材表面が樹脂被膜との接着強度を向上させるための凹凸を備える球状の樹脂コートフェライトキャリアであって、該凹凸形状は細筋状のシワ模様である電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及びその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤を採用する。

WO 2007/063933 A1

明 細 書

電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及びその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤

技術分野

[0001] 本発明は、複写機、プリンター等に用いられる二成分系電子写真現像剤に使用される電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及びその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤に関し、詳しくは、安定した抵抗、帯電性が維持でき、かつ流動性に優れることから帯電立ち上がり性が良好で、しかも好適な耐久性を備える球状の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及び経済性及び生産安定性に優れたその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤に関する。

背景技術

[0002] 電子写真現像方法は、現像剤中のトナー粒子を感光体上に形成された静電潜像に付着させて現像する方法であり、この方法で使用される現像剤は、トナー粒子とキャリア粒子からなる二成分系現像剤及びトナー粒子のみを用いる一成分系現像剤に分けられる。

[0003] こうした現像剤のうち、トナー粒子とキャリア粒子からなる二成分系現像剤を用いた現像方法としては、古くはカスケード法等が採用されていたが、現在では、マグネットロールを用いる磁気ブラシ法が主流である。

[0004] 二成分系現像剤において、キャリア粒子は、現像剤が充填されている現像ボックス内において、トナー粒子と共に攪拌されることによって、トナー粒子に所望の電荷を付与し、さらにこのように電荷を帯びたトナー粒子を感光体の表面に搬送して感光体上にトナー像を形成するための担体物質である。マグネットを保持する現像ロール上に残ったキャリア粒子は、この現像ロールから再び現像ボックス内に戻り、新たなトナー粒子と混合・攪拌され、一定期間繰り返して使用される。

[0005] 二成分系現像剤は、一成分系現像剤とは異なり、キャリア粒子はトナー粒子と混合・攪拌され、トナー粒子を帯電させ、さらに搬送する機能を有しており、現像剤を設計

する際の制御性が良い。従って、二成分系現像剤は高画質が要求されるフルカラー現像装置及び画像維持の信頼性、耐久性が要求される高速印刷を行う装置等に適している。

- [0006] このようにして用いられる二成分系現像剤においては、画像濃度、カブリ、白斑、階調性、解像力等の画像特性が、初期の段階から所定の値を示し、しかもこれらの特性が耐刷期間中に変動せず、安定に維持されることが必要である。これらの特性を安定に維持するためには、二成分系現像剤中に含有されるキャリア粒子の特性が安定していることが必要になる。
- [0007] 二成分系現像剤を形成するキャリア粒子として、従来は、表面を酸化被膜で覆った鉄粉あるいは表面を樹脂で被覆した鉄粉等の鉄粉キャリアが使用されていた。このような鉄粉キャリアは、磁化が高く、導電性も高いことから、ベタ部の再現性のよい画像が得られやすいという利点がある。
- [0008] しかしながら、このような鉄粉キャリアは真比重が約7.8と重く、また磁化が高すぎることから、現像ボックス中におけるトナー粒子との攪拌・混合により、鉄粉キャリア表面へのトナー構成成分の融着、いわゆるトナースペントが発生しやすくなる。このようなトナースペントの発生により有効なキャリア表面積が減少し、トナー粒子との摩擦帯電能力が低下しやすくなる。
- [0009] また、樹脂被覆鉄粉キャリアでは、耐久時のストレスにより表面の樹脂が剥離し、高導電性で絶縁破壊電圧が低い芯材(鉄粉)が露出することにより、電荷のリークが生ずることがある。このような電荷のリークにより、感光体上に形成された静電潜像が破壊され、ベタ部にハケスジ等が発生し、均一な画像が得られにくい。これらの理由から、酸化被膜鉄粉及び樹脂被覆鉄粉等の鉄粉キャリアは、現在では使用されなくなっている。
- [0010] 近年は、鉄粉キャリアに代わって真比重約5.0程度と軽く、また磁化も低いフェライトをキャリアとして用いたり、さらに表面に樹脂を被覆した樹脂コートフェライトキャリアが多く使用されており、現像剤寿命は飛躍的に伸びてきた。
- [0011] このようなフェライトキャリアの製造方法としては、フェライトキャリア原料を所定量混合した後、仮焼、粉碎し、造粒後に焼成を行うのが一般的であり、条件によっては仮

