

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4181700号  
(P4181700)

(45) 発行日 平成20年11月19日 (2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月5日 (2008.9.5)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006.01)

G O 3 G 15/08 5 O 1 D

G O 3 G 9/113 (2006.01)

G O 3 G 15/08 5 O 4 C

G O 3 G 9/10 3 5 1

請求項の数 16 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願平11-218642	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成11年8月2日 (1999.8.2)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2001-42631 (P2001-42631A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成13年2月16日 (2001.2.16)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成18年7月26日 (2006.7.26)		弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	後関 康秀
			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	大竹 智
			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	藤島 健司
			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】 摩擦帯電付与部材及びそれを用いた現像装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子写真装置に用いられる摩擦帯電付与部材において、該摩擦帯電付与部材の少なくともトナーと接触する表面は、 1 結着樹脂、 2 鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物、及び 3 含窒素複素環化合物を少なくとも有する樹脂組成物によって形成されている樹脂被覆層を有することを特徴とする摩擦帯電付与部材。

【請求項 2】

樹脂被覆層の結着樹脂の一部又は全てが、その分子構造中に、少なくとも -NH<sub>2</sub>基、=NH基、-NH-結合のいずれかを有することを特徴とする請求項1に記載の摩擦帯電付与部材。

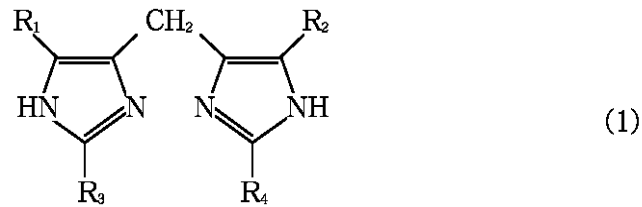
【請求項 3】

樹脂被覆層中の含窒素複素環化合物が、イミダゾール化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の摩擦帯電付与部材。

【請求項 4】

該イミダゾール化合物は、下記式(1)又は(2)

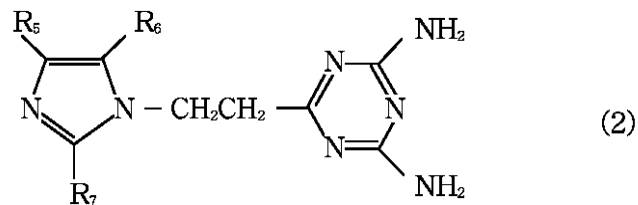
## 【化 1】



〔式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は同一であっても異なっても良い。 $R_3$ 及び $R_4$ は炭素数が3～30の直鎖状のアルキル基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一であっても良い。〕

10

## 【化 2】



〔式中、 $R_5$ 及び $R_6$ は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 $R_5$ 及び $R_6$ は同一であっても良い。 $R_7$ は、炭素数が3～30の直鎖状のアルキル基を表す。〕

20

で示される化合物であることを特徴とする請求項3に記載の摩擦帯電付与部材。

## 【請求項 5】

樹脂被覆層が更に導電性微粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の摩擦帯電付与部材。

## 【請求項 6】

摩擦帯電付与部材が現像剤担持体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の摩擦帯電付与部材。

## 【請求項 7】

摩擦帯電付与部材が現像剤層厚規制部材であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の摩擦帯電付与部材。

30

## 【請求項 8】

摩擦帯電付与部材がキャリア粒子であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の摩擦帯電付与部材。

## 【請求項 9】

現像容器と、現像容器内に保持されたトナーを有する現像剤を担持して潜像保持体と対向する現像部へと該現像剤を搬送する現像剤担持体を有し、潜像保持体上の潜像を該現像剤担持体により担持搬送された現像剤の摩擦帯電付与部材との摩擦により帯電されているトナーにより現像し可視像化する現像装置において、

40

該摩擦帯電付与部材の少なくともトナーと接触する表面は、(1)結着樹脂、(2)鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物、及び(3)含窒素複素環化合物を少なくとも有する樹脂組成物によって形成された樹脂被覆層を有することを特徴とする現像装置。

## 【請求項 10】

樹脂被覆層の結着樹脂の一部又は全てが、その分子構造中に、少なくとも $-NH_2$ 基、 $=NH$ 基、 $-NH-$ 結合のいずれかを有することを特徴とする請求項9に記載の現像装置。

## 【請求項 11】

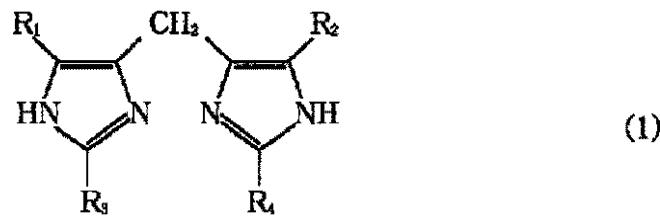
樹脂被覆層中の含窒素複素環化合物が、イミダゾール化合物であることを特徴とする請求項9又は10に記載の現像装置。

50

## 【請求項 1 2】

該イミダゾール化合物は、下記式 ( 1 ) 又は ( 2 )

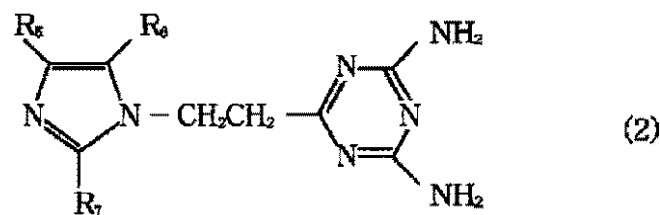
## 【化 3】



10

〔式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一であっても異なっても良い。 $R_5$ 及び $R_6$ は炭素数が3～30の直鎖状のアルキル基を表し、 $R_7$ 及び $R_8$ は同一であっても良い。〕

## 【化 4】



20

〔式中、 $R_5$ 及び $R_6$ は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 $R_7$ 及び $R_8$ は同一であっても良い。 $R_9$ は、炭素数が3～30の直鎖状のアルキル基を表す。〕

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の現像装置。

## 【請求項 1 3】

樹脂被覆層が更に導電性微粒子を含有することを特徴とする請求項 9 乃至 1 2 のいずれかに記載の現像装置。

## 【請求項 1 4】

摩擦帯電付与部材が現像剤担持体であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかに記載の現像装置。

30

## 【請求項 1 5】

摩擦帯電付与部材が現像剤層厚規制部材であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかに記載の現像装置。

## 【請求項 1 6】

摩擦帯電付与部材がキャリア粒子であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかに記載の現像装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

40

本発明は、電子写真装置に用いられる現像剤（トナー）に対し、摩擦帯電電荷を付与するための摩擦帯電付与部材及びそれを用いた現像装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電潜像担持体（感光体）上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤（トナー）で現像を行なって可視像化し、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

## 【0003】

50

電子写真法における現像方式は、主として一成分系現像方式と二成分系現像方式に分けられる。

【0004】

二成分系現像方法は、トナーとキャリアを攪拌することにより、おのをおのを摩擦帯電させ、この帯電したトナーを用いて静電潜像を可視像化する。この方法に属するものには、トナーを搬送するキャリアの種類により、鉄粉などの磁性を有する材料を用いる磁気ブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファーを用いるファースブラシ法などと称されている。

【0005】

また、一成分系現像方法に属するものには、トナー粒子を噴霧状態にして用いるパウダークラウド法、トナー粒子を直接的に静電潜像面に接触させて現像する接触現像法、トナー粒子を静電潜像面に直接接触させず、トナー粒子を静電潜像と現像剤担持体間の電界の作用により潜像面に向けて飛翔させるジャンピング現像法、磁性の導電性トナーを静電潜像面に接触させて現像するマグネドライ法等がある。

【0006】

これらの現像方法に適用するトナーとしては、従来より、天然あるいは合成樹脂中に着色剤を分散させた微粉体を使用されている。例えば、スチレン・アクリル樹脂やポリエステル樹脂などの結着樹脂中に各種顔料、染料、カーボンブラック、酸化鉄などの着色粒子を分散させたものを、平均粒径が4～15 μm程度に微粒子化させたものがトナーとして用いられる。

【0007】

いずれのトナーも、現像される静電潜像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。トナーに電荷を保持させる方法としては、トナーの結着樹脂の摩擦帯電性を利用する方法、トナーに添加する各種粒子に摩擦帯電特性を持たせる方法が一般的であり、特に荷電制御剤と称される特定物質をトナー中に添加することが一般的である。

【0008】

これらのトナーは、通常、現像装置に用いられる各種部材と接触することにより摩擦電荷を生ずる。主な部材としては、二成分系現像剤においてはキャリアであり、一成分系現像剤においては、現像スリーブや、現像剤層厚規制ブレード等であり、他にもそれぞれ、現像剤供給部材、攪拌部材、搬送スクリュウなども、摩擦帯電に関係し得る。

【0009】

一般的に現像プロセスにおいて、トナーに適正な電荷を持たせようとする場合、まず第一は、トナーが十分な摩擦帯電可能な材料から構成されている、すなわち、先に述べたように、結着樹脂、添加剤や、荷電制御剤として適切な物質から選択されるということが挙げられる。しかしながら、例えば、トナー成分の大半を占める結着樹脂は、現像のみではなく、定着工程において重要な役割を担わせられるため、現像（摩擦帯電）ばかりを重視した材料を選択しうるわけではない。近年、省エネルギー等の観点から、より低温又は低ワットageで定着させる技術が要求されているが、トナーで言えば、一般的に定着性の良い結着樹脂は、帯電性に劣ることが通例である。低エネルギーでトナーを定着させるためのトナー材料の選定方法の例として、結着樹脂のT<sub>g</sub>（ガラス転移点）や樹脂の分子量分布において低分子量成分を増やすという方法があるが、このような結着樹脂は帯電性に劣ることが多い。またトナーには、定着工程における耐オフセット性の向上のため、あるいは樹脂の可塑効果を強めて定着性を向上させる等の目的で、いわゆるワックス類を添加するケースが多いが、これらのワックス成分も現像性に対しては悪い方向の特性を与えやすい。

【0010】

他方、荷電制御剤をトナーに添加し、トナーの摩擦帯電性を向上させる方法が用いられるわけであるが、ここにおいても種々の問題がある。例えば、荷電制御剤自身はトナー粒子の表層に存在することでその性能を発揮しやすいわけであるが、一般的にトナー原材料を分散混練後これらを微粒子化した場合、添加量に対する表面の存在割合が低いのは当然であり、十分な電荷を保持させるためには多めの添加量が必要となるが、多量に添加するこ

10

20

30

40

50

とは、他の弊害を引き起こす可能性が高い。例えば、顔料／染料系の荷電制御剤は、トナー微粒化時に遊離したり、またトナーに含まれるがトナー表面に露出した荷電制御剤により、ドラム、ブレード、現像スリーブ、その他部材を汚染しやすい。また、樹脂系の荷電制御剤においては、定着性の阻害や耐オフセット性の悪化をもたらしやすいことが知られている。

【 0 0 1 1 】

また、トナーにおいては、荷電制御剤の添加とか、トナーの体積抵抗値が高すぎることで等による、いわゆるチャージアップ現象が発生し、画像濃度の低下や画像ムラを引き起こしやすいことも知られており、電荷のコントロールの難しさがある。

【 0 0 1 2 】

トナーに適正な電荷を持たせる方法の第二として、摩擦帯電付与部材に適切な材料を使用することにより、トナー帯電電荷のバランスをとる方法が数多く提案されている。

【 0 0 1 3 】

一般的に、二成分系現像剤に用いられる摩擦帯電付与部材であるキャリアにおいては、古くは鉄粉が用いられてきたが、近年、トナーの帯電量を調整するために、磁性物質としての鉄粉やフェライト等を用いたキャリア用芯材に対し、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂等からなるコート材を表面に塗布し用いられることが多い。

