

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3817411号  
(P3817411)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int.C1.

F 1

G 03 G 15/02 (2006.01)

G 03 G 15/02 1 O 1

請求項の数 15 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2000-172436 (P2000-172436)  
 (22) 出願日 平成12年6月8日 (2000.6.8)  
 (65) 公開番号 特開2001-56597 (P2001-56597A)  
 (43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)  
 審査請求日 平成15年6月30日 (2003.6.30)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-165967  
 (32) 優先日 平成11年6月11日 (1999.6.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100085006  
 弁理士 世良 和信  
 (74) 代理人 100106622  
 弁理士 和久田 純一  
 (72) 発明者 溝江 希克  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 會田 修一  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】帯電用磁性粒子、帯電部材、帯電装置、画像形成装置およびプロセスカートリッジ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帯電する帯電用磁性粒子において、該帯電用磁性粒子が、磁性粒子と、該磁性粒子表面を被覆する第1コート層と、該第1コート層の表面を被覆する第2コート層とを有し、

前記第1コート層は炭素数が6以上のアルキル鎖を有する化合物を含有し、該第2コート層は含窒素材料を含有することを特徴とする帯電用磁性粒子。

## 【請求項 2】

前記第1コート層のキュア温度は前記第2コート層のキュア温度より高温である請求項1記載の帯電用磁性粒子。

10

## 【請求項 3】

前記含窒素材料はアミノ基を含有する材料である請求項1または2記載の帯電用磁性粒子。

## 【請求項 4】

前記アミノ基を含有する含窒素材料は、チタン、珪素、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる金属を中心金属とするカップリング剤である請求項3記載の帯電用磁性粒子。

## 【請求項 5】

前記炭素数が6以上のアルキル鎖を有する化合物は、チタン、珪素、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる金属を中心金属とするカップリング剤である請求項1記載の帯電用磁性粒子。

20

**【請求項 6】**

静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帯電する帯電部材において、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に磁気力によって担持された請求項1～5のいずれか一項に記載の帯電用磁性粒子を有することを特徴とする帯電部材。

**【請求項 7】**

前記磁石体は、磁石を内包する円筒状の導電性スリーブである請求項6記載の帯電部材。

**【請求項 8】**

静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帯電する帯電装置であって、請求項6又は7に記載の帯電部材と、前記磁石体に電圧を印加するための電源とを有することを特徴とする帯電装置。10

**【請求項 9】**

前記導電体に印加される電圧は、振動電圧を重畠した直流電圧である請求項8記載の帯電装置。

**【請求項 10】**

前記振動電圧のピーク間電圧は1000V以下である請求項9記載の帯電装置。

**【請求項 11】**

前記像担持体は、円筒形状の導電性基体とその表面を被覆する感光層とこの感光層の表面に形成された電荷注入層とを有する請求項8～10のいずれか一項に記載の帯電装置。

**【請求項 12】**

前記導電性基体の厚みが0.5mm～3.0mmである請求項11記載の帯電装置。20

**【請求項 13】**

静電潜像を形成する像担持体と、

請求項8～12のいずれか一項に記載の帯電装置と、

前記帯電装置によって帯電された像担持体表面を露光することによって静電潜像を形成する露光装置と、

前記像担持体表面に形成された静電潜像をトナーによって可視化する現像装置と、

前記トナーによって可視化された像を転写材に転写する転写装置とを有することを特徴とする画像形成装置。

**【請求項 14】**

独立したクリーニング装置を有さず、前記転写装置によって転写が行われた後に前記像担持体上に残余するトナーは現像装置により回収される請求項13記載の画像形成装置。30

**【請求項 15】**

像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化された像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置に着脱自在なプロセスカートリッジであって、

電圧が印加される導電体を有する磁石体上に、請求項1～5のいずれか一項に記載の帯電用磁性粒子を磁気力によって担持してなる帯電部材と、

静電潜像を形成する像担持体、該像担持体表面に形成された静電潜像をトナーによって可視化する現像装置、該トナーによって可視化された像が転写材に転写された後に前記像担持体上に残余したトナーを除去するクリーニング装置からなるグループより選ばれる少なくともひとつとを有することを特徴とするプロセスカートリッジ。40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、複写機、プリンタ、ファクシミリなどに適用される電子写真法を利用した記録方法に用いられる像担持体を帯電させるための帯電用粒子、またこの粒子を担持させて成る帯電部材、この帯電部材を利用した帯電装置、画像形成装置及びプロセスカートリッジに関する。

**【0002】**

### 【従来の技術】

画像形成装置に用いられる帯電装置には、従来からコロナ放電を利用した方法が用いられているが、多量のオゾンを発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の小型化、ランニングコストのアップなどに問題点があった。

### 【0003】

このような問題点を解決するために、ローラ形状の帯電部材（帯電ローラ）を感光体表面に当接させて帯電を行う接触帯電装置が開発された。これは、帯電ローラと感光体との接触点近傍に形成される極めて狭い空間で、パッシェンの法則で解釈できるような放電を行うことにより感光体を帯電させる方法であり、オゾンの発生を極力抑える効果が認められている。

10

### 【0004】

この接触帯電は、帯電ローラから感光体への放電によって行なわれるため、ある閾値電圧以上の電圧を、帯電ローラ - 感光体間に印加することにより帯電が開始される。一般に閾値以上の電圧を印加すれば、感光体表面電位は、印加電圧に対して傾き 1 で線形に増加する。これより、この閾値電圧を帯電開始電圧  $V_{th}$  と定義すると、感光体表面電位  $V_d$  を得るためには、帯電ローラに対して  $V_d + V_{th}$  の DC 電圧を印加する必要がある。この様な DC 電圧による帯電方法では、環境が変わると帯電ローラの抵抗値が変化するために、感光体の電位が変動することがある。

### 【0005】

一方、帯電状態の均一化を図るために、特開昭 63-149669 号公報に開示されるように、所望の  $V_d$  に相当する直流電圧に  $2 \times V_{th}$  以上のピーク間電圧を持つ AC 電圧を重畠した電圧を帯電ローラに印加する帯電方式が用いられている。これは、交流による表面電位の平均化を目的としたものであり、感光体の表面電位は AC 電圧のピークの中央値である  $V_d$  に収束することから、環境等の外乱には影響されにくい利点がある。

20

### 【0006】

しかしながら、帯電ローラはゴムなどのソリッド材料により構成されるため、感光体との接触部に於いて、印加される AC 電圧の電界に起因した振動が発生し、その結果、騒音（AC 帯電音）が問題となる場合がある。

### 【0007】

また、感光体と接触する帯電ローラの表面にトナーや紙粉などの微粉が付着することがあるが、この様な場合には、部分的に帯電が不均一になり、カブリ画像が発生することもあった。

30

### 【0008】

そのため、比較的感光体への接触負荷の小さい、磁性粒子を磁石体にて保持した磁気ブラシを帯電部材として用いる技術が検討されている。このような磁性粒子を用いた帯電方法としては、感光体との組み合わせにおいて 2 つの方法が提案されている。1 つは、感光体表面層に電荷注入層を設け、磁性粒子を該電荷注入層への接触させることにより、この電荷注入層へ直接電荷を注入し感光体を帯電する方法である。もう 1 つは、通常の感光体を用いて、磁性粒子と感光体表面との間の微小な空隙での放電を利用した方法である。

### 【0009】

40

上記磁性粒子を上記帯電部材（磁気ブラシ）として使用する方法として、特開昭 59-133569 号公報において、鉄粉をコーティングした粒子をマグネットロールに保持させ、電圧を印加して帯電する方法が開示されている。しかし、このような技術に残された課題として、連続使用時に安定な帯電性を得ることが難しいという問題点がある。

### 【0010】

このような問題点を解決するために、例えば、特開平 6-301265 に開示されているように、磁気ブラシ中に一定量のトナーを補給することにより、磁気ブラシの抵抗の安定化を図るような構成が提案されている。しかし、上述したような磁性粒子を用いて帯電する各種の方法は、全て微小空隙における放電現象を利用したものであるため、放電による生成物により感光体表面がダメージを受けて劣化してしまったり、あるいは高温高湿下で

50

の画像流れを生じ易いという問題点が依然残っていた。

**【0011】**

更に、特開平6-258918号公報においては、体積抵抗率が $10^8 \sim 10^{10}$  cmであり、粒径が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である粒子と、体積抵抗率が $10^8$  cm以下の粒径が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である粒子とを混合して帯電用粒子とすることが開示されている。また、特開平6-274005号公報においては、体積抵抗率が $5 \times 10^5$  cm以上の粒子と $5 \times 10^4$  cm以下の粒子とを混合したものを帯電用粒子として用いることが開示されている。このように、粒子の導電性や粒径を組み合わせて用いる方法が提案がなされている。

**【0012】**

これらは、混合する粒子の粒径や抵抗によっては良好な帯電性を呈するが、混合粒子の粒径が比較的均一であり、抵抗値にバラツキがあると、使用中に、抵抗の低い粒子が感光体表面に集まつてくるため、初期において良好な耐ピンホール性を有していても、使用中にピンホールリークを生じる傾向にある。また、粒径の不均一性が大きい場合、抵抗の低い粒子の分離傾向を抑えることができるが、特に、低湿環境において抵抗の低い粒子が漏れ出す傾向が強いという問題点がある。

**【0013】**

更に、特開平8-6355号公報において、表面が平滑な磁性粒子と表面が凹凸な磁性粒子とを混合して帯電粒子とする方法が開示されている。ここでは耐久性を伸ばす効果が記載されているが、更なる耐久性の向上が望まれている。

**【0014】**

以上様々な提案が行われているが、実用化という意味で、本発明者が知りうる限り、上市されている複写機などの電子写真装置に磁気ブラシを感光体帯電部材として使用された例は皆無である。

**【0015】**

帯電用磁性粒子として、マグネタイトと樹脂とを混練粉碎した磁性粒子を使用することが開示されているが、樹脂成分を多量に含むため帯電部材からの磁性粒子漏れが多い傾向にある。このような樹脂磁性粒子は、表面に樹脂の存在比率が高く、導通路である磁性粒子の存在比率が少ないので、表面汚染によって抵抗が上昇しやすく、耐久性の向上が困難である。