焼を省略する場合がある。

- [0012] しかし、このようなフェライトキャリアの製造方法にあつては、種々な問題がある。具体的には、フェライト化反応により磁化を生じさせる行程である焼成工程は、一般にトンネルキルンが使用されており、原料をコウ鉢に充填して焼成するので、粒子間の影響により、形状が異形になり易く、特に小粒径のフェライト粒子になるほど顕著であり、焼成後、ブロック状になり解砕時に割れ欠けが発生し、異形粒子の混入がある。しかも、小粒径のフェライト粒子を製造する場合には、粉碎を強化しないと形状の良好なものが出来ない。さらには、焼成時間は、昇温時間、最高温度保持時間及び降温時間を含めると12時間程度を要し、かつ焼成後にブロック状になったものを解砕しなければならず、生産安定性が良好でないといった問題がある。
- [0013] また、このような焼成方法で製造したキャリアコア(芯)材は、割れ欠け粒子だけでなく、粒子が変形した異形粒子が多く存在するために、樹脂被膜を形成しても、均一な被膜を形成するのが困難である。樹脂被膜は粒子表面で窪み部分では厚くなり、凸部分では薄くなってしまふ。樹脂被膜の厚みが薄い部分は、ストレスによりキャリア芯材の露出が早くなり、リーク現象や帯電量分布の広がりの原因になり、高品位の画質を長期間安定させることが困難であった。
- [0014] 割れ欠け防止及び異形粒子の低減を図るためには、焼成時の粒子間の凝集を防ぐことが必要であり、そのために焼成温度を低めで焼成すると焼成後の解砕ストレスも小さくなり、割れ欠け粒子及び異形粒子等の低減が可能である。
- [0015] しかしながら、この場合には、粒子の表面性がポーラスになり、樹脂のしみ込み等により帯電の立ち上がりが悪くなり、また不必要のしみ込み部分の樹脂が多くなり、経済的にも劣り、品質、コストの両面で好ましくない。
- [0016] このような課題を解決するため、新たなフェライトキャリアの製造方法が提案されている。例えば特許文献1(特開昭62-50839号公報)には、フェライト形成用原料として配合した金属酸化物からなる配合物をして高温の火炎雰囲気中を通過せしめ、これにより配合物を一瞬にしてフェライト化させるフェライトキャリアの製造方法が記載されている。
- [0017] しかし、この製造方法においては、酸素量/燃焼ガスの比が3以下で行われており

、フェライト原料によっては焼成が困難となる。また、近年のキャリアの小粒径化に対応した、例えば20～50 μ m程度の小粒径であるフェライトの製造には適したものでなく、球状の均質なフェライト粒子は得られない。

[0018] また、特許文献2(特開平3-233464号公報)には、電子写真現像剤用キャリアの製造方法として、直流プラズマ法、高周波プラズマ法又はハイブリッドプラズマ法によりキャリア原料を溶融することが記載されている。

[0019] しかるに、この製造方法では、アルゴンやヘリウム等の高価なガスを用いるため、経済的に極めて不利であり、実用的ではない。

[0020] 特許文献1:特開昭62-50839号公報

特許文献2:特開平3-233464号公報

[0021] 上述したように、安定した抵抗、及び帯電性が維持でき、かつ流動性に優れ、帯電立ち上がり性が良好な球状の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの経済安定性及び生産性に優れた製造方法は見出されていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0022] 従って、本発明の目的は、安定した抵抗、帯電性が維持でき、かつ流動性に優れることから帯電立ち上がり性が良好で、しかも好適な耐久性を備える球状の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア及び経済性や生産安定性に優れたその製造方法、並びに該樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真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

[0023] 本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討した結果、フェライトキャリア原料を調製して得られた造粒物を、溶射してフェライト化し、次いで急冷凝固した後、得られたキャリア芯材の表面に樹脂被膜を形成する樹脂コートフェライトキャリアの製造方法を採用し、かつその際の溶射に用いられる可燃性ガス燃焼炎として燃焼ガスと酸素を特定比で用いることにより、製造された樹脂コートフェライトキャリアが上記目的を満足する特性を有することを知見し、本発明に到達した。

[0024] すなわち、本発明は、キャリア芯材表面に被覆被膜との接着強度を向上させるため

の凹凸を備える球状の樹脂コートフェライトキャリアであって、該凹凸形状は細筋状のシワ模様であること特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアを提供するものである。

[0025] 本発明に係る上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、平均粒径が20～50 μ m、磁化が40～95Am²/kgであることが望ましい。

[0026] 本発明に係る上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、フェライト組成が、Fe、Mn、Mg、Ca、Sr、Bi、Zr、Liの少なくとも1種含むことが好ましく。

[0027] 本発明に係る上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、樹脂被膜量がキャリア芯材に対して0.1～10重量%であることが望ましい。

[0028] また、本発明は、フェライトキャリア原料を調製して得られた造粒物を、大気中で溶射してフェライト化し、次いで急冷凝固した後、その得られたキャリア芯材の表面に樹脂被膜を形成する電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法であって、

上記溶射の可燃性ガス燃焼炎として燃焼ガスと酸素が用いられ、該燃焼ガスと該酸素の容量比が1:3.5～6.0であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法を提供するものである。

[0029] 本発明に係る上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法において、上記燃焼ガスがプロパンであり、上記造粒物の搬送ガスが窒素、酸素又は空気であり、上記造粒物流速が20～60m/secであることが好ましい。

[0030] また、本発明は、上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤を提供するものである。

発明の効果

[0031] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、キャリア芯材が実質的に真球状であることから、均一な樹脂被膜を形成することができ、さらに表面に形成された細筋状の模様によりしみ込みの無い樹脂と粒子表面の接合強度が向上され、安定した抵抗が得られ、また帯電性の維持性が良好であるのみならず、流動性が優れているため帯電立ち上がり性が良好である。しかも、独特の表面性を有することから、樹脂被覆時に樹脂が内部に染み込まないためアンカー効果により耐久性