【 0 0 1 4 】

また、現像剤層厚規制部材（規制ブレード）は、現像装置において、トナーがスリーブ・ブレード間を通過する際にブレードに接触することから、トナーの摩擦帯電に影響を与えることは知られており、一成分磁性現像剤に比較して一成分非磁性現像剤の場合に、影響力が高い。ブレードとしては、金属やゴム等の材料が用いられるが、現像剤担持体に弾性的に接触させる場合にはウレタンゴム等のゴムブレードを用いることが多い。この場合、例えば、トナーに負帯電性のものを用いる際にはナイロン系のエラストマーをトナーと接触する表層に用いたり、トナーが正帯電性のものに関しては、シリコン系のエラストマーを使うなどして、トナーに電荷を持たせやすくする技術が知られており、上記摩擦帯電材料を金属やゴム上に樹脂コートするなどして使用する方法も公知である。

【 0 0 1 5 】

また、現像スリーブは、その表面に現像剤を担持搬送してトナーとの接触機会を多く持つことから、いずれの場合においても、トナーの電荷に対する影響力は強い。

【 0 0 1 6 】

非接触の現像装置に用いられる現像スリーブは、従来より、例えば金属、その合金またはその化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、ブラスト、ヤスリがけ等で所定の表面粗さになるように処理したものが用いられる。しかしこの場合、規制部材によって現像剤担持体表面に形成される現像剤層中の現像剤担持体表面近傍に存在する現像剤は非常に高い電荷を有することとなり、担持体表面に強烈に引きつけられてしまい、これにより未帯電トナーと担持体との摩擦機会が持てなくなるため、現像剤に好適な帯電が与えられなくなる、いわゆるチャージアップ現象を引き起こす。このような状況では、良好な現像および転写は行われず、画像濃度が低く、画像ムラ、文字飛び散りの多い画像になってしまう。このような過剰な電荷を有する現像剤の発生や、現像剤の強固な付着を防止するため、摩擦帯電可能な樹脂中にカーボンブラック、グラファイトの如き導電性物質や固体潤滑剤を分散させた皮膜を上記現像剤担持体基体上に形成する方法が、特開平 1 - 2 7 7 2 6 5 号公報等の開示されている。しかしながら近年、電子写真画像の高精細化が要求され、プリンター装置の解像度も 6 0 0、8 0 0、1 2 0 0 d p i が主流となっており、それに伴い、トナーの電荷（トリボ）も高めで且つ安定化させる技術が求められている。上記の開示された方法では、トナーのチャージアップを防止し、トリボを安定化させることは可能となったが、トリボを高めに安定化させることはできにくい。

【 0 0 1 7 】

また、現像剤担持体を潜像担持体に直接接触させ現像を行う、いわゆる接触現像方法においては、一般的にはステンレス等の金属の主軸に、ウレタンゴム、E P D M ゴム、シリコ

10

20

30

40

50

ーンゴム等の弾性体を円筒上に成形したものや、アルミニウムやステンレスの円筒部材の表面にエラストマーの層を形成したものが用いられる。これらの場合、いわゆるゴム中には、可塑剤、加硫剤、離型剤、低分子量成分等の不純物が含まれており、これが潜像担持体や現像剤層形成部材と接触した際に、ブリードしてこれらの部材および画像に悪影響を及ぼすことから、ゴム層の表面に、バリアー層、保護層などの層を設け上記悪影響を防止する。さらには、最表面に、離型性の良い材料やトナーに摩擦電荷を与えやすい樹脂で表面層を形成することも知られている。

【 0 0 1 8 】

さらにこれらの摩擦帯電付与部材の表面層によるトナーへの電荷付与を大きくするために、結着樹脂に摩擦帯電付与性の強い、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、含窒素アクリル樹脂等を用いたり、結着樹脂中にさらに荷電制御剤や帯電性粒子を含有させる技術が数多く開示されている。さらに、特開平 0 2 - 1 0 8 0 8 3 号公報には、正帯電性制御剤と負帯電性制御剤とを含有する樹脂表面を有する層厚規制部材、トナー搬送部材を有する現像装置について開示されている。

【 0 0 1 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、このような摩擦帯電材料を使いこなすことは、難しい点が多く存在する。例えば、トナーと帯電部材に用いる材料における摩擦帯電量は、その材料に何を用いるかでほぼ決まってしまう、より好ましい帯電レベルにコントロールすることは難しく、レベルが高すぎたり、低すぎたりすることがほとんどである。さらに、上記正負二種類の制御剤を混合して用いる系に関しても、例えば、表面層を形成する際には、その組み合わせにより、片方の物質がより表面に出てきやすいので、思ったように帯電をコントロールすることができにくい。また、両方を露出させたとしても、どちらかの帯電付与性が勝ってしまい、トナーがどちらか勝った方の極性に偏って帯電してしまい中程度のレベルに安定して帯電させることは難しいことがわかっている。

【 0 0 2 0 】

従って、トナーの帯電性能に合わせて、摩擦帯電部材を用いて現像プロセス上、適度なレベルに合わせられる技術が求められている。さらには、削れや汚染が少なく、耐久性が良好で長期にわたる画出しにおいても帯電レベルが安定し、画像性能を安定させることのできる摩擦帯電付与部材が求められている。

【 0 0 2 1 】

従って、本発明の目的は、トナーの帯電特性に合わせて、摩擦帯電付与部材側からトナー帯電量を好ましいレベルにコントロール可能な方法および摩擦帯電付与部材を提供するものである。

【 0 0 2 2 】

更に本発明の目的は、削れや汚染が少なく、耐久性が良好で長期にわたる画出しにおいても帯電レベルが安定し、画像性能を安定させることのできる摩擦帯電付与部材を提供するものである。

【 0 0 2 3 】

更に本発明の目的は、キャリアを用いた二成分現像装置において、トナーに安定且つ好適な摩擦帯電電荷を与え、トナーのチャージアップによる画像濃度低下や帯電量不足によるカブリや画像ムラを発生しないキャリアおよび現像装置を提供するものである。

【 0 0 2 4 】

更に本発明の目的は、長期の耐久においても削れや汚染が少なく、トナーに適度な摩擦帯電量を付与可能な現像剤層厚規制部材を提供するものである。

【 0 0 2 5 】

更に本発明の目的は、長期の耐久においても削れや汚染が少なく、トナーに適度な摩擦帯電量を付与可能な現像剤担持体（スリーブ）を提供するものである。

【 0 0 2 6 】

更に本発明の目的は、長期の耐久においても高精細高濃度で、且つ、カブリやスジ、ムラ

10

20

30

40

50

等の発生しない現像装置を提供するものである。

【0027】

【課題を解決するための手段及び作用】

上記目的を達成するための本発明とは、電子写真装置に用いられる摩擦帯電付与部材において、該摩擦帯電付与部材の少なくともトナーと接触する表面は、1 結着樹脂、2 鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物、及び 3 含窒素複素環化合物を少なくとも有する樹脂組成物によって形成されている樹脂被覆層を有することを特徴とする摩擦帯電付与部材である。

【0028】

本発明においては、樹脂被覆層の結着樹脂の一部又は全てが、その分子構造中に、少なくとも -NH<sub>2</sub>基、=NH基、-NH- 結合のいずれかを有することが良く、樹脂被覆層中の含窒素複素環化合物は、イミダゾール化合物であることが良い。

【0029】

また、樹脂被覆層中に更に導電性微粒子を含有していることも良い。

【0030】

そして、本発明の摩擦帯電付与部材が現像スリーブ、現像剤層厚規制部材、あるいはキャリアであることが最も好ましい。

【0031】

また、上記目的は、現像容器と、現像容器内に保持された現像剤を担持して潜像保持体と対向する現像部へと該現像剤を搬送する現像剤担持体を有し、潜像保持体上の潜像を該現像剤担持体により担持搬送された現像剤により現像し可視像化する現像装置において、上記の摩擦帯電付与部材の少なくともいずれかひとつを有する現像装置により達成される。

【0032】

本発明者らは、本発明に先駆け、従来トナーの正帯電性制御剤として知られている第4級アンモニウム塩化合物、すなわち、それ自体が鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物を用い、結着樹脂として、特に、結着樹脂の一部又は全てが、その分子構造中に、少なくとも -NH<sub>2</sub>基、=NH基、-NH- 結合のいずれかを有するものを用いて摩擦帯電部材の被覆層を形成すると、第4級アンモニウム塩化合物が結着樹脂中に取り込まれ、樹脂（樹脂層）自身が強いネガ帯電性を示し、正帯電性トナーに対して良好な帯電付与性を示すことを見出し、これを摩擦帯電付与部材として現像装置に用いることで非常に良好な画像が得られる旨の提案を行っている。この方法の、例えば、トナーに正帯電性を付与するためにシリカ、フッ素樹脂粉末、負荷電制御剤を添加する系と比較して優れた点は、結着樹脂の溶媒中に第4級アンモニウム塩化合物が溶け込んで樹脂中に均一に存在させることができるため、樹脂層を形成した場合、樹脂層全体が均一な負帯電性材料となり、シリカ添加系のようにマトリックス的に分散しているものに比較して良好な帯電付与性を示すことと、さらには粉末添加系ではないので、機械的強度すなわち耐久性が良好である。

【0033】

また、負帯電性トナーの摩擦電荷を向上させるための摩擦帯電付与部材に添加する正帯電性荷電制御剤として含窒素複素環化合物が知られており、イミダゾール化合物の提案もなされている。含窒素複素環化合物、特にイミダゾール化合物を樹脂層中に分散させ摩擦帯電付与部材として用いると、負帯電性トナーの負電荷が向上することは確認されている。

【0034】

しかしながら、本発明者らが種々検討した結果、これらの物質を添加していった場合、前述のように、さらに実施例で後述するように、ある添加量に達するとトナーの電荷量が上がらない、逆に言えば、ある添加量に達するまでは効果が得られないという現象が見られた。

【0035】

これらの点に鑑み、種々検討を続けた結果、前記従来トナーの正帯電性制御剤として知ら

10

20

30

40

50

れている第4アンモニウム塩化合物、すなわち、それ自体が鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物を用い、結着樹脂として、特に、結着樹脂の一部又は全てが、その分子構造中に、少なくとも -NH<sub>2</sub>基、=NH基、-NH-結合のいずれかを有するものをベースとし、これに含窒素複素環化合物を用いて摩擦帯電付与部材の被覆層を形成することにより、トナーの摩擦帯電量を好適なレベルに帯電可能であること、すなわち、第4アンモニウム塩化合物と含窒素複素環化合物の添加量と量比を変えていくことにより、帯電量がリニアに変化しトナーに対して好適な摩擦帯電レベルが設定可能であるということを見出し、本発明に至った。さらに比較サンプルとして、正帯電性の含窒素複素環化合物と負帯電性の制御剤であるジ・ターシャリーブチルサリチル酸のCr錯体の両方の添加量比を変えて添加した樹脂被覆層を形成し試みたところ、上記のような直線性は得られず、どちらか一方の帯電性の勝った方に摩擦帯電性が傾いてしまうことがわかった。

10

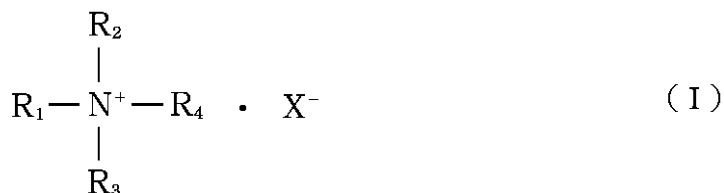
【0036】

【発明の実施の形態】

本発明に好適に使用される、前記した機能を有する第4級アンモニウム塩化合物としては、鉄粉に対して正帯電性を有するものが用いられる。例えば、下記一般式(I)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化5】



20

(式中のR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、各々、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、アルアルキル基を表し、各々同一でもあるいは異なっているもよい。X<sup>-</sup>は酸の陰イオンを表す。)