**【0016】**

また、帯電装置、像担持体、露光装置、現像装置、転写装置、定着装置などから構成される画像形成装置には、ブレードやブラシなどのクリーニング部材を像担持体である感光体に押し当てて転写残トナーをせき止め廃トナー容器に掻き落として捕集させるブレード型やブラシ型などのクリーニング装置が用いられている。

**【0017】**

クリーニング装置は、クリーニング部材を直接感光体に当接させて転写残トナーの捕集性には優れるが、廃トナーの処理が必要になること、クリーニング容器を具備するため装置が必然的に大きくなってしまうこと、感光体が摩耗することによる装置の短命化等の問題が指摘されている。

**【0018】**

そこで、廃トナーレスのシステムとして現像同時クリーニング方式（又はクリーナレス）が提案されている。この方式は、転写工程後に感光体上に残留する転写残トナーを帯電工程に再度通過させ、帯電された感光体と現像部の電位差を利用して転写残トナーを現像器に回収する技術である。トナーの廃棄を不要とするこの方式は、トナーの再利用による消耗品の有効活用やエコロジーへの対応、感光体の摩耗防止による長寿命化、画像形成装置の小型化などの観点から有効な手段である。

**【0019】**

現像同時クリーニング又はクリーナレスに関する従来技術としては、特開昭59-133573、特開昭62-203182、特開昭63-133179、特開昭64-2058

10

20

30

40

50

7、特開平2-51168、特開平2-302772、特開平5-2287、特開平5-2289、特開平5-53482、特開平5-61383等がある。これらの公知技術はいずれも、コロナ放電やブラシ、ローラ等を帯電部材として用いたものであり、放電生成物による感光体表面の汚染や帯電不均一性等の問題があり、すべての条件を満足するには至っていない。

#### 【0020】

そのため、感光体への接触負荷が比較的小さい磁性粒子を磁石体にて保持した、いわゆる磁気ブラシを帯電部材として用いるクリーナレス技術が検討されている。たとえば、特開平4-21873号公報においては、放電限界値を超えるようなピーク値を有する交流電圧を印加した磁気ブラシを用いてクリーニング装置を不要とするような画像形成装置が提案されている。更に特開平6-118855号公報において、独立のクリーニング装置のない磁気ブラシ帯電クリーニング装置を搭載した画像形成装置が提案されており、使用される磁性粒子の例としては、鉄、クロム、ニッケル、コバルト等の金属あるいはそれらの合金または化合物、四三酸化鉄、-酸化第2鉄、二酸化クロム、酸化マンガン、フェライト、マンガン-銅系合金及びこれらをスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン変性樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂で被覆したもの、あるいは磁性体微粒子を分散して含有した樹脂で得られた粒子等が開示されている。しかし、帯電用磁性粒子の好ましい形態などについては開示されておらず帯電部材に好適な磁性粒子を提供するという観点では技術的課題を残している。

#### 【0021】

以上のように、帯電部材としての磁性粒子に関しては、均一帯電を達成する為に好適な構成が望まれている。また、帯電部材を搭載した画像形成装置に於いては、画像形成時にトナー、遊離外添剤、または、紙粉などの異物が帯電部材に混入することが認められており、その結果として、トナー飛散、耐久に伴なう帯電性の低下などが発生する。トナー飛散とは、帯電部材に一旦混入したトナーが帯電部材の周囲に飛散する現象である。しかし、帯電部材へのトナー等の異物混入はトナー飛散のみならず感光体との接触性低下や帯電部材の抵抗上昇を引き起こすため、装置の耐久性および帯電性が低下して画質が劣化することになる。そこで、クリーナーレス方式の画像形成装置に於いても、トナー飛散、帯電性低下を防止できる帯電部材が求められており、長期的に帯電が均一化され、耐久性に優れた帯電装置、画像形成装置、プロセスカートリッジが望まれている。

#### 【0022】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたものであり、トナー飛散、感光体削れ、トナー色観変化を防止することができ、帯電性、耐久性に優れた帯電用磁性粒子、これを担持した帯電部材、帯電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、この帯電装置を搭載することにより、高画質を達成させることができる画像形成装置、画像形成を容易に行うことができるプロセスカートリッジを提供することを課題とする。

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために、帯電用磁性粒子を以下の構成とした。

#### 【0027】

また、本発明の帯電用磁性粒子は、静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帯電する帯電用磁性粒子において、該帯電用磁性粒子が、磁性粒子と、該磁性粒子表面を被覆する第1コート層と、該第1コート層の表面を被覆する第2コート層とを有し、前記第1のコート層は炭素数が6以上のアルキル鎖を含有し、該第2コート層は含窒素材料を含有することを特徴とする。

#### 【0028】

上記の帯電用磁性粒子を用いる際には、前記含窒素材料はアミノ基を含有する材料であることが好ましい。また、前記第1コート層のキュア温度は前記第2コート層のキュア温度より高温であることが好ましい。また、前記アミノ基を含有する含窒素材料は、チタン

10

20

30

40

50

、珪素、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる金属を中心金属とするカップリング剤であることが好ましい。

【0029】

また、上記の帯電用磁性粒子において、前記炭素数が6以上のアルキル鎖を有する化合物は、チタン、珪素、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる金属を中心金属とするカップリング剤であることを特徴とすることが好ましい。

【0030】

また、上記の帯電用磁性粒子において、前記帯電用磁性粒子のうち最大弦長が5μm～20μmである帯電用磁性粒子は、その長軸長さに対する短軸長さの比(短軸長さ／長軸長さ)の標準偏差が0.08以上であることが好ましい。

10

【0031】

また、本発明の帯電部材は、静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帶電する帯電部材において、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に磁気力によって担持された上記の帯電用磁性粒子を有することを特徴とする。このとき、前記磁石体は、磁石を内包する円筒状の導電性スリーブであってもよい。

【0032】

また、本発明の帯電装置は、静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帶電する帯電装置であって、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に上記の帯電用磁性粒子を担持してなる帯電部材と、前記磁石体に電圧を印加するための電源とを有することを特徴とする。

20

【0033】

なお、本発明の帯電装置において、前記磁石体は、磁石を内包する円筒状の導電性スリーブであってもよい。また、前記導電体に印加される電圧は、振動電圧を重畠した直流電圧であることが好ましい。さらに、前記振動電圧のピーク間電圧は1000V以下であることが好ましい。

【0034】

また、本発明の帯電装置において、前記像担持体は、円筒形状の導電性基体とその表面を被覆する感光層とこの感光層の表面に形成された電荷注入層とを有することが好ましい。このとき、前記導電性基体の厚みが0.5mm～3.0mmであることが好ましい。

【0035】

30

また、本発明の画像形成装置は、静電潜像を形成する像担持体と、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に、上記の帯電用磁性粒子を磁気力によって担持してなる帯電部材を該像担持体に接触させることにより、該像担持体を帶電させる帯電装置と、前記帯電装置によって帶電された像担持体表面を露光することによって静電潜像を形成する露光装置と、前記像担持体表面に形成された静電潜像をトナーによって可視化する現像装置と、前記トナーによって可視化された像を転写材に転写する転写装置とを有することを特徴とする。

【0036】

なお、本発明の画像形成装置は、独立したクリーニング装置を有さず、前記転写装置によって転写が行われた後に前記像担持体上に残余するトナーは現像装置により回収されることを特徴とするものであってもよい。

40

【0037】

また、本発明のプロセスカートリッジは、像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化された像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置に着脱自在なプロセスカートリッジであって、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に、上記の帯電用磁性粒子を磁気力によって担持してなる帯電部材と、静電潜像を形成する像担持体、該像担持体表面に形成された静電潜像をトナーによって可視化する現像装置、該トナーによって可視化された像が転写材に転写された後に前記像担持体上に残余したトナーを除去するクリーニング装置からなるグループより選ばれる少なくともひとつを有することを特徴とする。

50

## 【0038】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

## 【0039】

## 帶電用磁性粒子

本発明の参考の態様に係る帶電用磁性粒子は、静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帶電する帶電用磁性粒子において、該帶電用磁性粒子が、磁性粒子と、該磁性粒子表面を被覆するコート層を有し、該コート層は含窒素材料を含有することを特徴とする。

## 【0040】

10

本発明の帶電用磁性粒子に用いられる磁性粒子としては、フェライト粒子が好ましく用いられる。フェライトの組成としては、銅、亜鉛、マンガン、マグネシウム、鉄、リチウム、ストロンチウム、バリウム等の金属元素を含むものが好適に使用される。

## 【0041】

上記磁性粒子の表面に、含窒素材料を含有するコート層が存在することにより、トナーに対する摩擦帶電性が帶電用磁性粒子に付与されるため、帶電部材に混入したトナーの極性を制御し静電的に束縛することができる。極性が制御されたトナーは、帶電バイアスにより静電的に感光体側に吐き出すことが可能になるので、帶電部材内部でのトナー蓄積も防止される。その結果、トナー飛散、帶電性低下を防止することができる。

## 【0042】

20

本発明のコート層を形成する一般的なコート材料としては、例えば、カップリング剤、樹脂、シリコーンオイル等のオイル類、カップリング剤で変性した樹脂、これら材料を混合した材料などが挙げられる。

## 【0043】

上記コート材料のうち、樹脂としては、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、シリコーンアクリル、シラン系カップリング剤変性シリコーンなどのシリコーン系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-12、ナイロン-46、アラミド類などのポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、塩化ビニール系樹脂、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエスチル系樹脂、ポリスチレン樹脂などを挙げることができる。

30

## 【0044】

オイル類としては、ジメチルシリコーンオイル、末端をシラノール化したもの、側鎖または末端に各種有機基を導入し変性した変性シリコーンオイル、側鎖に水素を導入したメチルハイドロジェンシリコーンオイルなどが用いられる。

## 【0045】

40

変性シリコーンオイルとしては、アミノ変性、アルコール変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、メタクリル変性、フェノール変性、メルカブト変性、アルコキシ変性、ポリエーテル変性、脂肪酸エステル変性、アルキル変性、スチリル変性、フッ素変性等が挙げられるが、アミノ基とアルコキシ基、アミノ基とエポキシ基など2種類、またはそれ以上の有機基を導入し変性しても良い。

## 【0046】

本発明においてカップリング剤とは、同一分子内に加水分解可能な基と疎水基を有し、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの中心元素に結合している化合物を示す。好ましいカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などが挙げられる。