が期待できる。また、本発明の製造方法は、磁化及び抵抗が変化せず、かつ焼成工程を簡素化でき、解砕工程を省略できることから、生産安定性や経済性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 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。

[0033] <本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア>

本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、キャリア芯材(フェライト粒子)が球状であり、略真球状ある。このような形状を有することから、安定した抵抗が得られ、また帯電性の維持性が良好であるのみならず、流動性が優れているため帯電立ち上がり性が良好である。

[0034] ここでいう球状とは、平均球状率が1~1.2、好ましくは1~1.1、更に好ましくは、1に限りなく近い形状をいう。平均球状率が1.2を超えると、キャリア芯材の球状性が損なわれる。ここでいう平均球状率とは、SEMにて倍率300倍にて総計100粒子以上カウント出来るように視野を変えて撮影する。

撮影したSEM画像をスキャナーで読み込み、メディアサイバネティクス(MEDIA CYBERNETICS)社画像解析ソフト「Image-Pro PLUS」を用いて画像解析を行い、各粒子に対する外接円直径、内接円直径を求め、その比を球状率とした。2つの直径が同じであれば比が1となり、真球の場合はこの比が1になる。粒子100個に対して求めた平均値を平均球状率とした。

[0035] また、本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、キャリア芯材表面に細筋状のシワ模様を有する。このキャリア芯材の走査電子顕微鏡写真を図1(×5000)及び図2(×3300)に示す。このように、本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、キャリア芯材が独特の表面形状を有することから、樹脂被覆時に樹脂が内部に染み込まないためアンカー効果により耐久性が期待できる。

[0036] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトの平均粒径は20~50 μmが好ましい。平均粒径が20 μm未満であると、キャリア付着が発生しやすくなるため好ましくない。平均粒径が50 μmを超えると、画質が劣化しやすくなり、好ましくない。

[0037] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、その磁化が望まし

くは $40\sim 95\text{Am}^2/\text{kg}$ である。磁化が $40\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満では、キャリア付着を誘発しやすくなり、 $95\text{Am}^2/\text{kg}$ を超えると、磁気ブラシの穂が高くなり、高画質を得にくく好ましくない。

[0038] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、フェライト組成が、Fe、Mn、Mg、Ca、Sr、Bi、Zr、Liの少なくとも1種含むことが好ましい。

[0039] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、樹脂被膜量が、キャリア芯材に対して0.1～10重量%が望ましい。被膜量が0.01重量%未満ではキャリア表面に均一な被膜層を形成することが難しく、また10重量%を超えるとキャリア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。

[0040] ここに用いられる被膜形成樹脂は、組み合わせるトナー、使用される環境等によって適宜選択できる。その種類は特に限定されないが、例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フッ素アクリル樹脂、アクリルースチレン樹脂、シリコーン樹脂、あるいはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の各樹脂で変性した変性シリコーン樹脂等が挙げられる。使用中の機械的ストレスによる樹脂の脱離を考慮すると、熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。具体的な熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂及びそれらを含む樹脂等が挙げられる。

[0041] またキャリアの電気抵抗や帯電量、帯電速度をコントロールすることを目的に、被膜形成樹脂中に導電性剤を添加することができる。導電性剤はそれ自身の持つ電気抵抗が低いことから、添加量が多すぎると急激な電荷リークを引き起こしやすい。従って、添加量としては、被膜形成樹脂の固形分に対し0.25～20.0重量%であり、好ましくは0.5～15.0重量%、特に好ましくは1.0～10.0重量%である。導電性剤としては、導電性カーボンや酸化チタン、酸化スズ等の酸化物、各種の有機系導電剤が挙げられる。

- [0042] また、上記被膜形成樹脂中には、帯電制御剤を含有させることができる。帯電制御剤の例としては、トナー用に一般的に用いられる各種の帯電制御剤や、各種シランカップリング剤が挙げられる。これは被膜形成によって芯材露出面積を比較的小さくなるように制御した場合、帯電付与能力が低下することがあるが、各種の帯電制御剤やシランカップリング剤を添加することにより、コントロールできるためである。使用できる帯電制御剤やカップリング剤の種類は特に限定されないが、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の帯電制御剤、アミノシランカップリング剤やフッ素系シランカップリング剤等が好ましい。
- [0043] <本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コート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現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法について説明する。
- [0044] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法は、フェライトキャリア原料を調製して得られた造粒物を、大気中で溶射してフェライト化し、次いで急冷凝固した後、得られたキャリア芯材の表面に樹脂被膜を形成する。
- [0045] フェライトキャリア原料を用いて造粒物を調製する方法は、特に制限はなく、従来公知の方法が採用することができ、乾式による方法を用いても湿式による方法を用いてもよい。
- [0046] 造粒物の調製方法の一例を挙げると、フェライト用原材料を適量秤量した後、水を加えて粉碎スラリーを作製し、作製したスラリーをスプレードライヤーで造粒し、分級して所定粒径の造粒物を調製する。造粒物の粒径は、得られる樹脂コートフェライトキャリアの粒径を考慮すると20～50 μm 程度が好ましい。また、他の例としては、フェライト用原材料を適量秤量した後、混合し、乾式粉碎を行い、各原材料を粉碎分散させ、その混合物をグラニューレーターで造粒し、分級して所定粒径の造粒物を調製する。
- [0047] このようにして調製された造粒物を大気中で溶射してフェライト化する。溶射には、可燃性ガス燃焼炎として燃焼ガスと酸素が用いられ、燃焼ガスと酸素の容量比は1:3.5～6.0である。可燃性ガス燃焼炎の酸素の割合が燃焼ガスに対して3.5未満では、溶融が充分ではなく、酸素の割合が燃焼ガスに対して6.0を超えると、フェライト