【0038】

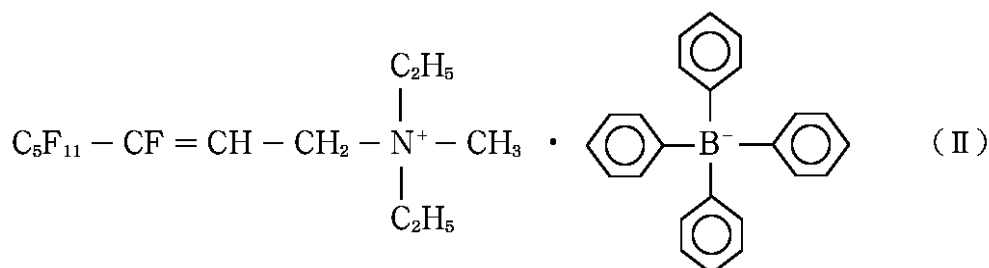
これに対し、例えば下記式(II)で表されるような、それ自身が鉄粉に対して負帯電性を有する含フッ素4級アンモニウム塩化合物についても検討を行ったが、該化合物の添加によっては本発明の所期の目的が達成されないことがわかった。即ち、下記式(II)で表される化合物は、電子吸引性の強いフッ素樹脂原子が構造中にあるので、それ自身が鉄粉に対して負帯電性を有するが、本発明の場合と同様に、該化合物を樹脂中に分散させた樹脂組成物を被覆樹脂とし、これを加熱乾燥させてキャリア芯材に被覆層を形成しても、それ自身が鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物を含有させた樹脂を被覆樹脂に用いる本発明の場合ほどには、正帯電性の現像剤に対する高い摩擦帯電付与性は得られなかった。

30

【0039】

【化6】

40



【0040】

本発明に好適に用いられる、それ自身が鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム

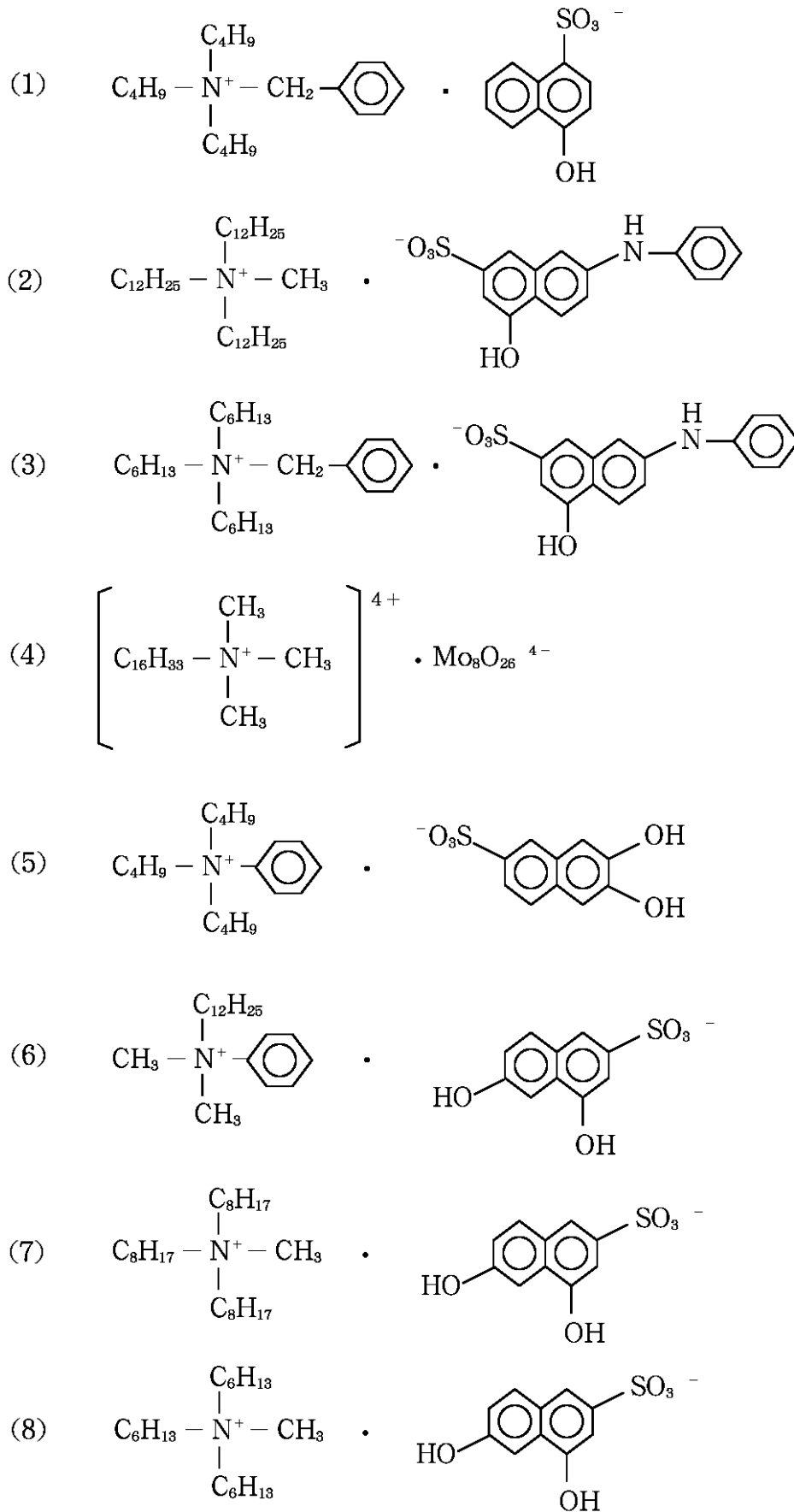
50



塩化合物としては、具体的には、以下のようなものが挙げられるが、勿論、本発明は、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

【 化 7 】



## 【 0 0 4 2 】

上記に示したような本発明で使用する第4級アンモニウム塩化合物の添加量は、被覆樹脂  
100重量部に対して1～100重量部とすることが好ましい。1重量部未満では添加に

10

20

30

40

50

よる帯電付与性の向上が見られず、100重量部を超えると樹脂中への分散不良となり被膜強度の低下を招きやすい。

【0043】

本発明の被覆層に用いられる樹脂として特に限定はされないが、樹脂の一部又は全部がその分子構造中に少なくとも  $-NH_2$  基、 $=NH$  基、もしくは  $-NH-$  結合のいずれかの構造を有していることが好ましい。このような樹脂を用いて被覆層を形成することで、本発明の効果が容易に発揮可能である。本発明において、摩擦帯電付与部材の樹脂層として上記のような構造のものを用いると、自身が負帯電付与性へと変化することについての明確な理由は定かではないが、本発明で用いる、それ自身が鉄粉に対して正帯電性である第4級アンモニウム塩化合物及び、 $-NH_2$  基、 $=NH$  基、もしくは  $-NH-$  結合の少なくとも一つの構造を有している樹脂を用いて樹脂被覆層を形成することにより樹脂の構造中に第4級アンモニウム塩が取り込まれる。その際、正極性を有する第4級アルコール塩の元の構造が失われ、これらを取り込んだ樹脂の帯電性が均一且つ十分な負帯電性を有するようになるためではないかと考えられる。

【0044】

1  $-NH_2$  基を有する物質としては、 $R-NH_2$  で表される第1アミンもしくはそれらを有するポリアミン、 $RCO-NH_2$  で表される第1アミドもしくはそれらを有するポリアミド等、2  $=NH$  基を有する物質としては、 $R=NH$  で表される第2アミンもしくはそれらを有するポリアミン、 $(RCO)_2=NH$  で表される第2アミドもしくはそれらを有するポリアミド等、3  $-NH-$  結合を有する物質としては、前述したポリアミン、ポリアミド等の他、 $-NHCOO-$  結合を有するポリウレタン等が挙げられ、以上の物質を1種又は2種以上、あるいは共重合体として含有し、工業的に合成された樹脂が好適に用いられる。それらのうち汎用性等の面から、アンモニアを触媒としたフェノール樹脂、ポリアミド樹脂及びウレタン樹脂等が好ましい。

【0045】

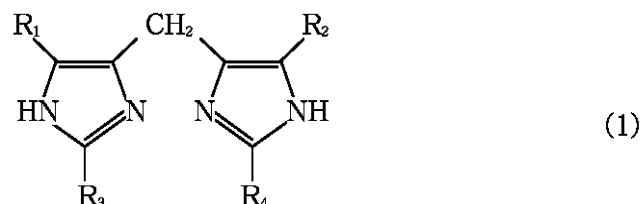
本発明に使用される含窒素複素環化合物としては、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、ピラゾリン、ピラゾール、ピラゾロン、オキサゾリン、オキサゾール、オキサゾロン、チアゾリン、チアゾール、チアゾロン、セレナゾリン、セレナゾール、セレナゾロン、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾセレナゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、オキサジン、チアジン、テトラジン、ポリアザイン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、イソインドール、インダゾール、カルバゾール、キノリン、ピリジン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キナキサリン、フタラジン、プリン、ピロール、トリアゾール、フェナジン等の含窒素複素環基を有する化合物が挙げられる。本発明においては、特にイミダゾール化合物が、本発明に用いられる現像剤担持体とトナーとの相互作用による効果を促進するため、好ましい。

【0046】

特に、イミダゾール化合物の中でも、下記一般式(1)または(2)

【0047】

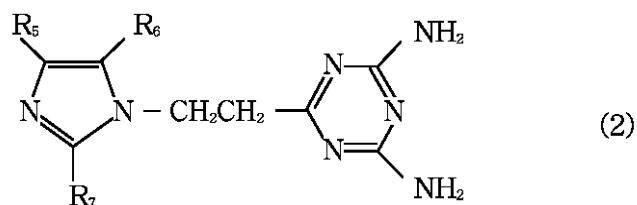
【化8】



〔式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリアル基を表し、 $R_1$  及び  $R_2$  は同一であっても異なっても良い。 $R_3$  及び  $R_4$  は炭素数が3～30の直鎖状のアルキル基を表し、 $R_3$  及び  $R_4$  は同一であっても良い。〕

【 0 0 4 8 】

【 化 9 】



〔 式中、 $R_5$  及び  $R_6$  は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 $R_5$  及び  $R_6$  は同一であっても良い。 $R_7$  は、炭素数が 3 ~ 30 の直鎖状のアルキル基を表す。〕

で示されるイミダゾール化合物が該トナーの迅速且つ均一な帯電性及び被覆層の強度の点でより好ましい。

【 0 0 4 9 】

その理由は、前記の一般式 ( 1 ) 又は ( 2 ) で示す構造のイミダゾール化合物は、置換基として炭素数 3 ~ 30 の直鎖状アルキル基を有することで、被覆層の樹脂に対する分散性が良好であり、且つ、本発明に使用する特別な表面での分散状態からなるトナーとの摩擦帯電特性が良好であるためと考えられる。

【 0 0 5 0 】

また、前記の含窒素複素環化合物を構成する含窒素複素環基は、単環であっても他の基と縮環していても良く、また置換されていても良い。

【 0 0 5 1 】

この含窒素複素環基が置換されている場合に、置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールチオ基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基等を用いることができる。上記の置換基は更に置換基を有していても良い。その置換基の例としては、含窒素複素環の置換基で挙げた置換基を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

上記の含窒素複素環化合物は、個数平均粒径が好ましくは  $20 \mu m$  以下、より好ましくは  $0.1 \sim 15 \mu m$  のものを使用するのが良い。含窒素複素環化合物の個数平均粒径が  $20 \mu m$  を超える場合には、該樹脂被覆層中への含窒素複素環化合物の分散性不良により帯電性能の向上効果が十分に得られ難く好ましくない。

【 0 0 5 3 】

被覆層の結着樹脂材料としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂及びポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂、または光硬化性樹脂等を使用することができる。中でも、シリコーン樹脂及びフッ素樹脂等の離型性のあるもの、あるいはポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂及びアクリル樹脂等の機械的に優れたものがより好ましい。

【 0 0 5 4 】

ただし、本発明の目的を容易に達成するためには、前述の如く、 $-NH_2$  基、 $=NH$  基、もしくは  $-NH-$  結合の少なくとも一つの構造を有している結着樹脂を用いることが好ま

10

20

30

40

50

しい。また、上記一般的な結着樹脂と混合して用いることも可能である。

【0055】

本発明の摩擦帯電付与材は該被覆層の体積抵抗を調整する為、結着樹脂中に他の導電性微粒子を分散含有させても良い。このような導電性微粒子としては、個数平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。樹脂表面に形成される凹凸を避けるためには、 $1\mu\text{m}$ 以下のものを用いる。