## 【0047】

上記カップリング剤の加水分解基としては、たとえば、比較的親水性の高い、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などが用いられる。その他、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、これらの変性体及びハロゲン原子なども用いられ

50

る。

**【0048】**

疎水基としては、チタネート系では、アシレート、フォスフェート、スルフォネート、アミノ型、アルコラート、シラン系では、ビニル基、メタクリル基、エーテル結合、エポキシ基、アミノ基、メルカブト基などの官能基、アルミネート系ではキレート型などが用いられる。

**【0049】**

含窒素材料は、好ましくはアミノ基を含有する材料である。アミノ基を含有するコート層の材料としては、上記コート材料のうち、例えば、アミノ基含有カップリング剤、アミノ変性樹脂、シリコーンオイルの側鎖または末端にアミノ基を導入し変性したアミノ変性シリコーンオイル、アミノ基含有カップリング剤で変性した樹脂、これらアミノ基含有材料をその他の樹脂、オイル、カップリング剤などと混合した材料などが挙げられる。  
10

**【0050】**

帯電用磁性粒子が均一帯電性や高耐久性を発揮するためには、当該帯電用磁性粒子と感光体との接触性が重要な要因になる。好適な接触性を帯電用磁性粒子に付与するためには、コート層の形成後も磁性粒子の表面形状を出来るだけ反映できる材料を用いることが好ましい。この様なコート層の材料としては、薄層コートが可能なカップリング剤やオイルが好ましい。コート層の高耐久性の点から、磁性粒子表面と直接結合できるカップリング剤がより好ましい。

**【0051】**

この様なカップリング剤としては、中心金属が珪素、チタン、アルミニウム、ジルコニアウムから選ばれる金属であるアミノ基含有カップリング剤がさらに好ましい。  
20

**【0052】**

上記カップリング剤の例としては、イソプロピルトリ( N - アミノエチル - アミノエチル )チタネート、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル - - プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル - - プロピルベンジルアミン等が挙げられる。なお、これらカップリング剤は単独で用いられても、任意の 2 種以上の混合物として用いられてもよい。  
30

**【0053】**

また、本発明の帯電用磁性粒子は、磁性粒子と、該磁性粒子表面を被覆する第1コート層と、該第1コート層の表面を被覆する第2コート層とを有し、該第2コート層は含窒素材料からなる。 帯電用磁性粒子をこのような構成とすることにより、磁性粒子の表面状態に左右されることなく同一条件で含窒素材料からなるコート層を形成することができる。このため、製造的な安定性を保つことができ、含窒素材料による安定なトリボ付与性を発揮することができるので、トナー飛散、帯電性低下をより効果的に防止することができる。  
40

。含窒素材料は、好ましくはアミノ基を含有する材料である。更には、第2コート層にアミノ基が存在することにより、各磁性粒子のコート層の剥離が防止される。

**【0054】**

このとき、第1コート層のキュア温度は第2コート層のキュア温度より高温であることが好ましい。第1コート層のキュア温度をアミノ基を含有する第2コート層のキュア温度より高温にすると、第2コート層は第1コート層よりも低い温度で形成されるため、この第2コート層を作製する際に、第1コート層が熱的に変性することを防止することができる。また、第2コート層に第1コート層成分が不均一に作用することも防止できる。その結果、第1コート層および第2コート層を再現性良く作製することができるので、アミノ基の特性を十分に発揮することができる。  
50

**【0055】**

ここで、磁性粒子としては、上述したようなフェライト粒子が好ましく用いられる。また、アミノ基を含有する第2コート層の材料としては、上述のアミノ基を含有するコート材料と同様のものが好ましく用いられる。

**【0056】**

本発明においては、この第1コート層は炭素数が6以上のアルキル鎖を有する化合物を含有する。第1コート層が炭素数が6以上（以下、「C6以上」と表記することもある）のアルキル鎖を有する化合物を含有することにより、帯電用磁性粒子に潤滑性が付与され、帯電用磁性粒子同士の負荷が軽減されるため、コート層の耐久性が向上する。また、上記第1コート層を有する帯電用磁性粒子を帯電部材に用いた場合、感光体やブレードに対する負荷も軽減されるため、感光体の削れも防止できる。また、帯電用磁性粒子の表面には、製造工程で発生する磁性粒子の微粉が付着することがあるが、C6以上のアルキル鎖を有する第1コート層には、この微粉を磁性粒子表面に固定する担持作用があるので、微粉の漏れによる感光体への付着や傷、微粉のトナーへの混色も防止することができる。この効果は、アミノ基を含有する第2コート層によりさらに向上する。

10

**【0057】**

さらには、第1コート層がC6以上のアルキル基を含有することにより、帯電用磁性粒子の流動性向上、帯電用磁性粒子へのトナー付着防止、アミノ基によるトリボ付与性の維持が達成される。これら複数の作用の結果、本発明の帯電用磁性粒子を用いれば、帯電部材として長期的に均一な帯電性が維持することができ、画像形成装置として感光体の耐久寿命及び画質の向上が図られる。

20

**【0058】**

また、製造面では、第1コート層により磁性粒子に潤滑性が付与されることにより、第2コート層を形成する際に第1コート層が摩耗することなく、同時に第2のコート層も摩耗が防止されるので、2重のコート層を効率良く形成することができる。

**【0059】**

本発明の第1コート層に用いられるC6以上のアルキル鎖を有するコート材料としては、例えば、疎水基がC6以上のカップリング剤、樹脂、シリコーンオイルの側鎖または末端にC6以上のアルキル鎖を導入した変性シリコーンオイル、疎水基がC6以上のカップリング剤で変性した樹脂、これらC6以上のアルキル鎖を有する材料をその他の樹脂、オイル、カップリング剤などと混合した材料などが挙げられる。

30

**【0060】**

これらの中でも、前記したアミノ基を含有する第2コート層の場合と同様な理由から、薄層コートが可能なカップリング剤、オイルが好ましい。また、コート層の潤滑性、高耐久性、さらにはトナーに対する良好な離型性の面からカップリング剤がより好適である。

**【0061】**

この様なカップリング剤としては、イソプロポキシチタントリステアレート( TTS )、オクタデシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどが挙げられる。

40

**【0062】**

なお、上述したように、第1コート層に用いられるカップリング剤のアルキル鎖の炭素数は6以上であることが好ましいが、この炭素数は6~30であることがより好ましい。炭素数が上記範囲よりも大きすぎると、溶剤に不溶となる傾向となるため、処理に要する時間が長くなる。また、磁性粒子の流動性も部分的に変化し、帯電性の不均一化が発生しやすくなり、好ましくない。

**【0063】**

上記アミノ基を含有するコート層としてのカップリング剤の存在量は、磁性粒子に対し0.001~1.0質量%であることが好ましく、0.001~0.05質量%であること

50

がより好ましい。カップリング剤の存在量が上記範囲よりも少なすぎるとカップリング剤の効果が見られず、また、上記範囲よりも多すぎると、帯電用磁性粒子の流動性が悪化し、実用に供さなくなることがあるため、好ましくない。上記カップリング剤の存在量が上記範囲である場合、磁性粒子に対するカップリング剤の存在量は極めて少ないため、帯電用磁性粒子の電気抵抗は、コート層を形成する前の磁性粒子とほぼ同等となる。従って、本発明の帯電用磁性粒子は、従来の導電性粒子を分散した樹脂を表面コート剤として用いる場合などに比べて製造上の安定性、品質の安定性が高い。

#### 【0064】

また、帯電部材からのトナー飛散は、転写残トナーの増加、高湿度条件、帯電部材の高速回転等に関係することが知られている。例えば画像比率の高い画像を連続的に形成すると転写残トナーの量が増加し、帯電部材に混入する量も多くなることがある。この様な場合でも、本発明の帯電用磁性粒子は、良好な潤滑性、トリボ付与性、離型性を有しているため、トナーの帯電部材への蓄積や、帯電用磁性粒子の表面汚染を防止でき、トナー飛散、帯電部材の抵抗変動を防止することができる。10

#### 【0065】

高湿度条件下では、トナーの帯電性が空気中の水分の影響で低下し、帯電装置からのトナー飛散が発生し易い状態になる。本発明の帯電用磁性粒子は、トナーに対する接触性が高いので、トナーに対する摩擦帶電性に優れた効果を発揮し、トナー飛散を未然に防ぐことができる。さらには、C6以上のアルキル鎖を有するコート層により磁性粒子表面が疎水化されるので、長期的な高湿度条件下においても水分の影響を除外し十分なトナー帯電を行ふことができる。20

#### 【0066】

また、本発明の帯電用磁性粒子は、例えば帯電装置が感光体上を高速で回転しながら帯電を行う様な、プロセススピードの速い機種でもトナーの蓄積や汚染の防止作用が効果的に働く。近年、感光体上の転写残トナーを回収する為のクリーナ装置が取り除かれた現像兼クリーニング方式（クリーナレス）の画像形成装置が製品化されている。この画像形成装置では、帯電ニップ部に転写残トナーが常に存在するために、トナー飛散、帯電部材の抵抗の変動、ゴースト画像の発生等を防止することがより厳しいとされていた。そこで、本発明の帯電用磁性粒子を用いれば、転写残トナーの取込み吐出しが効率的に行われるのと、トナーは帯電部材上に蓄積されず、同時にトナーに対する良好な帯電付与性によりトナー飛散が防止できる。また、本発明の帯電用磁性粒子は、表面の良好な離型性や磁性粒子同士による表面クリーニング効果があり、長期使用によってもトナーの汚染が抑えられる30。

#### 【0067】

含窒素材料を含有する本発明のコート層は、化学分析によりそれらの組成を確認することができる。本発明のコート層の材料は、既知のコート材料と比較することにより容易に確認することができ、特異的なピークやピーク強度の変化の割合からコート材料の処理量を算出することができる。

#### 【0068】

例えば、IR（赤外分光法）では、含窒素材料は、 $3360\text{ cm}^{-1}$ および $1590\text{ cm}^{-1}$ に $\text{NH}_2$ や $\text{NH}$ に関するピークが、 $1631\text{ cm}^{-1}$ に3級アミドに推定されるピークが現れる。アミノシラン処理剤であれば、上記窒素のピークに加えて $1120\text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に起因するピークが現れる。また、アシレート型の $\text{Ti}$ 系カップリング剤（例えば、 $\text{TTS}=\text{T18}$ =イソプロポキシチタントリステアレート）では、 $1110\sim1249\text{ cm}^{-1}$ と $1735\text{ cm}^{-1}$ のピーク、およびこれらのピークと $1710\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークとの共存から、カルボン酸やカルボン酸エステルの存在が分かる。40