化が困難となる。例えば燃焼ガス $10\text{Nm}^3/\text{hr}$ に対して酸素 $35\sim 60\text{Nm}^3/\text{hr}$ の割合で用いられる。

[0048] 上記溶射に用いられる燃焼ガスとしては、プロパンガス、プロピレンガス、アセチレンガス等が用いられるが、特にプロパンガスが好適に用いられる。また、造粒物搬送ガスは、窒素、酸素又は空気が用いられる。造粒物流速は、 $20\sim 60\text{m}/\text{sec}$ が好ましい。

[0049] このようにして溶射してフェライト化されたフェライト粒子は、水中に投入され、急冷凝固される。

[0050] その後、水中から回収し、乾燥、分級を行う。分級方法としては、既存の風力分級、メッシュ濾過法、沈降法など用いて所望の粒径に粒度調整する。乾式回収を行う場合は、サイクロン等で回収することも可能である。

[0051] その後、必要に応じて、表面を低温加熱することで酸化被膜処理を施し、電気抵抗調整を行うことができる。酸化被膜処理は、一般的なロータリー式電気炉、バッチ式電気炉等を用い、例えば、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理を行う。この処理によって形成された酸化被膜の厚さは、 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。 0.1nm 未満であると、酸化被膜層の効果が小さく、 $5\mu\text{m}$ を超えると、磁化が低下したり、高抵抗になりすぎるため、現像能力が低下する等の不具合が発生しやすくなる。また、必要に応じて、酸化被膜処理の前に還元を行ってもよい。

[0052] 次いで、上記キャリア芯材の表面に、上記した樹脂を被覆し、樹脂被膜を形成する。被覆する方法としては、公知の方法、例えば刷毛塗り法、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。

[0053] 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。

UV硬化樹脂を用いる場合は、UV加熱器を用いる。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。

[0054] <本発明に係る電子写真現像剤>

次に、本発明に係る電子写真用現像剤について説明する。

[0055] 本発明に係る電子写真用現像剤は、上記電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアとトナーとからなる。

[0056] 本発明の電子写真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を使用することができる。

[0057] 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。

[0058] 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。これらは単独又は混合して用いられる。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

- [0062] 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。
- [0063] 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。
- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 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。

[0067] 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ことが好ましい。

[0068] 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。本発明で使用すること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、水溶性パーオキシド化合物を挙げることができる。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、油溶性パーオキシド化合物を挙げることができる。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

- [0072] 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。
- [0073] 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。
- [0074] 上記のようにして製造されたトナー粒子の平均粒径は、2～15 μm 、好ましくは3～10 μm 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 μm 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やすく、15 μm を超えると、画質が劣化する原因となる。
- [0075] 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、3～15%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やすくなる。
- [0076] 上記のように混合された本発明に係る電子写真現像剤は、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。
- [0077] 以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

実機での評価に変えて、本発明で得られたキャリアを用いた現像剤特性で最も重要な特性である帯電量及び抵抗について評価を行った。

実施例 1

- [0078] 酸化鉄、酸化マンガン及び酸化マグネシウムをモル比で50:40:10の割合で計量し、さらにこれらの合計100モルに対して酸化ストロンチウムを0.5モル加えて併せて混合した。水を加えて粉碎し固形分50重量%のスラリーを作製した。作製したスラリー

一をスプレードラヤーで造粒し、分級して平均粒径 $30\mu\text{m}$ の造粒物を得た。

[0079] 次に、得られた造粒物をプロパン:酸素 $=10\text{Nm}^3/\text{hr}:35\text{Nm}^3/\text{hr}$ の可燃性ガス燃焼炎中に流速約 $40\text{m}/\text{sec}$ の条件で投入し水中へ溶射を行い、急冷し、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。

[0080] 得られたキャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を以下の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0081] (平均球状率)

上述したとおり、SEMにて倍率300倍にて総計100粒子以上カウント出来るように視野を変えて撮影する。撮影したSEM画像をスキャナーで読み込み、メディアサイバネティクス(MEDIA CYBERNETICS)社画像解析ソフト「Image-Pro PLUS」を用いて画像解析を行い、各粒子に対する外接円直径、内接円直径を求め、その比を球状率とした。2つの直径が同じであれば比が1となり、真球の場合はこの比が1になる。粒子100個に対して求めた平均値を平均球状率とした。

[0082] (見掛け密度)

JIS-Z2504に準拠して行った。

[0083] (流動度)