【0056】

本発明で使用される導電性微粒子の構成としては、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、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；酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリ、酸化アンチモン及び酸化インジウム等の金属酸化物等；アルミニウム、銅、銀、ニッケル等の金属、グラファイト、金属繊維、炭素繊維等の無機系充填剤等が挙げられる。

【0057】

上述した被覆層中の導電性微粒子の添加量としては、結着樹脂100重量部に対して100重量部以下の範囲が好ましい結果を与える。添加量が100重量部を超えると被膜強度の低下が起こり易く、また多量の非常電性粒子の添加は、トナーの帯電量の低下が生じる。

【0058】

また、本発明の摩擦帯電付与材の樹脂被覆層の構成としては、潤滑性物質を被覆樹脂層中に分散させることで、より本発明の効果が促進されるので好ましい。潤滑性物質としては、例えばグラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、雲母、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等が挙げられ、特にグラファイトが被覆層の導電性を損なわないので好ましく用いられる。これらの潤滑性物質は、個数平均粒径が好ましくは $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.3\sim 15\mu\text{m}$ のものを使用するのがよい。

【0059】

上記潤滑性物質の添加量としては、結着樹脂100重量部に対して10～120重量部の範囲で特に好ましい結果を与える。添加量が120重量部を超える場合は被膜強度の低下が生じ易く、また非常電性の添加物を多量に添加することは、トナーの帯電量の低下が発生する。逆に10重量部未満では摩擦帯電付与部材へのトナー付着防止に対する添加効果を得ることができにくい。

【0060】

次に本発明に用いられる現像剤担持体の構成について説明を加える。現像剤担持体は基体と、それを取り巻いて被覆する樹脂層とからなる。基体としては、円筒状部材、円柱状部材、ベルト状部材等があるが、ドラムに非接触の現像方法においては金属の円筒管が好ましく用いられる。金属円筒管は主としてステンレススチール、アルミニウムおよびその合金等の非磁性のものが好適に用いられる。また、ドラムに直接接触させる現像方法の場合の基体としては、ウレタン、EPDM、シリコン等のゴムやエラストマーを含む層構成を有する円筒部材が好ましく用いられる。

【0061】

また、現像剤担持体の樹脂被覆層の構成として、前述した添加物質に加えて、粒径が $0.3\sim 30\mu\text{m}$ の球状粒子を被覆樹脂層中に分散させることで、表面粗さを安定化させ、現像剤担持体上のトナーコート量を最適化することが可能である。該球状粒子は、現像剤担持体の被覆層表面に均一な表面粗度を保持させると同時に、被覆層表面が摩耗した場合でも被覆層の表面粗度の変化が少なく、且つトナー汚染やトナー融着を発生しにくくする効果がある。

【0062】

本発明に使用される球状粒子としては、個数平均粒径が好ましくは $0.3\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 20\mu\text{m}$ である。球状粒子の個数平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満では表面に均一な粗さを付与する効果と帯電性能を高める効果が少なく、現像剤への迅速且つ均一な

10

20

30

40

50

帯電が不十分となると共に、被覆層の磨耗によるトナーのチャージアップ、トナー汚染及びトナー融着が発生し、ゴースト抑制の悪化、画像濃度低下を生じやすくなるため好ましくない。個数平均粒径が $30\mu\text{m}$ を超える場合には、被覆層表面の粗さが大きくなり過ぎ、トナーの帯電が十分に行なわれにくくなってしまおうと共に、被覆層の機械的強度が低下してしまうため好ましくない。

【0063】

さらに好ましくは、球状粒子の真密度は、 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $0.9\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ であることが良い。即ち、球状粒子の真密度が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合には、被覆層中での球状粒子の分散性が不十分となる為、被覆層表面に均一な粗さを付与しにくくなる。また、塗料の保存安定性が良くないため、ここでも均一表面凹凸を有する摩擦帯電付与部材表面が得にくくなる。球状粒子の真密度が $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ より小さい場合にも、被覆層中での球状粒子の分散性が不十分となる。

10

【0064】

本発明において、球状粒子における球状とは、粒子の長径/短径の比が $1.0\sim 1.5$ 程度のものを意味しており、本発明において好ましくは、長径/短径の比が $1.0\sim 1.2$ の粒子を使用することが良い。球状粒子の長径/短径の比が $1.5$ を超える場合には、被覆層表面粗さの不均一化が発生し、トナーの迅速且つ均一な帯電化及び導電性被覆層の強度の点で好ましくない。

【0065】

20

本発明に用いられる球状粒子は、公知の球状粒子が使用可能である。例えば、球状の樹脂粒子、球状の金属酸化物粒子、球状の炭素化物粒子などがある。

【0066】

球状の樹脂粒子としては、例えば、懸濁重合、分散重合法等による球状の樹脂粒子などが用いられる。球状の樹脂粒子は、より少ない添加量で好適な表面粗さが得られ、更に均一な表面形状が得られやすい。この様な球状粒子としては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等のアクリル系樹脂粒子、ナイロン等のポリアミド系樹脂粒子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂粒子、シリコーン系樹脂粒子、フェノール系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂粒子、スチレン系樹脂粒子、ベンゾグアナミン粒子、等々が挙げられる。粉碎法により得られた樹脂粒子を熱的あるいは物理的な球形化処理を行っ

30

【0067】

また、該球状粒子の表面に無機物を付着あるいは固着させて用いてもよい。この様な無機微粉体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ の如き酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の如き窒化物、 $\text{SiC}$ の如き炭化物、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ の如き硫酸塩・炭酸塩、等々が挙げられる。

【0068】

このような無機微粉末は、カップリング剤により処理して用いても良い。特に結着樹脂との密着性を向上させる目的、あるいは粒子に疎水性を与える、等々の目的で好ましく用いることが可能である。このようなカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコアルミニートカップリング剤等がある。より具体的には、例えばシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\gamma$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\gamma$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン

40

50

及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛の硅素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。このように球状樹脂粒子表面に対して無機微粉末で処理することにより、被覆層中への分散性、被覆層表面の均一性、被覆層の耐汚染性、トナーへの帯電付与性、被覆層の耐磨耗性等を向上させることができる。

【0069】

また、本発明に使用する球状粒子は、導電性であることが好ましい。即ち、球状粒子に導電性を持たせることによって、その導電性のゆえに粒子表面にチャージが蓄積しにくく、トナー付着の軽減やトナーの帯電付与性を向上させることができるからである。本発明において、球状粒子の導電性としては、体積抵抗値が $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^{-3} \sim 10^6 \cdot \text{cm}$ の粒子であることが好ましい。

10

【0070】

本発明において、球状粒子の体積抵抗が $10^6 \cdot \text{cm}$ を超えると、摩耗によって被覆層表面に露出した球状粒子を核としてトナーの汚染や融着を発生しやすくなるとともに、迅速且つ均一な帯電が行われにくくなるため、好ましくない。

【0071】

このような導電性球状粒子を得る方法としては、以下に示す様な方法が好ましいが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

【0072】

本発明に使用される特に好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、例えば、樹脂系球状粒子やメソカーボンマイクロビーズを焼成して炭素化及び/又は黒鉛化して得た低密度且つ良導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。そして、樹脂系球状粒子に用いられる樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリルが挙げられる。

20

【0073】

また、メソカーボンマイクロビーズは、通常、中ピッチを加熱焼成していく過程で生成する球状結晶を多量のタール、中油、キノリンの如き溶剤で洗浄することによって製造することができる。

【0074】

より好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリルの如き球状樹脂粒子表面に、メカノケミカル法によってバルクメソフェーズピッチを被覆し、被覆された粒子を酸化性雰囲気下で熱処理した後に不活性雰囲気下又は真空中で焼成して炭素化及び/又は黒鉛化し、導電性球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。この方法で得る球状炭素粒子は、黒鉛化すると得られる球状炭素粒子の被覆部の結晶化が進んだものとなるので導電性が向上し、より好ましい。

30

【0075】

上記した方法で得られる導電性の球状炭素粒子は、いずれの方法でも、焼成条件を変化させることによって得られる球状炭素粒子の導電性を制御することが可能であり、本発明において好ましく使用される。また、上記の方法で得られる球状炭素粒子は、場合によっては、更に導電性を高めるために導電性球状粒子の真密度が $3 \text{ g/cm}^3$ を超えない範囲で、導電性の金属及び/または金属酸化物のメッキを施していても良い。

40

【0076】

本発明で使用される導電性球状粒子を得る他の方法としては、球状樹脂粒子からなる芯粒子に対して、芯粒子の粒径より小さい粒径の導電性微粒子を適当な配合比で機械的に混合することによって、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により、芯粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着した後、例えば機械的衝撃力を付与することによって生ずる局部的温度上昇により芯粒子表面を軟化させ、芯粒子表面に導電性微粒子を成膜して導電化処理した球状樹脂粒子を得る方法が挙げられる。

50

## 【 0 0 7 7 】

本発明に使用される導電性球状粒子を得る更に他の方法としては、球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させることにより、導電性微粒子が分散された導電性球状粒子を得る方法が挙げられる。球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させる方法としては、例えば、結着樹脂と導電性微粒子とを混練して導電性微粒子を分散させた後、冷却固化し、所定の粒径に粉碎し、機械的処理及び熱的処理により球形化して導電性球状粒子を得る方法；又は、重合性単量体中に重合開始剤、導電性微粒子及びその他の添加剤を加え、分散機によって均一に分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に攪拌機等によって所定の粒子径になるように懸濁させて重合を行ない、導電性微粒子が分散された球状粒子を得る方法；が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 8 】

本発明に適用できるキャリア用の芯材は、特別限定されるものではなく、従来公知のすべてのものが、使用可能である。例えば、鉄、ニッケル、コバルトといった磁性体金属、及びそれらの合金、或いは希土類を含有する合金類、ヘマタイト、マグネタイト、マンガン - 亜鉛系フェライト、ニッケル - 亜鉛系フェライト、マンガン - マグネシウム系フェライト及びリチウム系フェライト等のソフトフェライト、銅 - 亜鉛系フェライトといった鉄系酸化物、およびそれらの混合物が挙げられる。さらには、ガラス、炭化ケイ素などのセラミックス粒子、樹脂粉体、磁性体を含有する樹脂粉体などをあげることができる。

## 【 0 0 7 9 】

本発明に適用できる現像剤層厚規制部材の基材は、特別限定されるものではなく、従来公知のすべてのものが、使用可能である。例えば、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニウムなどの金属あるいは合金、および、セラミックス、プラスチック、ゴムなどの非金属材料などを用い、これらの材料を板状に加工して用いる場合が多いが、ロール形状としても良い。また、金属の基材にゴム板を貼り付けて用いたり、金属の弾性板にスリーブと接触する部分にエラストマー材を貼り付けて用いたりもする。

20

## 【 0 0 8 0 】

本発明の樹脂被覆層を形成する方法については、特に限定されない、例えば、摩擦帯電付与部材の基材に、本発明の組成物を含有する塗布液をディッピング法、スプレー法、はけ塗り法などの方法で塗布し乾燥させれば、本発明の摩擦帯電付与部材が得られる。さらに、成形可能な樹脂中に、本発明の化合物を公知の方法で分散含有させた後、スリーブ、ドクターブレード等に成形することにより製造することもできる。

30

## 【 0 0 8 1 】

次に、本発明の現像装置で用いられるトナーについて説明する。

## 【 0 0 8 2 】

トナーは主として樹脂、離型剤、荷電制御剤、着色剤等を熔融混練し、固化した後粉碎し、しかる後分級などをして粒度分布をそろえた微粉体である。

## 【 0 0 8 3 】

トナーに用いられる結着樹脂としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -クロルスチレンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テンペル樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナ

40

50



バワックスなどが、単独或は混合して使用できる。

【0084】

また、トナー中には顔料を含有することができる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンプラックSM、ファースト・イエローG、ベンジジン・イエロー、ピグメント・イエロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFRR、ピグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレッドBレーキ、フタロシアニン・ブルー、ピグメント・ブルー、プリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローCG、ザボン・ファーストイエローCGG、カヤセットY963、カヤセットYG、ザボン・ファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、オラゾール・ブラウンB、ザボン・ファーストスカーレットCG、オイルピンクOP等が適用できる。

10

【0085】

トナーを磁性トナーとして用いるために、トナーの中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末、又はマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して15～70重量%が良い。

【0086】

トナーに、定着時の離型性向上、定着性向上の目的で、ワックス類を含有させることができる。そのようなワックス類としては、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

20

【0087】

必要に応じて、トナーに荷電制御剤を含有させてもよい。荷電制御剤には、負荷電制御剤、正荷電制御剤がある。例えばトナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。また、トナーを正帯電させるための物質としては下記のようなものがある。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類;グアニジン化合物、イミダゾール化合物などである。

30

40

【0088】

トナーは必要に応じて、流動性改善等の目的で無機微粉末の如き粉末を外添して用いられる。このような微粉末としては、シリカ微粉末、アルミナ、チタニア、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物;炭化ケイ素、炭化チタン等の炭化物;及び窒化ケイ素、窒化ゲルマニウム等の窒化物等の無機微粉体が用いられる。これらの微粉体は、有機ケイ素化合物、チタンカップリング剤等で有機処理して用いることが可能である。例えば有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシ

50

ラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、  
- クロルエチルトリクロルシラン、  
- クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。また、未処理の微粉体を窒素含有のシランカップリング剤で処理したものをを用いてもよい。特に正帯電性トナーの場合好ましい。そのような処理剤の例としては、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、ジブチ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トリメトキシシラン、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メトキシシラン、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、トリメトキシシリル - プロピルピペリジン、トリメトキシシリル - プロピルモルホリン、トリメトキシシリル - プロピルイミダゾール等がある。

10

20

#### 【0089】

上記シランカップリング剤により無機微粉体を処理する方法としては、例えば、1) スプレー法、2) 有機溶媒法、3) 水溶液法などがある。一般に、スプレー法による処理とは、ピグメントを撹拌しここにカップリング剤の水溶液あるいは溶媒液をスプレーし、この後水あるいは溶媒を120 ~ 130 程度で除去乾燥する方法である。また、有機溶媒法による処理とは、少量の水とともに加水分解用触媒を含む有機溶媒（アルコール、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素等）にカップリング剤を溶解し、これにピグメントを浸漬した後、濾過或は圧搾により固液分離を行い120 ~ 130 程度で乾燥させるものである。水溶液法とは、0.5 % 程度のカップリング剤を、一定pHの水あるいは水 - 溶媒中で加水分解させ、ここにピグメントを浸漬し後、同様に固液分離を行い乾燥するものである。

30

#### 【0090】

他の有機処理としてシリコンオイルで処理された微粉体を用いることも可能である。好ましいシリコンオイルとしては、25 における粘度がおよそ0.5 ~ 10000 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは1 ~ 10000 mm<sup>2</sup>/sのものが用いられ、例えばメチルヒドロジェンシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルなどが挙げられる。また、側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルを用いても良い。特に正帯電性トナーの場合は好ましい。シリコンオイルによる処理は、例えば次のようにして行ない得る。必要に応じて加熱しながら顔料を激しく撹乱しており、これに上記シリコンオイル或いはその溶液をスプレーもしくは気化して吹き付けるか、または顔料をスラリー状にしておき、これを撹拌しつつシリコンオイル或いはその溶液を滴下することによって容易に処理できる。これらのシリコンオイルは1種あるいは2種以上の混合物あるいは併用や多重処理して用いられる。また、シランカップリング剤による処理と併用しても構わない。

40

#### 【0091】

このようなトナーは、種々の方法で、球形化处理、表面平滑化处理を施して用いると、転写性が良好となり好ましい。そのような方法としては、撹拌羽根またはブレードなど、およびライナーまたはケーシングなどを有する装置で、例えば、トナーをブレードとライナーの間の微小間隙を通過させる際に、機械的な力により表面を平滑化したりトナーを球形

50

化したりする方法、温水中にトナーを懸濁させ球形化する方法、熱気流中にトナーを曝し、球形化する方法等がある。また、球状のトナーを作る方法としては、水中にトナー結着樹脂となる単量体を主成分とする混合物を懸濁させ、重合してトナー化する方法がある。一般的な方法としては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、離型剤、その他の添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて適度な粒径に分散し、さらに重合反応を行わせ、所望の粒径を有する現像剤を得る方法である。

#### 【0092】

次に本発明の摩擦帯電付与部材が組み込まれる現像装置の例について説明する。

10

#### 【0093】

図1はキャリアを用いる二成分現像装置の一例である。現像容器25の現像室45内に、矢印B方向に回転される静電潜像保持体24に対向して現像剤担持体としての非磁性現像スリーブ(現像剤担持体)21を備え、この現像スリーブ21内に磁界発生手段としての磁性ローラー22が不動に設置されており、磁性ローラー22は略頂部の位置から矢印Aの回転方向に順にS1、N1、S2、N2、N3に着磁されている。現像室45内には、トナー40と磁性キャリア43とを混合した二成分系現像剤41が収容されている。この現像剤41は、現像室45の一端で上端開放の隔壁48の図示しない一方の開口を通して現像容器25の攪拌室42内に送られると、トナー室47から攪拌室42内に供給されたトナー40が補給され、攪拌室42内の第1現像剤攪拌・搬送手段50によって混合しながら、攪拌室42の他端に搬送される。攪拌室42の他端に搬送された現像剤41は、隔壁48の図示しない他方の開口を通して現像室45内に戻され、そこで現像室45内の第2現像剤攪拌・搬送手段51と、現像室45内上部で搬送手段51による搬送方向と逆方向に現像剤を搬送する第3現像剤攪拌・搬送手段52により、攪拌・搬送されながら現像スリーブ21に搬送される。

20

#### 【0094】

現像スリーブ21に供給された現像剤41は、上記の磁石ローラー22の磁力の作用により磁氣的に拘束され、現像スリーブ21上に担持され、現像スリーブ21の略頂部上に設けた現像剤規制部材ブレード23での規制によって現像スリーブ21上で現像剤41の薄層に形成されながら、現像スリーブ21の矢印A方向への回転に伴い潜像保持体24と対向した現像部Cへと搬送され、そこで潜像保持体24上の静電潜像の現像に供される。現像に消費されなかった残余の現像剤41は、現像スリーブ21の回転により現像容器25内に回収される。

30

#### 【0095】

現像容器25内では同極のN2、N3間での反発磁界により現像スリーブ21上に磁氣的に拘束されている現像残りの残余の現像剤41を剥ぎ取るようになっている。上記の磁極N2により現像剤41が磁力線に沿って穂立ちしたときのトナー飛散を防止するために、現像容器25の下部には弾性シール部材31がその一端を現像剤41を接触するようにして固定、設置されている。

#### 【0096】

40

図2は、一成分磁性現像剤を用い、非接触の現像方法に用いる現像装置の一例である。公知のプロセスにより形成された静電潜像を担持する像担持体、例えば電子写真感光ドラム1は、矢印B方向に回転される。現像ローラー12におけるスリーブ8は、ホッパー3によって供給された一成分現像剤としての磁性トナー4を担持して、矢印方向A方向に回転することにより、現像スリーブ8と感光ドラム1とが対向した現像部Dにトナー4を搬送する。現像スリーブ8内には、磁性トナー4を現像スリーブ8上に磁氣的に吸引且つ保持する為に、磁石5が配置されている。現像スリーブ8は金属円筒管6上に被覆された樹脂被覆層7を有する。ホッパー3中には磁性トナー4を攪拌するための攪拌翼10が設けられている。

#### 【0097】

50

現像スリーブ 8 上の磁性トナー 4 の層厚を規制する部材として図 2 の現像装置においては磁性の金属板が現像容器 3 からスリーブ 8 表面に向かって垂下される形で取り付けられており、スリーブ表面とは一定の間隙をもって配置されている。スリーブ 8 とブレード 2 が形成する間隙は  $100 \sim 500 \mu\text{m}$  程度である。磁性トナー 4 の薄層の厚みは、現像部 D における現像スリーブ 8 と感光ドラム 1 との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。磁性トナー 4 は主として現像スリーブ 8 上の樹脂被覆層 7 との摩擦により、感光ドラム 1 上の静電潜像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

#### 【0098】

上記現像スリーブ 8 には、これに担持された一成分磁性現像剤である磁性トナー 4 を飛翔させるために、電源 9 により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電潜像の画像部（磁性トナー 4 が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ 8 に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或は階調性を向上するために、現像スリーブ 8 に交番バイアス電圧を印加して、現像部 D に向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ 8 に印加することが好ましい。また高電位部と低電位部を有する静電潜像の高電位部にトナーを付着させて可視化する所謂正規現像では、静電潜像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電潜像の低電位部にトナーを付着させて可視化する所謂反転現像では、トナーは静電潜像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。尚、高電位、低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、磁性トナー 4 は現像スリーブ 8 との摩擦により帯電する。

#### 【0099】

図 3 においては、現像スリーブ 8 上の磁性トナー 4 の層厚を規制する部材としてはゴム弾性を有するものが用いられている。この弾性板 11 を図 3 の現像装置では現像スリーブ 8 の回転方向と逆の向きで圧接させているが、順方向の向きで圧接させて用いる方法もある。このような現像装置では、図 2 の現像装置に比較して、現像スリーブ 8 上にさらに薄いトナー層を形成することができる。

#### 【0100】

図 4 には、非磁性一成分現像剤を用いた場合に用いられる現像器構成の一例を模式的に示す。本例では非磁性トナーを用いるために、金属製円筒管 76 の内部には磁石は内設されていない。金属製円筒管の代わりに、円柱状部材を用いても構わない。

#### 【0101】

図 4 の装置では、図に示されるように現像スリーブ 78 表面からのトナーの剥ぎ取り部材 83 が設置されている。剥ぎ取り部材としては、樹脂、ゴム、スポンジなどのローラー部材や、さらに、ベルト部材、ブラシ部材などが用いられる。図 4 において示したローラー状部材 83 は、その接触面で現像スリーブ 78 とは反対方向に回転されている。感光体 71 に現像移行されなかった現像剤を、この剥ぎ取り部材 83 によりいったんスリーブ表面から剥ぎ取ることにより、スリーブ上の不動のトナーの発生を防いだり、現像剤の帯電を均一化する働きを有する。図 4 においては、規制ブレード 72、スリーブ 76 の各々の表面に樹脂被覆層 74 および 77 が設けられる様態が示されている。

#### 【0102】

図 5 は、図の E の部分で現像ロール 95 が感光ドラム 91 に接触していることを特徴とする。現像ロール 95 は、芯金 94、弾性体 93、樹脂被覆層 92 からなっている。トナー供給部材 98 は、芯金 97 とスポンジ状部材 96 もしくはブラシ部材などからなり、現像ロール 95 に接触または近接させて配置される。規制部材 101 は、弾性板 99 および弾性層 100 より構成されている。弾性層 100 の表面に樹脂被覆層を設けてもよく、弾性板 99 に直接樹脂被覆層を設けても良い。103 は任意の撈拌部材を示す。

#### 【0103】

図 1 ~ 5 はあくまでも模式的な例であり、容器の形状、撈拌部材の有無、磁極の配置等に様々な形態があることは言うまでもない。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

【 実施例 】

以下、実施例をもって本発明をさらに詳しく説明する。尚、実施例及び比較例中の「 % 」及び「 部 」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【 0 1 0 5 】

まず、本発明における第 4 級アンモニウム塩化合物と含窒素複素環化合物とを併用することによる作用について具体的に説明する。

【 0 1 0 6 】

フェノール樹脂中間体（フェノールを  $\text{NH}_3$  を触媒としてホルムアルデヒドと共にプレポリマー化したもの） 1 0 0 部のメタノール溶液に、前記の第 4 級アンモニウム塩化合物（ 1 ） 3 0 部をメタノールに溶解させた後、混合して塗料（ X - 1 ）とした。