#### 【0069】

ESCA（電子分光法）では、スペクトルから含窒素材料のNおよびカップリング剤の中心金属である $\text{Ti}$ や $\text{Si}$ を容易に検出することができる。また、スペクトルの状態（ケミカルシフト）からN、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ がそれぞれアミン、有機ケイ素化合物、有機チタン化合50

物であることも帰属可能である。ピーク強度比から各成分の存在量を相対的に知ることができ、既知材料による検量線から絶対量を見積もることも可能である。

#### 【0070】

炭素数が6以上のアルキル鎖を含有する材料として、上記したTi系カップリング剤であるTTSを用いた場合、H-NMRでは、5.13、2.46、1.88、1.48、0.98 ppmのピークから、イソプロポキシ化合物、長鎖アルキルカルボン酸化合物に帰属できる。

#### 【0071】

TOF-SIMS(飛行時間型2次イオン質量計)では、コート層の最表面(数原子層)を分析することができ、含窒素材料のNおよびカップリング剤の中心金属であるTiやSiを元素イオンとして検出できる。さらには、フラグメントトイオン種の検出から示性式が判明でき、例えば、m/z = 147、175、191のピークはアミノシランを示すことが確認されている。また、同じコート材料でも処理温度で元素イオンやフラグメントのピーク強度が変化する。含窒素材料としてアミノシランを用いた場合、処理温度を120から170に上げることにより、NH<sub>4</sub>のピーク強度(m/z = 18)は、290から35%程度減少する。このような変化の割合から処理条件を確認することができる。

10

#### 【0072】

上記化学分析では、コート層を形成する材料が複数存在する場合でも分析可能であるが、溶剤によるコート成分の抽出方法を工夫することでコート成分の濃度勾配を調べることができる。これにより、複数材料を同時に混合してコート層を形成した場合(以下、これを「同時コート」と表記する場合もある)と、別々に、すなわち第1コート層の表面に第2コート層を形成した場合(以下、これを「2段階コート」と表記する場合もある)の区別が可能になる。例えば、エタノール可溶性のアミノシランとエタノール不溶性のTTSをコート材料として使用する場合、TTSの第1コート層の表面にアミノシランの第2コート層を作製したとき、すなわち2段階コートを行った場合には、エタノール抽出でアミノシランが選択的に溶解する。しかし、これらを混合して同時コートすると、TTSによりエタノールとアミノシランの接触が阻害され、抽出量が低下する。

20

#### 【0073】

両者に可溶なトルエンでソックスレイ抽出しH-NMR分析を行うと、同時コートの場合、2段階コートでは検知されないイソプロポキシ化合物に帰属されるスペクトルを得ることができる。

30

#### 【0074】

最表面層を分析できるTOF-SIMS、ESCA、および断面透過型顕微鏡では、上記の2段階コートの場合に第1コート層(TTS)の存在強度が同時コートのそれに比べ低下傾向にあることが検知できるので、コート材料の絶対量(前記化学分析から見積もり可能)と存在強度の関係から、同時コートと2段階コートとを区別することができる。また、TOF-SIMSで検出されるNH<sub>4</sub>イオンは、2段階コートの方が同時コートよりも強度が強いことからも、コート手段の区別が可能である。

以上の方針によりコート層の成分やコート手段を実証することができる。

#### 【0075】

40

また、本発明の帯電用磁性粒子は、前記帯電用磁性粒子のうち最大弦長が5μm~20μmである帯電用磁性粒子は、その長軸長さに対する短軸長さの比(短軸長さ/長軸長さ)の標準偏差が0.08以上であることが好ましく、0.10以上であることがより好ましい。このような磁性粒子を用いた場合、帯電用磁性粒子と感光体表面との接触性がより向上するため、帯電ニップ部に転写残トナー成分が存在しても、感光体を十分に帯電することができる。

#### 【0076】

なお、短軸長さ/長軸長さの標準偏差が上記範囲よりも小さすぎると、帯電用磁性粒子の形状のばらつきが小さくなりすぎ、クリーナレス装置において多量の転写残トナーが連続的に発生するような場合に、感光体との接触性や磁性粒子の表面クリーニング性が長期的

50

に維持できなくなることがある。これは、接触性やクリーニング性に好適な帯電用磁性粒子の形状が存在し、これによる効果であると考えられる。

#### 【0077】

ここで、磁性粒子の最大弦長とは、磁性粒子表面の任意の2点間の長さの最大値を示す。また、本発明における磁性粒子の短軸および長軸の長さとは、電子顕微鏡像などの磁性粒子の2次現像の形状を橙円に置き換える処理をしたときの、橙円の短軸および長軸の長さとすることができる。

#### 【0078】

以下、短軸長さ / 長軸長さの標準偏差の測定法を記す。日立製作所製 F E - S E M ( S - 800 ) を用い、500倍に拡大した粒子像を無作為に100個抽出し、その画像情報を元に、たとえば、Image Analyzer V10 ( 東洋紡績株式会社製 ) により、画像解析した結果の統計処理を行う。10

解析は、まず、電子顕微鏡写真より、実体顕微鏡を経由した画像信号を解析装置に入力し、画像情報を2値化する。この2値化された画像情報を元に解析を行う。

#### 【0079】

詳しくは、Image Analyzer V10 ( 東洋紡績株式会社製 ) 説明書に詳しく記載があるが、簡潔に方法を説明すれば、対象物の形状を橙円に置き換える処理を経て、その橙円の長軸と短軸の長さの比を求める。その処理は以下のように行われる。

磁性粒子の2値化された形状に対して、座標 ( u , v ) における微小面積  $s = u \cdot v$  の比重を1とした場合、原点 ( X , Y ) に対して、該粒子の2値化された形状の重心を通り、水平軸及び垂直軸についての2次モーメント ( 水平軸についての2次モーメント  $M_x$  、垂直軸についての2次モーメント  $M_y$  ) は、各々次式で表される。20

#### 【0080】

##### 【数1】

$$M_x = (u - X)^2$$

$$M_y = (v - Y)^2$$

慣性相乗モーメント  $M_{xy}$  は次式で表される。

#### 【0081】

##### 【数2】

$$M_{xy} = (u - X) \cdot (v - Y)$$

以下の式をみたす角度  $\theta$  は、2つの解を持つ。30

#### 【0082】

##### 【数3】

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2 \cdot M_{xy}}{M_x - M_y} \right)$$

さらに、水平軸と角  $\theta$  をなす軸方向の慣性モーメント  $M$  は次式で表される。

#### 【0083】

##### 【数4】

$$M = M_x \cdot (\cos \theta)^2 + M_y \cdot (\sin \theta)^2 - M_{xy} \cdot \sin 2\theta$$

上記の2つの解を代入し、計算された  $M$  のうち小さい方が主軸となる。さらに、任意の軸上に  $(1/M)^{0.5}$  に相当する点をプロットすると、これらは橙円を作り、この主軸が慣性主軸と一致するとなれば、  $M$  の小さな値を取る方向を A、大きな方を B とする以下の橙円となる。

#### 【0084】

##### 【数5】

$$A \cdot x^2 + B \cdot y^2 = 1$$

本発明における短軸長さ / 長軸長さは、上記の橙円に対して以下の式で表されたものである。50

【0085】

【数6】

$$\text{短軸長さ} / \text{長軸長さ} = (A / B)^{0.5}$$

【0086】

また、最大弦長が  $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  である粒子の短軸長さ / 長軸長さの標準偏差の解析は、前記電子顕微鏡写真において、該粒子の最大弦長が、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  であるものについて行う。

【0087】

本発明の帯電用磁性粒子の平均粒径及び分布はレーザー回折式粒度分布測定装置 H E L O S (日本電子製) を用いて、 $0.5 \mu\text{m}$ を最小値とし、 $1.80 \mu\text{m} \sim 350 \mu\text{m}$  の範囲を 10 31 対数分割して測定し、体積 50 % メジアン径をもって平均径とした。

【0088】

上記磁性粒子の平均粒径は、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、 $10 \sim 35 \mu\text{m}$  であることがさらに好ましい。上記平均粒径が上記範囲よりも小さすぎると、帯電用磁性粒子を磁気ブラシとして用いた時の磁性粒子の搬送性が低下する傾向になり、特に高速機などでは磁性粒子が漏れることがあり、好ましくない。また、上記平均粒径が上記範囲よりも大きすぎると、本発明の帯電用磁性粒子を後述する注入帯電方法に用いる場合、特に高速機では注入帯電による帯電効率が低化し部分的に帯電状態が不均一となることがあり、好ましくない。

【0089】

また、本発明に用いられる帯電用磁性粒子は、その体積抵抗が、 $1 \times 10^4 \text{ cm} \sim 1 \times 10^9 \text{ cm}$  であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \text{ cm} \sim 1 \times 10^9 \text{ cm}$  であることがさらに好ましい。体積抵抗が上記範囲より小さすぎると、ピンホールリークを起こす場合があり、また、上記範囲を越えると、感光体の帯電が不十分となるため好ましくない。

【0090】

帯電用磁性粒子の体積抵抗は、錠剤法により行った。測定は、まず、セルに磁性粒子を充填した。この磁性粒子に接するよう上下に電極を配し、電極間に電圧を印加し、その時流れる電流量から算出した。測定条件は、温度が 23 ℃、湿度が 65 % の環境で、充填された磁性粒子と電極との接触面積を  $2 \text{ cm}^2$ 、厚み 1 mm、上部電極にかける加重を 10 kg、印加電圧 100 V とした。

【0091】

帯電部材、帯電装置および画像形成装置

次に、本発明の帯電用磁性トナーを用いた帯電部材、帯電装置および画像形成装置について説明する。本発明の帯電部材は、静電潜像が形成される像担持体上に摺擦されることにより該像担持体を帯電するための帯電部材において、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に磁気力によって担持された本発明の帯電用磁性粒子を有することを特徴とする。また、本発明の帯電装置は、このような帯電部材と、前記磁石体に電圧を印加するための電源とを有することを特徴とする。