JIS-Z2502に準拠して行った。

[0084] キャリア芯材に対してシリコーン樹脂SR-2411(東レダウコーニングシリコーン株式会社製)を2重量%とカーボンブラックを樹脂固形分に対して3重量%を分散し、流動床コート装置により樹脂コートした。樹脂コート後、温度 240°C で3時間加熱し樹脂の焼き付けを行った。焼き付け終了後、網通しを行い、磁気選別を行ってフェライトキャリアAを作製した。このフェライトキャリアAの平均粒径及び磁気特性を表1に示す。平均粒径及び磁気特性は下記の方法によって測定した。

[0085] (平均粒径)

平均粒径の測定は、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計(Model9320-X100)を用いて測定した。

[0086] (磁気特性)

磁化の測定は、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コイルを入れる。この場合、試料は4 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4 π Iコイルの出力をそれぞれ積分し、H出力をX軸に、4 π 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1g、試料充填セル:内径7mm ϕ ±0.02mm、高さ10mm±0.1mm、4 π Iコイル:巻数30回にて測定した。

[0087] また、フェライトキャリアA190g、市販の負帯電性トナー10gを計量し、ガラス瓶に入れ、ターブラーミキサーで混合し所定の時間における帯電量及び抵抗を測定すると共に初期変化率を求め、これを現像剤特性の代用特性とした。なお、キャリア抵抗はトナーを除去して測定を行った。帯電量及び抵抗は下記の装置を用いて行った。測定結果を表2及び表3に示す。

[0088] (帯電量)

電界分離帯電測定装置を用いて測定した。

[0089] (抵抗)

メガオームメーター(東亜電波株式会社製)を用いて行った。

実施例 2

[0090] 分級条件を変え、平均粒径26 μ mをとした以外は、実施例1と同様にして造粒物を得た。

[0091] 次に、得られた造粒物をプロパン:酸素=10Nm³/hr:50Nm³/hrの可燃性ガス燃焼炎中に流速約40m/secの条件で投入し水中へ溶射を行い、急冷し、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0092] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアBを作製した。このフェライトキャリアBの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

実施例 3

- [0093] 分級条件を変え、平均粒径 $33\mu\text{m}$ をとした以外は、実施例1と同様にして造粒物を得た。
- [0094] 次に、得られた造粒物を実施例2と同一の条件で、造粒物をプロパン／酸素 $=10\text{Nm}^3/\text{hr}/50\text{Nm}^3/\text{hr}$ の可燃性ガス燃焼炎中に流速 $40\text{m}/\text{sec}$ で投入し大気中で回収、急冷し、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。
- [0095] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアCを作製した。このフェライトキャリアCの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

実施例 4

- [0096] 酸化鉄及び酸化マンガンをもル比で80:20の割合で混合し、水を加えて粉碎し固形分50重量%のスラリーを作製した。作製したスラリーをスプレードラヤーで造粒し、分級して平均粒径 $30\mu\text{m}$ の造粒物を得た。
- [0097] 次に、得られた造粒物を実施例2と同一の条件で投入し、水中へ溶射を行い、急冷し、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。
- [0098] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアDを作製した。このフェライトキャリアDの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

実施例 5

- [0099] 酸化鉄、酸化マグネシウム及び酸化ストロンチウムをもル比で70:29:1の割合で混合し、水を加えて粉碎し固形比50重量%のスラリーを作製した。作製したスラリーをスプレードラヤーで造粒し、分級して平均粒径 $40\mu\text{m}$ の造粒物を得た。
- [0100] 次に、得られた造粒物を実施例2と同一の条件で投入し水中へ溶射を行い、急冷

し、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

- [0101] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアEを作製した。このフェライトキャリアEの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

実施例 6

- [0102] 酸化鉄、酸化マグネシウムをモル比で70:30の割合で混合し、乾式粉碎を行い、各原料を粉碎分散させた。粉碎分散させた混合物をグラニュレーターで造粒、分級を行い平均粒径40 μ mの造粒物を得た。

- [0103] 次に、得られた造粒物を実施例1と同一の条件で投入し、水槽中に溶射を行い、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

- [0104] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、解砕、磁気選別を行ってフェライトキャリアFを作製した。このフェライトキャリアFの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

比較例

- [0105] (比較例1)

分級条件を変え、平均粒径37 μ mをとした以外は、実施例1と同様にして造粒物を得た。

- [0106] 次に、得られた造粒物を電気炉にて温度1300°C、酸素濃度0.1%で焼成した。解砕、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

- [0107] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアGを作製した。このフェライトキャリアGの平均粒径及び磁気特性を

実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

[0108] (比較例2)

分級条件を変え、平均粒径 $34\ \mu\text{m}$ をとした以外は、実施例1と同様にして造粒物を得た。

[0109] 次に、得られた造粒物をプロパン:酸素 $=10\text{Nm}^3/\text{hr}:20\text{Nm}^3/\text{hr}$ の可燃性ガス燃焼炎中に流速約 $40\text{m}/\text{sec}$ の条件で投入し水中に溶射を行い、急冷し、水中から回収、乾燥した後、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0110] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアHを作製した。このフェライトキャリアHの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

[0111] (比較例3)

分級条件を変え、平均粒径 $32\ \mu\text{m}$ をとした以外は、実施例4と同様にして造粒物を得た。

[0112] 次に、得られた造粒物を電気炉にて温度 1350°C 、酸素濃度 0.1% で焼成した。解砕、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0113] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアHを作製した。このフェライトキャリアHの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