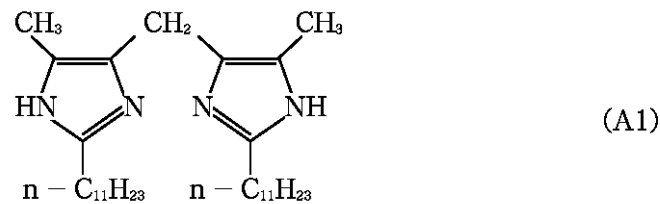
10

【 0 1 0 7 】

さらに上記フェノール樹脂中間体 1 0 0 部のメタノール溶液に、前記の第 4 級アンモニウム塩化合物（ 1 ） 2 8 部をメタノールに溶解させた後、混合し、これに対し更に含窒素複素環化合物として下記式で表される個数平均粒径  $3 \mu\text{m}$  のイミダゾール化合物粒子（ A 1 ）を 2 重量部添加してサンドミルにて分散を行い、塗料（ X Y - 2 ）を作製した。

【 0 1 0 8 】

【 化 1 0 】



20

【 0 1 0 9 】

これと同様に下記表 1 に示されるように、第 4 級アンモニウム塩化合物（ 1 ）とイミダゾール化合物粒子（ A 1 ）の混合比を変えた塗料（ X Y - 3 ~ 6 ）を作製した。また更に、上記フェノール樹脂中間体 1 0 0 部のメタノール溶液に、イミダゾール化合物粒子（ A - 1 ）を 3 0 部添加してサンドミルにて分散を行い、塗料（ Y - 7 ）を作製した。

【 0 1 1 0 】

またイミダゾール化合物粒子の添加量を 2 0 、 1 5 、 1 0 、 5 、 2 部に変化させた塗料（ Y - 8 ~ 1 2 ）を作製した。

30

【 0 1 1 1 】

これらの塗料をステンレス板にバーコーターを用いて均一膜厚に塗布し、摩擦帯電量測定用のサンプルとした。

【 0 1 1 2 】

【 表 1 】

塗料記号	フェノール樹脂中間体	(1) の化合物	(A1) の化合物
X-1	100 部	30 部	なし
XY-2	100 部	28 部	2 部
XY-3	100 部	22 部	8 部
XY-4	100 部	15 部	15 部
XY-5	100 部	8 部	22 部
XY-6	100 部	2 部	28 部
Y-7	100 部	なし	30 部

10

## 【0113】

ポリエステル樹脂 100 部、イエロー顔料 4 部、負帯電制御剤（3, 5 - ジターシャリーブチルサリチル酸の Cr 錯体）4 部をヘンシェルミキサーにて混合後、三本ロールで十分に混練分散し、冷却した後、15 スクリーンのスピードミルを用いてトナー粗粉砕物を得た。この粗粉砕物の微粉を 60 メッシュの振動篩いに繰り返しかけて除去した。

20

## 【0114】

前記サンプル板とトナー粗粉砕物を用い、図 6 に示すような表面帯電量測定装置（東芝ケミカル社製 TS100AS）を用いて、摩擦帯電量の測定を行った。すなわち、トナーモデルとしての上記粗粉砕物と摩擦帯電付与部材モデルとしての表面被覆層を有するサンプル板が接触する際の摩擦帯電電荷を測定した。図の装置では、サンプル板側に発生する電荷量を測定しているが、摩擦帯電に同量の反対極性の電荷がトナー側に発生していると考えられる。

## 【0115】

結果を図 7 に示す。グラフからわかる様に、イミダゾール化合物粒子（A1）のみを用いた塗料（Y-7 ~ 12）では、イミダゾール化合物粒子（A1）の添加量を 2 部としたもの（Y-12）で、既に帯電量が飽和の状態にあり、添加量を増加していても摩擦帯電量の変化は少ない。これに対し、第 4 級アンモニウム塩化合物（1）とイミダゾール化合物粒子（A1）の両方を用い、その添加量を変化させていった場合には、摩擦帯電量の変化が直線性を示していることがわかる。

30

## 【0116】

このことは即ち、本発明の方法においては、第 4 級アンモニウム塩化合物と含窒素複素環化合物の配合比を変化させることで、任意の摩擦帯電レベルを設定することが可能であり、且つ、添加量が多少振れたところで、その影響が出難いという製造上のメリットもある。比較サンプルとして、表 2 に示すようなイミダゾール化合物（正荷電制御剤）と 3, 5 - ジターシャリーブチルサリチル酸の Cr 錯体（負荷電制御剤）（Z）を混合した系につ

40

## 【0117】

## 【表 2】

塗料記号	フェノール樹脂中間体	(Z) の化合物	(A1) の化合物
Z-13	100 部	30 部	なし
ZY-14	100 部	28 部	2 部
ZY-15	100 部	22 部	8 部
ZY-16	100 部	15 部	15 部
ZY-17	100 部	8 部	22 部
ZY-18	100 部	2 部	28 部
Y-7	100 部	なし	30 部

10

## 【0118】

結果は、図7に上書きして示されるように、3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸のCr錯体(負荷電制御剤)(Z)が少量添加されただけで、帯電量が低下してしまい、直線性を示さないことが判明した。

## 【0119】

20

## &lt;実施例1&gt;

フェノール樹脂中間体(フェノールを $\text{NH}_3$ を触媒としてフォルムアルデヒドと共にプレポリマー化したもの)100部のメタノール溶液に、前記の第4級アンモニウム塩化合物(1)15部をメタノールに溶解させた後、混合した。これに対し、導電性カーボンブラック25部を添加し、サンドミルにて分散した。これを塗料(M-19)とする。さらにM-19に対し、イミダゾール化合物(A1)を加え分散を続けた。その後さらに個数平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球状炭素粒子20部を加え分散させ、目的の塗料(N-20)とした。

## 【0120】

次にこの塗料を用いて樹脂被覆層の塗工を行った。基体としては、マグネットローラー及びフランジを装着した外径 $24.5\text{mm}$ のSUS製円筒基体を用いた。塗料の硬化後の体積抵抗値は $25\cdot\text{cm}$ であった。塗料の固形分を35%(塗工液粘度は $35\text{mPa}\cdot\text{s}$ )とした後、ワークを回転させながらスプレーガンを上下させることにより塗工し、これを熱風乾燥機にて $150^\circ\text{C}$ で60分間乾燥硬化させ、膜厚が $20\mu\text{m}$ の均一な導電性被覆層を形成させ、現像スリーブとした。このスリーブの表面粗さは、平均値で $R_a=0.6(\mu\text{m})$ であった。この現像スリーブを、キヤノン社製NP-6750の現像装置に組み込んだ。

30

## 【0121】

次に、磁性トナーを作製した。

## 【0122】

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂を用いた。結着樹脂100部に対し、アゾ系鉄錯体化合物2部、磁性酸化鉄(平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、 $H_c=120$ エルステッド、 $\mu_s=75\text{emu/g}$ 、 $\mu_r=6\text{emu/g}$ )95部、及びアルコール系ワックス5部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合後、 $130^\circ\text{C}$ に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、トナーの粒度分布が、重量平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数割合が15.5%、 $12.7\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量割合が1.0%の磁性トナーを得た。このトナーにシランカップリング剤で疎水化処理したコロイダルシリカを0.8%外添して用いた。

40

## 【0123】

このトナーと現像装置を用い、NP-6750を用いて、23/5%RHの常温低温(

50

N / L ) 環境と、30 / 80 % RH の高温高湿 ( H / H ) 環境にて、各 10 万枚までの  
 画出し評価を行った。

#### 【 0 1 2 4 】

##### [ 評価方法 ]

##### ( 1 ) 画像濃度

画像比率 5 . 5 % のテストチャート上の 5 mm 黒丸の濃度を、反射濃度計 R D 9 1 8 ( マクベス製 ) により反射濃度測定を行い、5 点の平均値をとって画像濃度とした。

#### 【 0 1 2 5 】

##### ( 2 ) カブリ濃度

適性画像におけるベタ白画像の反射率を測定し、更に未使用の転写紙の反射率を測定し、  
 ( ベタ白画像の反射率の最悪値 - 未使用転写紙の反射率の最高値 ) をカブリ濃度とした。  
 反射率は T C - 6 D S ( 東京電色製 ) で測定した。ただし、測定値を目視で判断した場合、  
 1 . 5 以下は目視ではほとんど確認できないレベル、2 . 0 ~ 3 . 0 程度はよく見ると  
 確認できるレベル、4 . 0 を超えると一見してカブリが確認できるレベルである。

#### 【 0 1 2 6 】

##### ( 3 ) トナー帯電量 ( Q / M ) 及びトナー搬送量 ( M / S )

現像スリーブ上に担持されたトナーを、金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集し、  
 その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量 Q、捕集されたトナー重量 M  
 と、トナーを吸引した面積 S から、単位重量当たりの電荷量  $Q / M$  ( m C / k g ) と単位  
 面積当たりのトナー重量  $M / S$  ( m g / c m<sup>2</sup> ) を計算し、それぞれトナー帯電量 ( Q /  
 M )、トナー搬送量 ( M / S ) とした。

#### 【 0 1 2 7 】

##### ( 4 ) ブロッチ ( 画像不良 )

ベタ黒、ハーフトーン、ライン画像等の各種画像及び、その際、現像スリーブ上の波状の  
 ムラ及びブロッチ ( 斑点状ムラ ) 等、スリーブ上でのトナーコート不良の目視による観察  
 を参考にして、評価結果を下記の指標で示した。

：画像にもスリーブ上にも全く確認できない。

：スリーブ上でわずかに確認できるが、画像ではほとんど確認できない。

：数枚 ~ 数十枚に 1 枚程度画像を透かしてみると確認できる。

：ハーフトーン画像又はベタ黒画像の 1 枚目で、スリーブ周期の 1 周目に確認できる

。

：ハーフトーン画像又はベタ黒画像で確認できる。実用レベル下限。

× : ベタ黒画像全体で画像不良が確認できる。実用不可レベル。

× : ベタ白画像上にも確認できる。

#### 【 0 1 2 8 】

##### ( 5 ) ハーフトーン均一性 ( 白スジ、白帯 )

特にハーフトーンに発生し、画像進行方向に走る、線状・帯状のスジについて、下記指標  
 にて評価した。

：画像にもスリーブ上にも全く確認できない。

：良く見るとわずかに確認できるが、一見ではほとんど確認できない。

：ハーフトーンではわずかに確認されるが、ベタ黒では問題ないレベル。

：ハーフトーンでは、スジが確認できるが、ベタ黒ではほんのわずかに確認できるレ  
 ベル。

：ベタ黒画像でも濃淡差が確認できるが、実用レベル下限程度。

× : ベタ黒画像全体で濃淡差が目立つ。実用不可レベル。

× : 濃度が低く、スジの多い画像。

#### 【 0 1 2 9 】

##### ( 6 ) スリーブゴースト

画像耐久中にベタ白を流した後、画像チャートのスリーブ一周分の白上にベタ黒の太文字  
 や象形画像を置き、残り部分をハーフトーンとした画像チャートを用い、ハーフトーン上

10

20

30

40

50



に太文字や象形画像のゴーストがどの程度発生するかで評価した。

- ：ゴーストなし。
- ：ごくわずかに濃淡差が見られるが良好。
- ：やや濃淡差が確認できるが問題とされないレベル。
- ： と の中間レベル。
- ：ややゴーストが目立つ。実用レベル内。