【0092】

図 1 は、本発明の帯電部材および磁気ブラシ帯電装置の一例を示す概略断面図である。磁気ブラシ帯電装置 10 は、磁力発生部材としてのマグネットロール 11 と、その外周に回転可能に設けられた非磁性 (SUS, アルミニウムなど) の電極スリーブ 12 (電圧が印加される導電体に対応する) と、電極スリーブ 12 の表面にマグネットロールの磁力により保持される帯電用磁性粒子 13 とからなる帯電部材 90 を備える。帯電用磁性粒子 13 は、電極スリーブ 12 の表面に磁力で連なることにより、磁気ブラシを形成する。図 1 では、マグネットロール 11 と電極スリーブ 12 とによって磁石体が構成されている。すなわち、図 1 において、磁石体は磁石としてのマグネットロールを内包する円筒状の導電性スリーブである。電極スリーブ 12 は枠体 15 により回転可能に保持されている。

【0093】

帯電装置 10 は、さらに、電極スリーブ 12 から接点 14 を通じて帯電バイアスを印加す

20

30

40

50

る電源 16 を備える。

**【0094】**

帯電は、電極スリープ 12 に対して電圧を印加することによって行われる。電極スリープ 12 に印加する電圧としては、直流電圧、直流電圧に振動電圧（交流電圧）を重畠したものが用いられるが、振動電圧を重畠するものが好ましい。振動電圧により機械的な精度等の外乱に対し、安定した帯電を行うことができるためである。

**【0095】**

帯電用磁性粒子 13 によって形成される磁気ブラシは、回転可能な電極スリープ 12 により後述する像担持体に接触した状態で、任意の周速差で対向回転または順方向回転されながら、この像担持体を摺擦帶電する。また、回転を行わない固定状態での帯電も可能である。磁気ブラシの量、すなわち電極スリープ 12 に保持される帯電用磁性トナー 13 の量は、帯電性を安定化させるために、電極スリープ表面に対して  $50 \sim 500 \text{ mg/cm}^2$  であることが好ましく、 $100 \sim 300 \text{ mg/cm}^2$  であることがより好ましい。また、帯電器内に余分の帯電用磁性粒子 13 を保持し、これを循環させててもよい。

10

**【0096】**

次に、上記帯電装置を用いた画像形成装置の説明を行う。本発明の画像形成装置は、静電潜像を形成する像担持体と、電圧が印加される導電体を有する磁石体上に、本発明の帯電用磁性粒子を磁気力によって担持してなる帯電部材を該像担持体に接触させることにより、該像担持体を帯電させる帯電装置と、前記帯電装置によって帯電された像担持体表面を露光することによって静電潜像を形成する露光装置と、前記像担持体表面に形成された静電潜像をトナーによって可視化する現像装置と、前記トナーによって可視化された像を転写材に転写する転写装置とを有することを特徴とする。

20

**【0097】**

図 2 は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略断面図である。本発明の画像形成装置は、像担持体（感光体）20 と、この像担持体 20 に接触配置して電圧を印加することにより像担持体 20 を帯電させる磁気ブラシ帯電装置 10、像担持体に静電潜像を形成する露光装置 30、像担持体 20 に近接または接触して配設され、静電潜像を現像してトナー像を形成させると共に感光体上に残留する転写残トナーを回収する現像装置 40、転写装置 50 を備える。

30

**【0098】**

帯電装置 10 は上述したものが用いられるが、本発明の電子写真装置においては、注入帯電法が好ましく使用できる。注入帯電法を用いる際には、像担持体 20 は、円筒形状の導電性基体とその表面を被覆する感光層とこの感光層の表面に形成された電荷注入層を有する構成であることが好ましい。このような構成により、直流電圧の印加に対して 80% 以上、さらには 90% 以上の帯電電位を得ることができる。

30

**【0099】**

このような注入帯電法を用いることにより、パッシュンの法則により解釈される帯電方法と比較して更なるオゾンレス帯電方法を実現することができる。また、電荷注入層は、露光時には帯電電荷をより効率的に導電性基体に逃がす役割を果たすことにより、残留電位を低減させることができる。よって、注入帯電法により、コントラストの変動が抑えられ均一な画像が得られる等の効果も得られる。

40

**【0100】**

前述したように、帯電装置 10 の電極スリープ 12 に印加する電圧としては、直流電圧、直流電圧に振動電圧（交流電圧）を重畠したものが用いられ、振動電圧を重畠するものが好ましい。

**【0101】**

注入帯電法においては、印加電圧に対して、像担持体 20 の電位が追随するため、ピーク間電圧が大きすぎると、感光体帯電面の電位が波打ち、画像カブリなどを生じることがある。そこで、印加する振動電圧は、 $100 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$  程度の周波数が好ましい。また、そのピーク間電圧は、 $100 \text{ V}$  以上  $1000 \text{ V}$  以下であることが好ましく、 $300 \text{ V}$

50

以上 1000V 以下であることがさらに好ましく。波形は、サイン波、矩形波、鋸波などが使用できる。

#### 【0102】

像担持体 20 に形成される電荷注入層としては、絶縁性の結着樹脂に、光透過性でありかつ導電性の粒子を適量分散させて中抵抗とした材料で構成することが可能であり、また、これと同等な抵抗を有する無機層を形成することも有効である。導電性基体よりもっとも離れた層に電荷注入層を形成させる場合、像担持体が、十分な帯電性を保持し、画像流れを起こさないためには、電荷注入層の体積抵抗率は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{15}$  cm の範囲であることが好ましい。体積抵抗率が上記範囲よりも小さすぎると、像担持体 20 が静電潜像を保持できず、高温高湿環境下において画像流れが発生する場合があり、また上記範囲より大きすぎると、帯電装置 10 からの十分な電荷を十分受け取ることができず、帯電不良を生じる場合がある。10

#### 【0103】

高温高湿度条件下での画像流れをより確実に防止する観点から、体積抵抗率は、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{15}$  cm であることがより好ましい。更に急激な環境変動等も考慮すると体積抵抗率は、 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$  cm であることがさらに好ましい。

#### 【0104】

電荷注入層の体積抵抗の測定方法は、表面に導電膜を蒸着させたポリエチレンテレフタレート (P E T) 上に電荷注入層を作成し、これを体積抵抗測定装置 (ヒューレットパッカード社製 4140B p A M A T E R) にて 23°、湿度 65% の環境で、100V の電圧を印加し測定した。20

#### 【0105】

電荷注入層を、絶縁性の結着樹脂に導電性の粒子を分散させて形成する場合、電荷注入層に分散させる導電性粒子の粒径は、透光性の観点から 0.3 μm 以下が好ましく、最適には、0.1 μm 以下である。また、導電性粒子の分散量は、この結着樹脂 100 質量部に対して 2 ~ 250 質量部であればよく、好ましくは 2 ~ 190 質量部である。分散量が上記範囲よりも少なすぎると、好ましい電荷注入層の体積抵抗値が得られにくく、また、上記範囲よりも多すぎると、電荷注入層の膜強度が低下するため、削れやすくなる傾向にある。電荷注入層の膜厚は、0.1 ~ 10 μm であることが好ましく、1 ~ 7 μm であることがさらに好ましい。30

#### 【0106】

また、上記電荷注入層には滑材粉末が含有されることが好ましい。滑剤粉末が電荷注入層に含有されることにより、帯電時に像担持体 20 と帯電装置 10 との摩擦が低減され、帯電に関与するニップが拡大されることにより帯電特性が向上する。また、像担持体 20 の離型性が向上するため、磁性粒子がこの像担持体 20 に付着しにくくなる。滑材粉末としては、臨界表面張力の低い、フッ素樹脂、シリコーン樹脂又は、ポリオレフィン樹脂を用いるのが好ましい。特に好ましくは、4 フッ化ポリエチレン樹脂である。この場合、滑材粉末の添加量は、好ましくは、結着樹脂 100 質量部に対して 2 ~ 50 質量部、より好ましくは、5 ~ 40 質量部である。滑剤粉末の添加量が上記範囲よりも少なすぎると、滑材粉末の量が不足するため、像担持体 20 の帯電性の向上の効果が十分に得られずに転写残トナーが増えてしまう。従って、クリーナレス装置という観点からは、好ましくない。また、滑剤粉末の添加量が上記範囲よりも多すぎると、画像の分解能、感光体の感度が低下するため、好ましくない。40

#### 【0107】

電荷注入層に無機層を用いる場合には、その下層に感光層を形成する必要がある。この感光層としては、アモルファスシリコンであることが好ましく、グロー放電等によって導電性基体上に阻止層、感光層及び電荷注入層を順次形成することが好ましい。

#### 【0108】

感光層としては、従来公知のものが使用できる。たとえば、有機材料であれば、フタロシアニン顔料、アゾ顔料等が挙げられる。さらに、電荷注入層などの表面保護層と感光層と50

の間に中間層を設けることもできる。このような中間層は、表面保護層と感光層の接着性を高め、あるいは電荷のバリアー層として機能させることを目的とする。中間層としては、たとえば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂など市販の樹脂材料が使用可能である。

#### 【0109】

また、像担持体20の導電性基体としては、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、スチール等、また、金属や導電性膜を有するプラスチックあるいは硝子、導電化した紙等を用いることができる。

#### 【0110】

上記導電性基体は、その厚みが0.5～3.0mmであれば、像担持体20の振動を抑えることができるため好ましい。導電性基体が上記範囲よりも薄すぎると寸法安定性に乏しく、また、上記範囲よりも厚すぎると回転トルクが増加したり、また材料費が増加するなどコスト面で不利であり、好ましくない。

10

#### 【0111】

また、本発明の画像形成装置において、露光装置30は、レーザ、LED等公知のものを用いることができる。

#### 【0112】

本発明の画像形成装置に用いられる現像装置40は、従来より公知のものを用いることができるが、独立したクリーニング手段を有しない現像兼クリーニング方式（クリーナレス方式）の画像形成装置の場合には、反転現像が好ましく、また、現像剤と感光体が接触するような構成が好ましい。例えば、接触2成分現像法、接触1成分法等が好適な現像方法としてあげられる。現像剤と転写残トナーが感光体上で接触可能になると、静電的な作用に加え、摺擦力も加わり、転写残トナーの回収性が向上する。また、現像に印加される現像バイアスについては、そのDC成分は、黒字部（像露光部分）と白地部の電位の間にあることが好ましい。