[0114] (比較例4)

分級条件を変え、平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ をとした以外は、実施例1と同様にして造粒物を得た。

[0115] 次に、得られた造粒物を電気炉にて温度 1200°C 、酸素濃度 0.1% で焼成した。

解砕、分級を行ってフェライト粒子(キャリア芯材)を作製した。キャリア芯材の平均球状率、見掛け密度及び流動度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0116] キャリア芯材に対して、実施例1と同様に樹脂コート、焼き付け、磁気選別を行ってフェライトキャリアIを作製した。このフェライトキャリアIの平均粒径及び磁気特性を実施例1と同様に測定してその結果を表1に示す。また、実施例1と同様の方法によって帯電量及び抵抗を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。

[0117] [表1]

物性測定結果		キャリア芯材			樹脂コートキャリア	
		平均球状率	見掛け密度 (g/cm ³)	流動度 (S)	平均粒径 (μ m)	磁気特性 (Am ² /kg)
実施例1	キャリアA	1.05	2.69	23.1	32	73
実施例2	キャリアB	1.05	2.62	29.8	27	74
実施例3	キャリアC	1.02	2.67	24.3	35	73
実施例4	キャリアD	1.06	2.73	27.2	33	93
実施例5	キャリアE	1.06	2.77	28.7	40	74
実施例6	キャリアF	1.04	2.65	27.5	39	74
比較例1	キャリアG	1.36	2.34	37.6	40	73
比較例2	キャリアH	1.05	1.97	流れず [*]	34	35
比較例3	キャリアI	1.34	2.31	38.2	29	92
比較例4	キャリアJ	1.29	2.18	40.6	27	72

[0118] [表2]

帯電量測定結果(単位: μ c/g)

		0.5hr	1hr	5hr	10hr	24hr	48hr	初期変化率
実施例1	キャリアA	24.4	21.4	23.6	25.2	27.1	26.8	1.1
実施例2	キャリアB	22.5	23.6	22.8	24.2	27.3	27.4	1.2
実施例3	キャリアC	25.6	24.6	24.9	26.3	26.9	27.3	1.1
実施例4	キャリアD	24.9	23.5	23.1	24.3	25.1	26.9	1.1
実施例5	キャリアE	26.2	25.3	25.6	26.1	25.3	24.6	0.9
実施例6	キャリアF	25.5	23.6	24.2	25.5	24.1	26.1	1.0
比較例1	キャリアG	16.8	18.9	20.2	23.7	31.3	32.4	1.9
比較例2	キャリアH	4.9	4.1	8.6	10.2	12.1	15.6	3.2
比較例3	キャリアI	12.5	14.2	19.5	21.8	28.3	31.5	2.5
比較例4	キャリアJ	5	6.6	9.5	12.3	15.2	19.3	3.9

[0119] [表3]

抵抗測定結果(LogR)

	100V	0.5hr	1hr	5hr	10hr	24hr	48hr	初期変化率
実施例1	キャリアA	12.4	12.1	12.2	12.1	12.6	12.9	1.0
実施例2	キャリアB	12.3	11.9	12.4	12.2	12.1	11.8	1.0
実施例3	キャリアC	12.6	12.3	12.2	12.4	12.3	12.7	1.0
実施例4	キャリアD	12.1	11.7	12.5	12.6	12.2	12.8	1.1
実施例5	キャリアE	12.4	12.3	11.9	12.4	12.3	12.5	1.0
実施例6	キャリアF	11.7	11.1	11.7	11.8	11.7	12.1	1.0
比較例1	キャリアG	12.1	9.3	9.9	9.5	10	9.5	0.8
比較例2	キャリアH	7.8	6.1	5.9	5.8	5.9	5.9	0.8
比較例3	キャリアI	11.1	8.6	8.1	8.9	9.2	9.1	0.8
比較例4	キャリアJ	8.3	7.2	6.2	6.8	7.2	7.6	0.9

[0120] 表1に示した結果から明らかなように、実施例1～6に示したキャリア芯材は、流動性に優れている。このことは、キャリア芯材が球状であることに起因しているものと考えられる。

[0121] 表2に示した帯電量測定結果より、実施例1～6に示した樹脂コートフェライトキャリアは、帯電量の立ち上がりが早く、経時的に安定していることが判る。キャリア芯材が球状であること及びその表面の微細な表面性により均一な樹脂被膜が形成され、またキャリア芯材との接合強度が高いため帯電量の立ち上がりが良好で経時的な安定が達成できたものと考えられる。

[0122] 表3の抵抗測定結果に関しても、実施例1～6に示した樹脂コートフェライトキャリアは、均一な樹脂被膜が形成され、樹脂被膜との高い結合強度の影響で安定した抵抗が得られるものと考えられる。

[0123] これらのことは、現像剤特性として重要な帯電量及び抵抗に関して、従来技術を大幅に改善したものである。

[0124] これに対し、比較例1～4で得られた樹脂コートフェライトキャリアは、表1～3に示すように、実施例1～6と比較して上記特性が大きく劣っている。

[0125] すなわち、表面性を平滑にするために電気炉で焼成した比較例1及び3は、見掛け密度は向上しているが、流動性が悪く、樹脂コート後の帯電量については、被膜の均一性が不足しているためか、帯電量の立ち上がりが非常に悪く、帯電量の上昇がみられた。抵抗に関しても経時において低下傾向がみられ、均一な樹脂被膜が形成されていないために樹脂被膜の薄い部分により抵抗が低下したものと考えられる。