N 1：実用には問題となるネガゴースト（ゴースト部が薄い）がスリーブ 1 周分出る。

P 1：実用には問題となるポジゴースト（ゴースト部が濃い）がスリーブ 1 周分出る。

N 2：実用には問題となるネガゴーストがスリーブ 2 周分以上出る。

P 2：実用には問題となるポジゴーストがスリーブ 2 周分以上出る。

10

【 0 1 3 0 】

結果を表 3 及び 4 にまとめて示す。

【 0 1 3 1 】

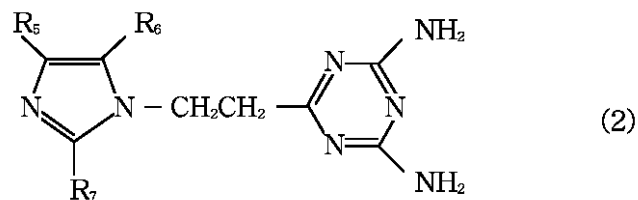
< 実施例 2 >

イミダゾール化合物を下記（ A 2 ）とした以外は、実施例 1 と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $2.8 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった（塗料 N - 2 1）。平均の表面粗さも実施例 1 の現像スリーブと同様に  $R_a = 0.6 \text{ } (\mu\text{m})$  付近であった。このスリーブを用いて実施例 1 と同様の評価を行った。結果は、表 3 及び 4 にまとめて示す。

【 0 1 3 2 】

【 化 1 1 】

20



【 0 1 3 3 】

< 実施例 3 >

イミダゾール化合物（ A 1 ）の量を 2 0 部とし、表面粗さ調整のため個数平均粒径  $5 \mu\text{m}$  の球状炭素粒子を 2 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $5.8 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった（塗料 N - 2 2）。平均の表面粗さも実施例 1 の現像スリーブと同様に  $R_a = 0.6 \text{ } (\mu\text{m})$  付近であった。このスリーブを用いて実施例 1 と同様の評価を行った。結果は、表 3 及び 4 にまとめて示す。

30

【 0 1 3 4 】

< 実施例 4 >

第 4 級アンモニウム塩化合物を前記（ 3 ）とし、イミダゾール化合物（ A 1 ）の添加量を 2 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $3.5 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった（塗料 - 2 3）。このスリーブを用いて実施例 1 と同様の評価を行った。結果は、表 3 及び 4 にまとめて示す。

【 0 1 3 5 】

< 実施例 5 >

実施例 1 において、カーボンブラック 2 5 部の代わりに体積平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$  の結晶性グラファイト 4 0 部、個数平均粒径  $5 \mu\text{m}$  の球状炭素粒子を 2 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $1.5 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった（塗料 N - 2 4）。平均の表面粗さは、球状炭素粒子を減らすことで  $R_a = 0.6 \text{ } (\mu\text{m})$  付近に合わせた。このスリーブを用いて実施例 1 と同様の評価を行った。結果は、表 3 及び 4 にまとめて示す。

40

【 0 1 3 6 】

< 実施例 6 >

結着樹脂としてナイロン樹脂を用い、ナイロン樹脂 1 0 0 部に対し、第 4 級アンモニウム

50

塩化合物(1)の添加量10部、イミダゾール化合物(A1)の添加量を30部、カーボンブラックの添加量を30部とし、それ以外は、実施例1と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $65 \cdot \text{cm}$ であった(塗料N-25)。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。結果は、表3及び4にまとめて示す。

【0137】

<実施例7>

結着樹脂としてポリウレタン樹脂を用い、ポリウレタン樹脂100部に対し、第4級アンモニウム塩化合物(1)の添加量20部、イミダゾール化合物(A1)の添加量を20部とし、それ以外は、実施例1と同様にして現像スリーブを作製した。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $35 \cdot \text{cm}$ であった(塗料N-26)。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。結果は、表3及び4にまとめて示す。

10

【0138】

<比較例1>

実施例1のフェノール樹脂中間体100部に、カーボンブラック25部を加えてサンドミルにて分散し、さらに個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子25部を添加して分散を行い、塗料(M-27)とした。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $10 \cdot \text{cm}$ であった。この塗料を用いて、実施例1と同様の方法で現像スリーブを作製した。表面粗さは、ほぼ $R_a = 0.6 (\mu\text{m})$ であった。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。

【0139】

<比較例2>

20

実施例1のフェノール樹脂中間体100部に、カーボンブラック25部を加えてサンドミルにて分散し、さらにイミダゾール化合物(A1)15を添加し分散を続け、さらに個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子25部を添加して分散を行い、塗料(M-28)とした。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $25 \cdot \text{cm}$ であった。この塗料を用いて、実施例1と同様の方法で現像スリーブを作製した。表面粗さは、ほぼ $R_a = 0.6 (\mu\text{m})$ であった。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。

【0140】

<比較例3>

塗料として実施例1に示したM-19を用いた。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $18 \cdot \text{cm}$ であった。この塗料を用いて、実施例1と同様の方法で現像スリーブを作製した。表面粗さは、ほぼ $R_a = 0.6 (\mu\text{m})$ であった。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。

30

【0141】

<比較例4>

実施例1のフェノール樹脂中間体100部に、カーボンブラック25部を加えてサンドミルにて分散し、ここにイミダゾール化合物(A1)と負荷電制御剤である3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体15部を加えて分散し、さらに個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子25部を添加して分散を行い、塗料(M-28)とした。塗料の硬化後の体積抵抗値は、 $22 \cdot \text{cm}$ であった。この塗料を用いて、実施例1と同様の方法で現像スリーブを作製した。表面粗さは、ほぼ $R_a = 0.6 (\mu\text{m})$ であった。このスリーブを用いて実施例1と同様の評価を行った。

40

【0142】

<実施例8>

フェノール樹脂中間体(フェノールを $\text{NH}_3$ を触媒としてフォルムアルデヒドと共にブレポリマー化したもの)100部のメタノール溶液に、前記の第4級アンモニウム塩化合物(1)15部をメタノールに溶解させた後、混合した。ここにイミダゾール化合物(A2)の粉末20部を加え、サンドミルを用いて分散し、塗料(N-30)とした。

【0143】

平均粒径 $100 \mu\text{m}$ のフェライトキャリアを芯材(コア)にして、キャリアコートを行った。N-30を固形分濃度を10%となるように希釈した。フェライトコア5kgを小型

50

のナウターミキサーに入れ、ジャケットを50 に加熱し、攪拌加温した。ここへ、N-30を攪拌を続けながら500 g滴下し、滴下終了後、温度を70 まで上昇させながら、メタノールを飛ばした。その後、アルミバットに排出し、恒温乾燥機を160 にセットして、樹脂を加熱硬化させ、残留溶媒を飛ばした。乾燥機から出した後、攪拌しながら冷却させ、60メッシュ篩いに通過させ、サンプルとした。

#### 【0144】

次にトナーを作製した。スチレン-ブチルアクリレート-無水マレイン酸ハーフエステル共重合体100部に対し、フタロシアニン顔料4部、低分子量ポリプロピレン2部、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸Cr錯体(負荷電制御剤)3部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合後、130 に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、トナーの粒度分布が、重量平均粒径7.0 μm、4 μm以下の粒子の個数割合が13.5%、12.7 μm以上の粒子の重量割合が0.2%のシアン色トナーを得た。このトナーにシランカップリング剤で疎水化处理したコロイダルシリカを1.6%外添して用いた。

10

#### 【0145】

このトナーとキヤノン社製NP-5060を用いて画出し評価を行った。前記キャリアと上記トナーをトナー濃度が6%となるように混合し、スタート剤(D1)を作製した。このスタート剤をNP-5060の現像装置に充填し、トナー補給(トナー濃度調整)しながら、2万枚までの耐久を行った。23 / 5%RHの常温低温(N/L)環境と、30 / 80%RHの高温高湿(H/H)環境にて、各2万枚までの画出し評価を行った。

20

#### 【0146】

結果を表5及び6にまとめて示す。

#### 【0147】

##### [評価方法]

##### (1) 画像濃度

画像濃度は反射濃度計RD918(マクベス社製)で、ベタ黒(青)部の濃度を測定した。

#### 【0148】

##### (2) トリボ

トナーとキャリアの摩擦帯電量は、図8に示すような装置で測定を行った。トナーとキャリアを、トナー濃度が6%となるように調製し、タービュラーミキサーで60秒混合した後に測定を行った。耐久後のトリボについては現像容器中から現像剤を抜き取りさらにトナー濃度が6%になるように一部トナーもしくはキャリアを補充してから測定した。図8に示す装置において、この現像剤を底部に500メッシュの導電性スクリーン213を装着した金属製の容器212に入れて吸引口217を経て吸引機211で吸引し、吸引前後の重量差と容器212に接続されたコンデンサー218に蓄積された電位から摩擦帯電量を求める。この際、吸引圧を250 mmHgとする。この方法によってトナー又はキャリアの摩擦帯電量が下記式を用いて算出される。

30

$$Q(\text{mC/kg}) = (C \times V) \times (W1 - W2)$$

40

(式中W1は吸引前の重量であり、W2は吸引後の重量、Cはコンデンサーの容量、及びVはコンデンサーに蓄積された電位である。)

#### 【0149】

##### (3) カブリ濃度

ベタ白部の反射率を測定し、更に未使用の紙の反射率を測定し、先の値から引いてカブリ濃度とした。値は、「平均値-平均値」で示した。反射率はTC-6DS(東京電色製)で測定した。

#### 【0150】

##### (4) スリーブゴースト

ベタ画像を出した時に発生するスリーブ1周目とそれ以降の画像の濃淡差について、下記

50

の基準にて評価した。

：濃淡差が全くない。

：画像濃度には現れないが、透かしてみるとやや濃淡差がわかる程度で問題なし。

：画像濃度にはほとんど現れないが、見た目に濃淡差が確認できる。

：見た目に濃淡差がわかり、マクベスで測定して 0 . 0 1 程度の反射濃度差がある。

：濃淡差がやや目立つ。実用下限レベル。

×：濃淡差が画像濃度差にはっきり現れる。実用上問題有り。

×：かなり濃度差があるレベル。

【 0 1 5 1 】

( 5 ) ハーフトーン均一性

10

ハーフトーンの均一性について下記の基準で評価した。

：均一な画像。

：よく見ると若干濃淡があるが、気にならないレベル。

：モヤモヤ状の濃淡差がやや出ているが、スジ状は帯状の濃淡差が確認されるが、問題とはならないレベル。

： と の中間。

：モヤモヤ状の濃淡差あるいは、スジ又は帯状の濃淡差が、遠目にも確認できる。実用下限レベル。

×：鮫肌状のモヤモヤが全体に出ているもしくは、スジがかなりはっきり確認される。

×：濃度のあまり出ていない部分がある。

20

【 0 1 5 2 】

< 実施例 9 >

実施例 8 において、第 4 級アンモニウム塩化合物を前記の ( 5 ) を用いること以外は、実施例 8 と同様にしてキャリアを作製し、実施例 8 と同様の方法により評価を行った。結果を表 5 にまとめて示す ( 塗料 N - 3 1 ) 。

【 0 1 5 3 】

< 比較例 5 >

実施例 8 で用いたフェノール樹脂中間体を単独で用いてキャリアコートしたものを用いた。これを実施例 8 と同様の方法により評価を行った。結果を表 5 にまとめて示す ( 塗料 N - 3 2 ) 。

30

【 0 1 5 4 】

< 比較例 6 >

実施例 8 で、イミダゾール化合物 ( A 2 ) を添加しないもの ( 塗料 N - 3 3 ) を用いてコートキャリアを作製し用いた。これを実施例 8 と同様の方法により評価を行った。結果を表 5 にまとめて示す。

【 0 1 5 5 】

< 比較例 7 >

実施例 8 で、第 4 級アンモニウム塩化合物 ( 1 ) を添加せずに、イミダゾール化合物 ( A 2 ) をサンドミルで分散し塗料 ( M - 3 4 ) として用い、コートキャリアを作製した。これを実施例 8 と同様の方法により評価を行った。結果を表 5 にまとめて示す。

40

【 0 1 5 6 】

< 実施例 1 0 >

ナイロン樹脂 1 0 0 部のメタノール溶液に対し、第 4 級アンモニウム塩化合物 ( 3 ) 1 0 部をメタノールに溶解させたのち混合した。これに、イミダゾール化合物 ( A 1 ) 3 0 部と体積平均粒径 2 . 5  $\mu$  m の結晶性グラファイト 1 0 部を添加し、サンドミルを用いて十分に分散した。さらに固形分濃度を 3 5 % に調整した ( 塗料 N - 3 5 ) 。ウレタンゴム ( 厚さ 1 mm ) を幅 5 mm にチップ状にカットし、これを台座に固定し、スプレー装置を一定方向に一定速度で移動させ、N - 3 5 塗料を用いてスプレー塗布し、チップの長手方向 3 面に樹脂層を形成した。このチップを恒温乾燥機で 1 5 0 , 2 0 分間乾燥させ、さらに冷却後、ブレード長さに両端を切断した。これをリン青銅 ( 厚さ 1 5 0  $\mu$  m ) 板の先端