20

#### 【0113】

図2において現像装置40は、接触2成分現像法を用いた2成分磁気ブラシ現像器であり、現像スリープ41、現像スリープ41内に固定配置されたマグネットローラ42、現像剤45を攪拌させながら現像スリープ41上に搬送する攪拌スクリュー43、現像スリープ41上の現像剤45を薄層形成させるための規制ブレード44を有している。現像スリープ41は、像担持体20に対し極めて近接して配置されており、現像剤45が像担持体20に対して接触して現像できるように設定されている。この現像スリープ41には、電源46から直流電圧及び交流電圧が印加される。現像装置40は、現像スリープ41に印加される電圧を制御することにより、現像と同時に像担持体20上に残留する非画像部のトナーを現像基側に回収することができる、いわゆる現像兼クリーニングを可能としている。

30

#### 【0114】

本発明の画像形成装置に用いられる転写装置50としては、ローラ、ベルト、コロナ転写器など公知のものが用いられる。

#### 【0115】

また、本発明の画像形成装置に於いては、転写工程後と帶電工程前に、像担持体20に感光体電位制御部材を取り付けることで、画像形成の安定性が向上し、特に現像兼クリーニング方式において効果的である。感光体電位制御部材としては、光を発し感光電位を制御する部材、接触又は近接して配置された導電性のローラ、ブレード、ファーブラシが用いられ、特にローラ、ファーブラシが好ましい。

40

#### 【0116】

現像兼クリーニング方式において、転写残トナーを回収した帶電部材から、像担持体表面を利用して、この転写残トナーを現像部分に搬送し回収再利用する場合には、像担持体の帶電バイアスを変更しなくしても実現可能であるが、実用上、転写紙ジャム時あるいは画像比率の高い画像を連続して取る様な場合、過剰量のトナーが帶電部材に混入することが

50

考えられる。

**【0117】**

この場合、画像形成の動作中、感光体上に画像を形成しない時間を利用して、帯電部材から現像機へトナーを移動させることができある。その画像を形成しない時間とは、前回転時、後回転時、転写紙間などである。その場合、トナーが帯電装置10より感光体に移りやすいような帯電バイアスに変更する方法も好ましく用いられる。帯電装置10から移りやすいバイアスとしては、交流成分のピーク間電圧を小さ目にするあるいは直流成分とする、あるいはピーク間電圧と同じにして、波形を変更して交流実効値を下げる方法などが挙げられる。

**【0118】**

本発明では、帯電装置10内の帯電用磁性粒子を増量する方法や、帯電装置10内で帯電用磁性粒子を循環させる方法によって、帯電装置としての耐久性を更に伸ばすことができる。

**【0119】**

循環させる手段としては、帯電用磁性粒子を機械的に攪拌する、帯電用磁性粒子を循環できるような磁極構成とする、あるいは、磁性粒子を格納する容器内で、帯電用磁性粒子を移動させるような部材を設けるなどの各方法を用いることが好ましい。たとえば、磁気ブラシ背後に攪拌するためのスクリュウ部材を設ける、反発極を設け帯電用磁性粒子をはがしながら再コートするような構成とする、あるいは帯電用磁性粒子の流れを阻害するような邪魔部材などを設ける等の方法が挙げられる。

**【0120】**

また、本発明では、帯電部材90を例えば帯電装置10に装着された状態で、像担持体20、現像装置40、およびクリーニング装置などの他の装置の1以上と一緒に支持されたプロセスカートリッジを画像形成装置本体に着脱自在に組み込むことにより、このような画像形成装置を実現するものであってもよい。

**【0121】**

**【実施例】**

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

**【0122】**

**磁性粒子の製造例1**

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (53モル%)、 $\text{CuO}$ (23.5モル%)、 $\text{ZnO}$ (23.5モル%)を主成分とする酸化物100質量部にリン0.05質量部を添加し粉碎混合した後、水、分散剤、結着剤を加えてスラリー状にした。このスラリーをスプレードライヤー法により造粒し、これを1170度焼成することで $\text{CuZn}$ フェライトを得た。焼成後、解碎および分級を行い、平均粒径25μmの球形状の磁性粒子1を得た。5~20μmの最大弦長を有する磁性粒子の短軸長さ/長軸長さの標準偏差は0.06であった。

**【0123】**

得られた磁性粒子1の $8 \times 10^4 \text{ A/m}$ (1KOe)の磁界下における磁化は、 $57 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (57emu/g)であった。

**【0124】**

**磁性粒子の製造例2**

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (53モル%)、 $\text{MnO}$ (32モル%)、 $\text{MgO}$ (15モル%)を主成分とする酸化物100質量部にリン0.3質量部を添加し粉碎混合した後、水、分散剤、結着剤を加えてスラリー状にした。このスラリーをスプレードライヤー法により造粒し、酸素分圧を調整した電気炉で焼成し、 $\text{MnMg}$ フェライトを得た。焼成後、解碎および分級を行い、平均粒径30μmの球形状の磁性粒子2を得た。5~20μmの最大弦長を有する磁性粒子の短軸長さ/長軸長さの標準偏差は0.06であった。

**【0125】**

得られた磁性粒子2の $8 \times 10^4 \text{ A/m}$ (1KOe)の磁界下における磁化は、上記製造

10

20

30

40

50

例 1 と同じで、 $57 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  ( $57 \text{ emu/g}$ ) であった。

【 0 1 2 6 】

磁性粒子の製造例 3

磁性粒子の製造例 1 において、スプレードライヤー法による造粒条件を調整したものを焼成、解碎し、平均粒径が約  $70 \mu\text{m}$  の球形状の磁性粒子を作製した。これを振動ミルで粉碎して異形化させ、磁性粒子の平均粒径が  $35 \mu\text{m}$  になるように分級を行い、磁性粒子 3 を得た。 $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の最大弦長を有する磁性粒子の短軸長さ / 長軸長さの標準偏差は 0.14 であった。

【 0 1 2 7 】

得られた磁性粒子 3 の  $8 \times 10^4 \text{ A/m}$  ( $1 \text{ KOe}$ ) の磁界下における磁化は、 $57 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  ( $57 \text{ emu/g}$ ) であった。

【 0 1 2 8 】

現像剤の製造例 1

ポリエステル樹脂 100 質量部、含金属アゾ染料 2 質量部、低分子量ポリプロピレン 3.5 質量部、カーボンブラック 5 質量部を乾式混合した後に、150 に設定した 2 軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を空冷した後、気流式粉碎機により微粉碎し、更に風力分級し粒度分布を調整した。このトナー分級品 100 質量部に疎水化処理した酸化チタン及びシリカをそれぞれ 1 質量部外添して、平均粒径  $7 \mu\text{m}$  のトナーを作製した。

【 0 1 2 9 】

現像剤の現像キャリアは以下の方法で作製した。水媒体中にフェノール / ホルムアルデヒドモノマー（質量比 50 : 50）を混合分散した後、モノマー 100 質量部に対して、アルミナで表面処理したマグネタイト粒子をイソプロポキシトリイソステアロイルチターネートで疎水化処理した磁性粉 600 質量部、イソプロポキシトリイソステアロイルチターネートで疎水化処理した非磁性ヘマタイト粒子 400 質量部を均一に分散させた。これに、アンモニアを適宜添加しつつ、モノマーを重合させ、磁性粒子を内包した球状磁性樹脂キャリア芯材を得た。この球状磁性樹脂キャリア芯材 100 質量部に対して、アクリル樹脂 0.5 質量部をコートして現像用キャリア 1 を得た。このキャリアは、平均粒径  $40 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が  $4 \times 10^{13} \text{ cm}$  だった。

【 0 1 3 0 】

上述のトナーと現像用キャリア 1 を質量比 7 : 100 の比率で混合して現像剤 1 を得た。

【 0 1 3 1 】

現像剤の製造例 2

ポリエステル樹脂 100 質量部、ジ - ターシャリ - ブチルサリチル酸のクロム化合物 4 質量部、ジアリード系イエロー顔料 (C.I. ピグメントイエロー-17) 4 質量部を乾式で予備混合し、上記ブラックトナーの作製と同様に 2 軸混練押出機にて混練した。空冷後、気流式粉碎機により微粉碎し、風力分級により粒度分布を調整した。このトナー分級品 100 質量部に疎水化処理した酸化チタン及びシリカをそれぞれ 1 質量部外添して、平均粒径  $6.8 \mu\text{m}$  のトナーを作製した。

【 0 1 3 2 】

このトナーと上記現像用キャリア 1 を質量比 7 : 100 の比率で混合して現像剤 2 を得た。

【 0 1 3 3 】

像担持体の製造例

$30 \text{ mm}$ 、厚さ  $1.0 \text{ mm}$  のアルミニウムシリンダー上に機能層を積層し OPC 感光体を作製した。積層した層は、アルミニウムシリンダー側から順に第 1、2、3、4、および 5 層とする。

【 0 1 3 4 】

第 1 層は下引き層である。アルミニウムシリンダーの欠陥等をならし、またレーザ露光の反射によるモアレ発生を防止するために厚さ  $20 \mu\text{m}$  の導電層を設けた。

第 2 層は正電荷注入防止層である。アルミシリンダー側から注入された正電荷が感光体表

面に帯電された負電荷を打ち消すことを防止する目的で、 $6 \times 10^6$  cmに調整したアミラン樹脂とメトキシメチル化ナイロンから成る層を約1 μm形成した。

#### 【0135】

第3層は電荷発生層である。レーザ露光により正負の電荷対を発生させる為にジスアゾ系顔料を分散した厚さ約0.5 μmの層を形成した。

第4層は電荷輸送層である。ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散しp型半導体層を形成した。この層は、電荷発生層で発生した正電荷を感光体表面に輸送する機能を有し、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできない。

#### 【0136】

第5層は、電荷注入層である。電荷注入層は、光硬化性アクリル樹脂に酸化スズを分散した導電性を有する樹脂層である。酸化スズは、アンチモンをドーピングして導電化した平均粒径約0.03 μmの超微粒子であり、光硬化性アクリル樹脂100質量部に対して180質量部分散した。抵抗は、 $6 \times 10^{12}$  cmであった。電荷注入層には、表面滑り性向上の目的で、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子を20質量部、分散剤を1質量部分散した。