[0126] 比較例2は、焼成時の熱量が不足しており磁気特性が低いことより、フェライト反応が十分行われなかったと思われる。

[0127] 比較例4は電気炉で焼成されており、磁気特性よりフェライト反応は十分行われているが、粒子表面がポーラスなため、樹脂被膜が十分形成されず、帯電能力不足、低抵抗等の弊害が出ていると思われる。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアは、形状が実質的に真球状であることから、安定した抵抗が得られ、また帯電性の維持性が良好であるのみならず、流動性が優れているため帯電立ち上がり性が良好である。しかも、独特の表面性を有することから、樹脂被覆時に樹脂が内部に染み込まないためアンカー効果により耐久性が期待できる。また、本発明に係る電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法は、焼成雰囲気制御しなくても磁化及び抵抗が変化せず、焼成工程を簡素化でき、解砕工程を省略できることから、生産安定性や経済性に優れる。

[0129] 従って、本発明に係る製造方法は、工業的規模の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法として好適であり、また上記樹脂コートフェライトキャリアを用いた電子写真現像剤は、画像濃度を十分に確保でき、長期にわたって、高品位な画質を維持できることから、特に高画質の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の要求される高速機の分野に広く使用可能である。

図面の簡単な説明

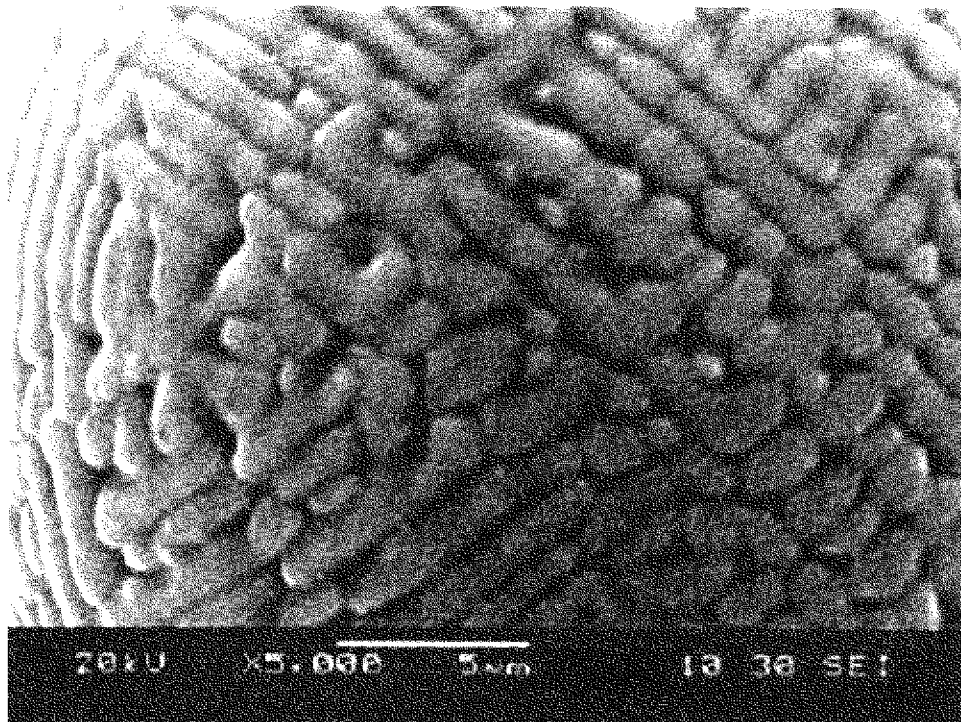
[0130] [図1]図1は、本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアに用いられるキャリア芯材の走査電子顕微鏡写真(×5000)である。