#### 【0137】

##### 実施例1 帯電用磁性粒子の製造例1

100質量部の磁性粒子3に対し、0.15質量部のTi系カップリング剤（イソプロポキシチタントリステアレート）を、コート釜の中でトルエン溶媒を用いて攪拌しながら120で湿式コートした。更にコート釜を220に昇温し90分間キュアすることにより第1コート層を形成した。次に室温付近まで空冷した後、0.10質量部のアミノシラン（N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン）をエタノール溶媒を用いて上記コート釜で80で湿式コートし、更に170で90分間キュアすることにより第2コート層を形成し、帯電用磁性粒子1を得た。帯電用磁性粒子1のコート前後の粒径、短軸長さ／長軸長さ、磁気特性の変化はなかった。

#### 【0138】

##### 実施例2～12及び参考例1～6

表1に示す各条件により磁性粒子の表面処理を行った以外は、実施例1と同様の方法により帯電用磁性粒子2～18を得た。なお、表1で用いた第1、第2コート層の処理剤の略称名に対応する物質名称を表2に示す。ここで、帯電用磁性粒子2～11のそれぞれが実施例2～11のそれぞれに対応し、帯電用磁性粒子18が実施例12に対応し、帯電用磁性粒子12～17のそれぞれが参考例1～6のそれぞれに対応する。

#### 【0139】

##### 【表1】

帶電用 磁性粒子	磁性粒子 短軸長さ／長軸 長さ標準偏差	第1コート層				第2コート層						
		処理剤	コート量 [質量部]	希釈溶媒	コート温度 [°C]	キュア温度 [°C]	処理剤	コート量 [質量部]	希釈溶媒	コート温度 [°C]	キュア温度 [°C]	
1	3	0. 1 4	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N2	0. 1	エタノール	70	170
2	1	0. 0 6	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N2	0. 1	エタノール	70	170
3	2	0. 0 6	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N2	0. 1	エタノール	70	150
4	1	0. 0 6	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N1	0. 1	エタノール	70	170
5	3	0. 1 4	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N1	0. 1	エタノール	70	150
6	2	0. 0 6	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	TN2	0. 1	メタノール	70	170
7	2	0. 0 6	S12	0. 1 5	トルエン	100	190	N2	0. 1	エタノール	70	170
8	3	0. 1 4	S8	0. 1 5	トルエン	100	190	N2	0. 1	エタノール	70	150
9	1	0. 0 6	T12	0. 1 5	トルエン	120	200	N2	0. 1	エタノール	70	170
10	2	0. 0 6	S18	0. 1 5	トルエン	100	190	N1	0. 1	エタノール	70	170
11	1	0. 0 6	S12	0. 1 5	トルエン	100	190	N3	0. 1	エタノール	70	150
12	1	0. 0 6	Ac	0. 1	トルエン	120	190	N2	0. 1	エタノール	70	170
13	1	0. 0 6	Ac	0. 1	トルエン	120	190	N-オイル	0. 1	トルエン	100	150
14	2	0. 0 6	H-オイル	0. 1 5	トルエン	120	220	N-オイル	0. 1	トルエン	100	150
15	1	0. 0 6	F-Ac	0. 1 5	トルエン	120	200	N1	0. 1	エタノール	70	170
16	1	0. 0 6	H-オイル	0. 1 5	トルエン	120	220	N1	0. 1	エタノール	70	170
17	2	0. 0 6	Si樹脂	0. 1 5	トルエン	100	200	TN2	0. 1	エタノール	70	170
18	1	0. 0 6	T18	0. 1 5	トルエン	120	220	N-オイル	0. 1	トルエン	100	150
19	2	0. 0 6	N2 (0. 1 0部)	とAc (0. 1 0部)	とを混合して同時コート。キュアは170°C。							
20	2	0. 0 6	N2 (0. 1 0部)	とT18 (0. 1 0部)	とを混合して同時コート。キュアは170°C。							
21	1	0. 0 6	ポリカーボネート樹脂 (0. 2 0部)	を100°Cでコートした後、120°Cでキュアした。								

【0140】

【表2】

N 1	3-アミノプロピルトリエトキシシラン
N 2	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
N 3	(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミン
T N 2	ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン
S 8	オクチルトリエトキシシラン
S 12	ドデシルトリエトキシシラン
S 18	オクタデシルトリメトキシシラン
T 12	イソプロピルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート
T 18	イソプロポキシチタントリステアレート
A c	アクリル樹脂
F-A c	フッ素アクリル樹脂
S i 樹脂	シリコーン樹脂
H-オイル	シリコーンオイル
N-オイル	アミノ変性シリコーンオイル

10

20

## 【0141】

参考例7

100質量部の磁性粒子2に対し、0.10質量部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランと0.10質量部のアクリル樹脂とを混合したものを、コート釜の中でトルエン溶媒を用いて攪拌しながら120で同時に湿式コートした。さらにコート釜を170に昇温し90分間キュアした。これにより、帯電用磁性粒子19を得た。

30

## 【0142】

参考例8

上記参考例7のアクリル樹脂をイソプロポキシチタントリステアレートに変更した以外は、参考例7と同様の方法により帯電用磁性粒子20を得た。

## 【0143】

画像形成装置としてレーザービームを用いたデジタル複写機(キヤノン製:GP55)を図2に示すように改造して使用した。GP55は、基本的に、コロナ帯電装置、1成分ジャンピング現像装置、コロナ転写装置、ブレード式のクリーニング装置、露光手段を備え、プロセススピード150mm/sの反転現像方式のデジタル複写機である。これをプロセススピード200mm/sに調整し更に以下の様に改造した。

40

## 【0144】

現像装置は、2成分磁気ブラシ現像器に改造し、現像兼クリーニングを可能にした。現像装置40は、現像スリープ41、現像スリープ41内に固定配置されたマグネットローラ42、現像剤45を攪拌させながら現像スリープ41上に搬送する攪拌スクリュー43、現像スリープ41上の現像剤45を薄層形成させるための規制ブレード44を有する。現像スリープ41は、少なくとも現像時に、像担持体20に対し最近接領域が約500μm

50

になるように配置され、現像剤 4 5 が像担持体に接触する状態で現像できるように設定されている。

**【0145】**

現像スリーブ 4 1 には電源 4 6 から直流電圧及び交流電圧が印加され、本実施例では、直流電圧として - 500 V、交流電圧として  $V_{pp} = 1500 V$ 、 $V_f = 2000 Hz$  を印加した。

**【0146】**

帯電装置 1 0 は、図 1 に示す磁気ブラシ方式の帯電装置である。固定マグネットを内包する非磁性の電極スリーブ 1 2 (外径 16 mm) は、像担持体 2 0 に対し対向回転する。本実施例では、像担持体の回転速度に対して 120 % の周速で対向回転させた。帯電バイアスは、DC - 700 V / AC 700 V pp (1 kHz) である。10

**【0147】**

像担持体 2 0 は、上記製造例により得られたものを用いた。

**【0148】**

クリーニング装置は(ブレードおよび容器)取り去り、クリーナレス方式(現像兼クリーニング方式)に改造した。また、転写装置 5 0 としては、接触式の転写ローラを取り付け、定電流制御した。

**【0149】**

実施例 1 3

実施例 1 で製造した帯電用磁性粒子 1 を担持した磁気ブラシ帯電装置 1 0 を上記画像形成装置に搭載し、以下に示す評価方法 1、2 により評価を行った。20

**【0150】**

(評価方法 1)

現像剤 1 を用いて、A4 サイズ紙の 10 % 文字原稿を横送りで 30000 枚連続コピーを実施して、次の評価を行った。実験環境は、(1)、(2) が常温低湿度環境下(23 / 5 %、以下「N/L 環境」と表記する)、(3)、(4) が高温高湿度環境下(30 / 80 %、以下「H/H 環境」と表記する)である。

**【0151】**

(1) 帯電不良により発生する画像カブリを反射濃度計で計測した。JISZ8722(0 度 - 45 度法)に基づいた反射濃度計(東京電色技術センター、TC-6MC)を用い画出し前後の差(%)を算出しカブリ濃度とした。評価レベルを表 3 に示す。画質としてカブリ 2 % 未満を実用上問題なしと判断した。30

**【0152】**

【表 3】

レベル	カブリ濃度%	画質内容
◎	0.5 未満	高画質
○	0.5 以上 1.0 未満	一部確認される程度の軽微な状態で良好な画質
△	1.0 以上 2.0 未満	確認されるが問題のない画質
×	2.0 以上	カブリが目立ち画質は低下

(2) 帯電性の均一性を細線再現性で確認した。評価レベルを表 4 に示す。

**【0153】**

【表 4】

10

20

30

40

レベル	画質内容
◎	高解像度
○	再現性良好
△	一部で再現性は低下したが、軽微であり問題なし
×	再現性に難あり（頻繁に発生）

10

(3) 帯電装置10の周り及び露光装置30付近のトナー飛散状態を目視観察すると共に、トナー飛散起因の画像乱れ（カブリ）を評価した。評価レベルを表5に示す。

【0154】

【表5】

レベル	画質内容
◎	トナー飛散なし
○	一部でトナー付着が認められるが、画像への影響なし
△	軽微な画像カブリ発生するが、問題なし
×	耐久と共に画像カブリ発生（カブリ濃度2%以上）

20

(4) 感光体傷の発生状態を目視評価および画質で評価した。評価レベルを表6に示す。

【0155】

【表6】

レベル	画質内容
◎	未発生
○	軽微な傷が発生するが、画質への影響なし
△	傷起因の画像発生するが、軽微であり問題なし
×	傷が多発し、画質は低下

30

### （評価方法2）

画像の色味変化の評価として、現像剤2を現像装置10に投入し、上述の画像形成装置を使用して30分間空回転を行った。その後、画像形成装置の現像バイアスの値を種々変化させて濃度の異なるベタ画像のコピーを行い、S p 6 8 S P E C T R O P H O T O M E T E R ( X - R i t e I n c ) を用いて  $L^*$  (明度)、 $a^*$  (色度(赤-緑))、および $b^*$  (色度(黄-青))についてそれぞれ色空間測定を行い、 $L^*$ が  $92.80 \pm 0.10$  の時の $b^*$ の値を $b_1$ とした。

40

【0156】

次に、帯電用磁性粒子を上記現像器に加えた。帯電用磁性粒子は、現像剤2が100部に対して17部の割合で加え、30分空回転させた後に同様な画出しを行った。画像に対し、色空間の測定を行い $L^*$ が  $92.80 \pm 0.10$  の時の $b^*$ の値を $b_2$ とし、 $b_1 - b_2$ の値をもって帯電用磁性粒子による色味の変化の指標とした。評価レベルを表7に示す。

【0157】

50

【表7】

レベル	b1 - b2	内容
◎	5以上	画質良好
○	5~10	色観変化小で画質への影響なし
△	10~20	色観変化が認められる
×	20以上	色観変化顕著

10

評価結果を表8に示す。その結果、帯電が厳しいN/L環境に於いて、画像カブリは0.5%未満であり、細線の再現性も良好であった。トリボ付与性が厳しいH/H環境においては、トナー飛散は防止され、像担持体の傷および画像乱れも未発生であった。また、像担持体の振動も抑えられ、騒音が防止された。

## 【0158】

更にイエロー現像剤を用いた色観変化の評価では、粉碎法により製造した磁性粒子であるにもかかわらず色観変化は防止され良質な色再現性も確認できた。以上より、トナー飛散が防止され、均一帯電、高画質が達成された。また、オゾンの発生は、従来の帯電装置より全体的に抑えられ、環境対策に優れた効果も得られた。

20

## 【0159】

帯電用磁性粒子1をトルエンおよびエタノールでソックスレイ抽出して濃縮乾燥したそれぞれの抽出成分をIR(赤外分光法)、H-NMRで化学分析した。その結果、IR分析では、窒素含有を示す3360cm<sup>-1</sup>、1590cm<sup>-1</sup>(それぞれNH<sub>2</sub>、NH)、および1631cm<sup>-1</sup>(アミド)のピークが得られた。さらに、1120cm<sup>-1</sup>にシラン系の存在を示すSi-O-Siに起因するピークが得られた。これら特徴的ピーカーは、第2コート層材料のアミノシラン(N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)を参照サンプルとして測定した場合と同等であった。

## 【0160】

また、1110~1249cm<sup>-1</sup>、1710cm<sup>-1</sup>、1735cm<sup>-1</sup>にカルボン酸エステル(カルボン酸)を示すピークが得られ、H-NMRからIRで検出された酸がイソプロピルエステルであることが分かった。これら特徴的なピーカーは、第1コート層材料のTi系カップリング剤(イソプロポキシチタントリステアレート)を参照サンプルとして測定した場合と同等であった。

30

## 【0161】

さらに、ESCAからカップリング剤の中心金属(Ti-OとSi-O)が検出されたことから、上記Ti系カップリング剤およびアミノシランが化学分析により確認された。

## 【0162】

次に、メタノール抽出を経時的に行い上記アミノシラン成分の溶出速度を調査(窒素成分をIR、TOF-SIMSで検出)したところ、同時コート法で製造した帯電用磁性粒子20との間で差が生じ、コート層の製造方法(2段階コートと同時コート)による違いも確認できた。

40

## 【0163】

実施例14

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子5に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。実施例14においても実施例13と同様に均一帯電、トナー飛散防止、画質の面で優れた結果が得られた。

## 【0164】

実施例15

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子8に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行

50

った。評価結果を表8に示す。実施例15において、画像に影響の出ない軽微な感光体傷が発生した以外は、実施例13と同様な良好な結果が得られた。

#### 【0165】

##### 実施例16～19

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子2、3、4および6に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。各実施例において、実施例13と同様な良好な結果が得られた。

#### 【0166】

##### 実施例20～23

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子7、9、10、11に変更した以外は、実施例13 10と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。各実施例において、画像に影響の出ない軽微な感光体傷が発生した以外は、実施例13と同様な良好な結果が得られた。

#### 【0167】

##### 参考例9、10

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子12および13に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。各参考例では、帯電用磁性粒子の第1コート剤としてカップリング剤に変えてアクリル系樹脂を用いたことにより、軽微なカブリやトナー飛散が発生したが、画質への影響は認められず、また色観変化も小さく抑えられており品質上十分な画質が得られた。

#### 【0168】

20

##### 参考例11

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子14に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例11では、帯電用磁性粒子の第1コート層のコート剤としてカップリング剤に変えてシリコーンオイルを用いたことにより、若干のカブリおよび感光体傷が確認された。

#### 【0169】

##### 参考例12

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子15に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例12では、帯電用磁性粒子の第1コート層のコート剤としてカップリング剤に変えてアクリル系樹脂を用いたことにより、軽微なカブリやトナー飛散が発生したが、画質への影響は認められず、また色観変化も小さく抑えられており品質上十分な画質が得られた。

30

#### 【0170】

##### 参考例13

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子16に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例13では、参考例11と比較して帯電用磁性粒子の第2コート層のコート剤としてN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランを用いることにより、カブリ防止およびトナー飛散防止の向上が認められた。

#### 【0171】

40

##### 参考例14

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子17に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例14では、帯電用磁性粒子の第1コート層のコート剤として、カップリング剤の代わりにシリコーン樹脂を用いることにより、カブリおよび細線再現性が低下したが、全体的には、色観変化の小さい画像が得られた。

#### 【0172】

##### 実施例24

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子18に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。実施例24においては、色観変化は抑えられ、カブリやトナー飛散も画質に影響のないレベルに抑えられており、品質上十分な画像が得られた。

50

**【0173】**参考例15

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子19に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例15では、若干の色観変化や画像カブリが発生した。

**【0174】**参考例16

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子20に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。参考例16では、像担持体の傷、色観変化の点において良好であり、また、カブリ、飛散は部分的に発生が認められた。

10

**【0175】**比較例1

帯電用磁性粒子1の代わりに磁性粒子1を用いた以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。比較例1では、トナー飛散、像担持体の削れが発生し、画質が低下した。

**【0176】**帯電用磁性粒子の比較製造例

100質量部の磁性粒子1に対し0.20質量部のポリカーボネート樹脂を、コート釜の中でトルエン溶媒を用いて攪拌しながら100で同時に湿式コートした。さらにコート釜を120に昇温し90分間キュアした。これにより、帯電用磁性粒子21を得た。

20

**【0177】**比較例2

帯電用磁性粒子1を帯電用磁性粒子21に変更した以外は、実施例13と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。その結果、トナー飛散が発生し細線再現性が低下した。

**【0178】**【表8】

	帯電用 磁性粒子	評価方法 1				評価方法 2 色観変化
		(1)カブリ	(2)細線	(3)飛散	(4)傷	
実施例13	1	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例15	8	◎	◎	◎	○	◎
実施例16	2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例17	3	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	4	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	6	◎	◎	◎	◎	◎
実施例20	7	◎	◎	◎	○	◎
実施例21	9	◎	◎	◎	○	◎
実施例22	10	◎	◎	◎	○	◎
実施例23	11	◎	◎	◎	○	◎
参考例9	12	○	○	◎	◎	◎
参考例10	13	○	○	○	○	○
参考例11	14	△	○	○	△	○
参考例12	15	○	○	○	○	○
参考例13	16	○	○	◎	○	○
参考例14	17	△	△	○	○	○
実施例24	18	○	○	○	○	◎
参考例15	19	△	△	△	△	△
参考例16	20	△	△	△	○	○
比較例 1	磁性粒子1	△	△	×	×	×
比較例 2	21	△	×	×	△	△

10

20

30

## 【0179】

## 【発明の効果】

本発明によれば、トナー飛散、感光体傷の発生が防止され、帯電性、耐久性に優れた帯電用磁性粒子を提供することができる。また、本発明の帯電用磁性粒子を持った帯電装置を画像形成装置に搭載することにより、良好な帯電性、耐久性に加えトナーの色観変化が防止され高画質を達成することができる。

## 【0180】

さらに、本発明によれば、現像兼クリーニング方式を用いた画像形成装置においても優れた画像特性を付与することができるため、帯電工程に於いて、オゾンの発生が抑えられ環境対策に優れた帯電装置および画像形成装置を提供することができる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の帯電用磁性粒子を用いた磁気ブラシ帯電装置の概略断面図

【図2】 図1の帯電装置を用いた画像形成装置の概略図

## 【符号の説明】

10 帯電装置

11 マグネットロール

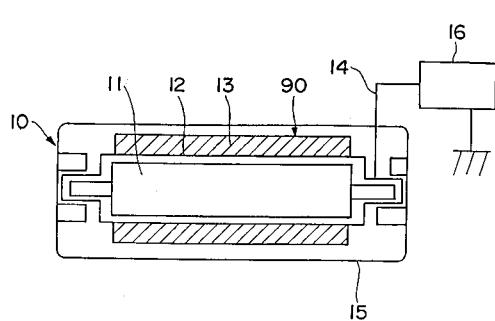
12 電極スリーブ

13 磁性粒子

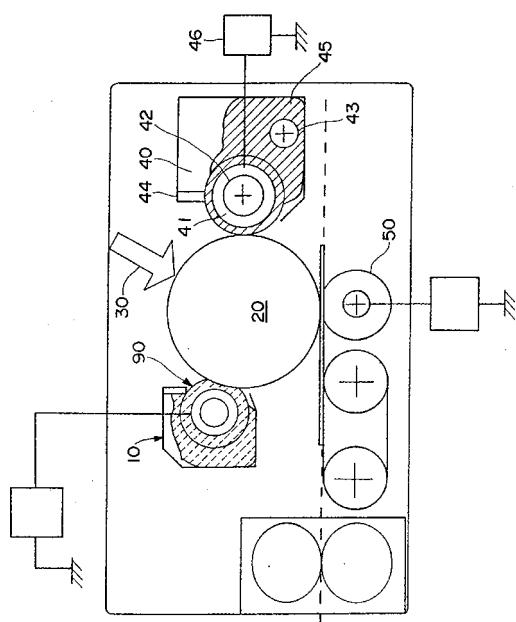
50

- 1 4 接点
- 1 5 框体
- 2 0 像担持体
- 3 0 露光装置
- 4 0 現像装置
- 5 0 転写装置
- 9 0 帯電部材

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 荒平 文弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 小林 紀史

(56)参考文献 特開昭64-035562(JP,A)  
特開平11-015207(JP,A)  
特開平11-024322(JP,A)  
特開平11-065235(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G13/02  
G03G13/14 - 13/16  
G03G15/02 - 15/02 103  
G03G15/14 - 15/16 103  
G03G 9/00 - 9/18