[図2]図2は、本発明に係る電子写真現像剤用フェライトキャリアに用いられるキャリア芯材の走査電子顕微鏡写真(×3300)である。

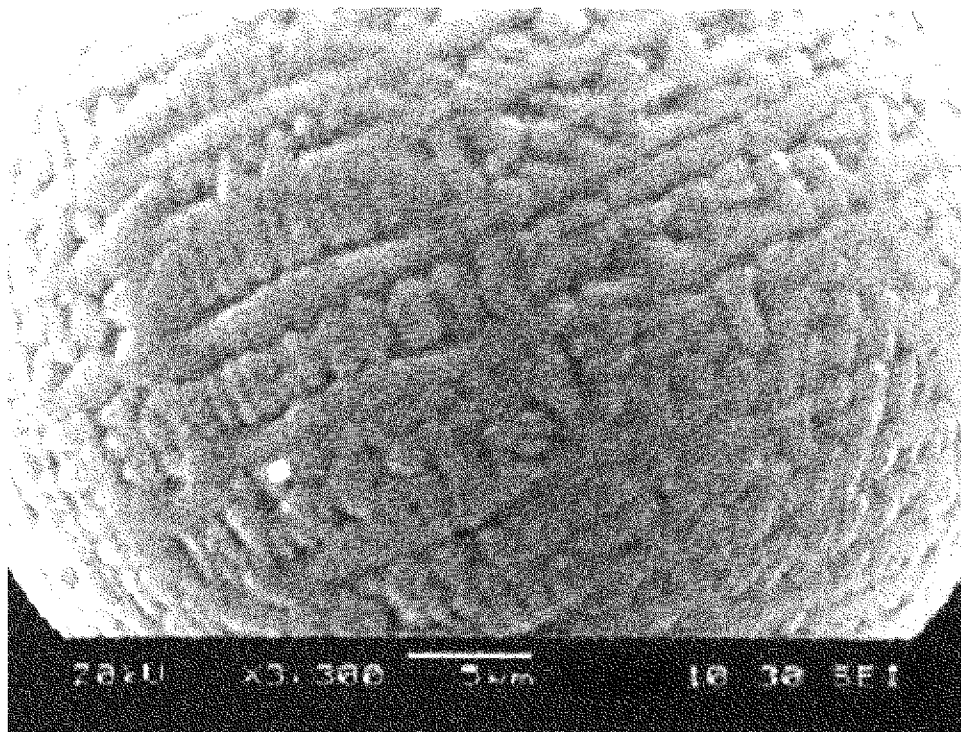
請求の範囲

- [1] キャリア芯材表面が樹脂被膜との接着強度を向上させるための凹凸を備える球状の樹脂コートフェライトキャリアであって、該凹凸形状は細筋状のシワ模様であること特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア。
- [2] 平均粒径が $20\sim 50\ \mu\text{m}$ 、磁化が $40\sim 95\text{Am}^2/\text{kg}$ である請求項1記載の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア。
- [3] フェライト組成が、Fe、Mn、Mg、Ca、Sr、Bi、Zr、Liの少なくとも1種含む請求項1又は2記載の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア。
- [4] 樹脂被膜量がキャリア芯材に対して0.1～10重量%である請求項1、2又は3記載の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリア。
- [5] フェライトキャリア原料を調製して得られた造粒物を、大気中で溶射してフェライト化し、次いで急凝固させ、その得られたキャリア芯材の表面に樹脂被膜を形成する電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法であって、
上記溶射の可燃性ガス燃焼炎として燃焼ガスと酸素が用いられ、該燃焼ガスと該酸素の容量比が1:3.5～6.0であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法。
- [6] 上記燃焼ガスがプロパンであり、上記造粒物の搬送ガスが窒素、空気又は酸素であり、上記造粒物流速が $20\sim 60\text{m}/\text{sec}$ である請求項5記載の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアの製造方法。
- [7] 請求項1～4のいずれかに記載の電子写真現像剤用樹脂コートフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/113(2006.01) i, G03G9/10(2006.01) i, G03G9/107(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)

G03G9/113, G03G9/10, G03G9/107

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X Y	JP 10-104884 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0017] to [0020], [0022] to [0037]; Par. No. [0038], table 1 (carrier C); Par. Nos. [0041] to [0044]; Fig. 1 & US 5900343 A1 & US 5876893 A1	1-4, 7 1-7
Y	JP 2-223962 A (Nippon Steel Corp.), 06 September, 1990 (06.09.90), Claim 2; page 2, lower left column, lines 6 to 14; page 2, lower right column, line 18 to page 3, lower left column, line 19; page 3, lower right column, table 1 (examples 1, 2); page 4, upper left column, line 1 to upper right column, line 12; page 4, Fig. 1 (Family: none)	5-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
19 February, 2007 (19.02.07)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2007 (27.02.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-1525 B2 (Mita Industrial Co., Inc.), 10 January, 1996 (10.01.96), Claim 1; page 3, column 6, line 46 to page 7, column 7, line 7; page 4, column 8, lines 7 to 33; page 6, column 11, line 27 to column 12, line 45; Fig. 3 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/113(2006.01)i, G03G9/10(2006.01)i, G03G9/107(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. G03G9/113, G03G9/10, G03G9/107

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-104884 A(日立金属株式会社) 1998.04.24, 【請求項1】 - 【請求項3】, 段落【0017】 - 【0020】, 段 落【0022】 - 【0037】, 段落【0038】の【表1】(キャ リアC), 段落【0041】 - 【0044】, 【図1】 & US 5 900343 A1 & US 5876893 A1	1-4, 7 1-7
Y	JP 2-223962 A(新日本製鐵株式会社) 1990.09.06, 特許請求の範囲(2), 第2頁左下欄第6-14行, 第2頁右下欄第 18行-第3頁左下欄第19行, 第3頁右下欄第1表(実施例-1,	5-6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.02.2007	国際調査報告の発送日 27.02.2007
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 江口 州志 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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 請求の範囲の番号
A	実施例-2), 第4頁左上欄第1行-同頁右上欄第12行, 第4頁の第1図 (ファミリーなし) JP 8-1525 B2 (三田工業株式会社) 1996.01.10, 【請求項1】, 第3頁第6欄第46行-第7頁第7欄第7行, 第4頁第8欄第7-33行, 第6頁第11欄第27行-同頁第12欄第45行, 【第3図】 (ファミリーなし)	1-7