50

に樹脂層が形成されてない面で接着し、層厚規制ブレードとした。このブレードを、キヤノン社製 E P - H カートリッジに取り付けた。この際、スリーブは、下記のようなものを用いた。フェノール樹脂 100 部のメタノール溶液に、平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$  の結晶性グラファイト 35 部と導電性カーボンブラック 4 部を添加し、サンドミル分散し、これをスプレーガンを用いて金属円柱 (E P - H 用スリーブ) に塗布し、膜厚約  $10 \mu\text{m}$  の樹脂被覆層を形成した。

#### 【0157】

次にトナーを作製した。スチレン - 2 エチルヘキシルアクリレート - アクリル酸共重合体 100 部に対し、カーボンブラック 5 部、エステルワックス 6 部、アゾ系鉄錯体化合物 (負荷電制御剤) 3 部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合後、130 に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した。粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、トナーの粒度分布が、重量平均粒径  $7.2 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$  以下の粒子の個数割合が 12.4%、 $12.7 \mu\text{m}$  以上の粒子の重量割合が 0.3% の黒色非磁性トナーを得た。このトナーに、シランカップリング剤で疎水化処理したコロイダルシリカを 1.4% 外添して用いた。

#### 【0158】

画出し評価は、キヤノン社製 L B P - 2030 の改造機を用いた。23 / 5% R H の常温低湿 (N / L) 環境と、30 / 80% R H の高温高湿 (H / H) 環境にて、各 5 千枚までの画出し評価を行った。結果を表 7 及び 8 にまとめて示す。

#### 【0159】

##### [ 評価方法 ]

##### ( 1 ) 画像濃度

画像比率 5.5% のテストチャート上の 5 mm 黒丸の濃度を、反射濃度計 R D 9 1 8 (マクベス製) により反射濃度測定を行い、5 点の平均値をとって画像濃度とした。

#### 【0160】

##### ( 2 ) カブリ

適性画像におけるベタ白画像の反射率を測定し、更に未使用の転写紙の反射率を測定し、(ベタ白画像の反射率の最悪値 - 未使用転写紙の反射率の最高値) をカブリ濃度とした。反射率は T C - 6 D S (東京電色製) で測定した。ここで、測定値を目視で判断した場合、1.5 以下は目視ではほとんど確認できないレベル、2.0 ~ 3.0 程度はよく見ると確認できるレベル、4.0 を超えると一見してカブリが確認できるレベルである。

#### 【0161】

##### ( 3 ) トナー帯電量 ( Q / M ) 及びトナー搬送量 ( M / S )

現像スリーブ上に担持されたトナーを、金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集し、その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量 Q、捕集されたトナー重量 M と、トナーを吸引した面積 S から、単位重量当りの電荷量  $Q / M$  ( m C / k g ) と単位面積当たりのトナー重量  $M / S$  ( g / m<sup>2</sup> ) を計算し、それぞれのトナー帯電量 ( Q / M )、トナー搬送量 ( M / S ) とした。

#### 【0162】

##### ( 4 ) スリーブゴースト

ベタ画像を出した時に発生するスリーブ 1 周目とそれ以降の画像の濃淡差について、下記の基準にて評価した。

：濃淡差が全くない。

：画像濃度には現れないが、透かしてみるとやや濃淡差がわかる程度で問題なし。

：画像濃度にはほとんど現れないが、見た目に濃淡差が確認できる。

：見た目に濃淡差がわかり、マクベスで測定して 0.01 程度の反射濃度差がある。

：濃淡差がやや目立つ。実用下限レベル。

×：濃淡差が画像濃度差にはっきり現れる。実用上問題有り。

×：かなり濃度差があるレベル。

#### 【0163】

## ( 5 ) ハーフトーン均一性

ハーフトーンの均一性について下記の基準で評価した。

： 均一な画像。

： よく見ると若干濃淡があるが、気にならないレベル。

： モヤモヤ状の濃淡差がやや出ているが、スジ又は帯状の濃淡差が確認されるが、問題とはならないレベル。

：      と      の中間。

： モヤモヤ状の濃淡差あるいは、スジ又は帯状の濃淡差が、遠目にも確認できる。実用下限レベル。

× ： 鮫肌状のモヤモヤが全体に出ているもしくは、スジがかなりはっきり確認される。

10

×      ： 濃度のあまり出ていない部分がある。

【 0 1 6 4 】

< 実施例 1 1 >

実施例 1 0 において、イミダゾール化合物 ( A 1 ) の添加量を 2 0 部とした以外は実施例 1 0 と同様にして塗料を作製した ( N - 3 6 )。この塗料を用い、実施例 1 0 と同様のブレードを作製し、実施例 1 0 と同様の評価を行った。結果を表 7 及び 8 にまとめて示す。

【 0 1 6 5 】

< 比較例 8 >

実施例 1 0 で用いたナイロン樹脂を単独で用いてブレードコートしたものをを用いた。これを実施例 1 0 と同様の方法にて評価を行った。結果を表 7 及び 8 にまとめて示す ( 塗料 M - 3 7 )。

20

【 0 1 6 6 】

< 比較例 9 >

実施例 1 0 で、イミダゾール化合物 ( A 1 ) を添加しないもの ( 塗料 M - 3 8 ) を用いてコートし、ブレードを作製し用いた。これを実施例 1 0 と同様の方法により評価を行った。結果を表 7 及び 8 にまとめて示す。

【 0 1 6 7 】

< 比較例 1 0 >

実施例 1 0 で、第 4 級アンモニウム塩化合物 ( 3 ) を添加せずに、イミダゾール化合物 ( A 1 ) をサンドミルで分散し塗料 ( M - 3 9 ) として用い、コートキャリアを作製した。これを実施例 1 0 と同様の方法により評価を行った。結果を表 7 及び 8 にまとめて示す。

30

【 0 1 6 8 】

【 表 3 】

N / L		初 期							10万枚後						
サンプル	塗料	画像濃度	かり	Q/M	M/S	フロッチ	均一性	ゴースト	画像濃度	かり	Q/M	M/S	フロッチ	均一性	ゴースト
実施例1	N-20	1.51	1.3	-15.2	1.20	◎	◎	◎	1.49	1.3	-14.9	1.15	◎	○	◎
実施例2	N-21	1.50	1.5	-14.3	1.20	◎	◎	◎	1.48	1.3	-13.9	1.14	◎	○	◎
実施例3	N-22	1.51	1.2	-16.5	1.18	◎	◎	○	1.49	1.5	-16.0	1.10	◎	○	◎
実施例4	N-23	1.51	1.4	-16.2	1.25	◎	◎	○	1.49	1.6	-16.0	1.19	◎	○	◎
実施例5	N-24	1.50	1.5	-14.8	1.18	◎	◎	◎	1.49	1.3	-14.8	1.20	◎	○	◎
実施例6	N-25	1.51	1.6	-15.5	1.23	◎	◎	○	1.49	1.7	-15.0	1.19	◎	○	○
実施例7	N-26	1.49	1.6	-16.7	1.20	◎	◎	○	1.47	1.8	-14.8	1.15	◎	○	○
比較例1	M-27	1.47	2.3	-8.5	1.10	◎	◎	○	1.35	2.9	-5.7	0.83	△	△	P1
比較例2	M-28	1.43	2.5	-20.3	1.23	◎	○	△○	1.25	3.1	-20.9	0.92	△	○△	P2
比較例3	M-19	1.47	2.0	-6.3	1.07	◎	○△	N1	1.27	3.0	-4.2	0.65	◎	△	N2
比較例4	M-29	1.40	2.3	-5.7	1.03	◎	○△	N1	1.19	3.5	-3.8	0.60	◎	△	N2

【 0 1 6 9 】

【 表 4 】

10

20

30

40

H / H		初 期							10万枚後						
サンプル	塗料	画像濃度	ガリ	Q/M	M/S	フロッチ	均一性	ゴースト	画像濃度	ガリ	Q/M	M/S	フロッチ	均一性	ゴースト
実施例1	N-20	1.45	0.8	-13.7	1.10	◎	◎	○	1.43	1.2	-12.5	1.0	◎	◎	○
実施例2	N-21	1.43	1.0	-12.9	1.11	◎	◎	○	1.42	1.3	-11.7	1.1	◎	○	○
実施例3	N-22	1.45	0.9	-15.0	1.09	◎	◎	○	1.43	1.2	-13.8	1.0	◎	◎	○
実施例4	N-23	1.45	1.2	-14.8	1.12	◎	◎	○	1.43	1.4	-14.0	1.1	◎	◎	○
実施例5	N-24	1.43	1.2	-12.9	1.10	◎	◎	○	1.42	1.3	-12.0	1.1	◎	○	○
実施例6	N-25	1.45	1.3	-14.0	1.11	◎	◎	○	1.43	1.5	-12.8	1.1	◎	◎	○
実施例7	N-26	1.42	1.3	-14.2	1.09	◎	◎	○	1.40	1.5	-12.6	1.0	◎	○	○△
比較例1	M-27	1.35	1.6	-6.0	0.99	◎	○△	△○	1.09	2.5	-4.1	0.8	◎	△×	N2
比較例2	M-28	1.45	1.8	-16.9	1.13	○△	◎	○△	1.20	3.2	-14.5	1.1	◎	△	P2
比較例3	M-19	1.18	1.5	-4.2	0.97	◎	△	N1	0.95	2.4	-3.5	0.5	○△	×	N1
比較例4	M-29	1.15	1.4	-3.9	0.96	◎	△	N1	0.84	2.3	-2.9	0.5	△○	×	N1

【 0 1 7 0 】

【 表 5 】

10

20

30

40



N/L		初 期					2 万 枚 後				
サンプル	塗料	画像濃度	トリボ	カブリ	ゴースト	均一性	画像濃度	トリボ	カブリ	ゴースト	均一性
実施例8	N-30	1.50	-43.5	1.0	◎	◎	1.45	-40.0	2.0	◎	○
実施例9	N-31	1.50	-40.5	1.1	◎	◎	1.44	-35.5	2.3	◎	○
比較例5	M-32	0.85	-12.0	3.8	○	△×	0.42	-8.2	4.3	×	×
比較例6	M-33	0.53	-6.3	4.5	○	△×	0.30	-4.1	5.5	×	×
比較例7	M-34	1.47	-59.4	1.7	◎	○	0.75	-63.5	3.8	△	×

【 0 1 7 1 】

【 表 6 】

10

20

30

40

H/H		初 期					2 万 枚 後				
サンプル	塗料	画像濃度	トリボ	カブリ	ゴースト	均一性	画像濃度	トリボ	カブリ	ゴースト	均一性
実施例8	N-30	1.46	-37.0	0.8	◎	○	1.41	-35.0	2.7	○△	○△
実施例9	N-31	1.46	-35.2	1.0	◎	○	1.40	-32.9	2.8	○△	○△
比較例5	M-32	0.79	-9.3	1.2	△×	△×	0.30	-2.0	2.0	×	×
比較例6	M-33	0.48	-4.4	1.2	×	×	0.12	-1.3	1.0	×	×
比較例7	M-34	1.50	-46.0	0.8	◎	◎	1.35	-38.0	4.5	○△	○△

【 0 1 7 2 】

【 表 7 】

10

20

30

40

N/L		初 期						5 千 枚 後					
サンプル	塗料	画像濃度	カブリ	Q/M	M/S	ゴースト	均一性	画像濃度	カブリ	Q/M	M/S	ゴースト	均一性
実施例10	N-35	1.53	1.8	-31.5	0.85	◎	◎	1.50	2.1	-30.3	0.80	◎	○
実施例11	N-36	1.54	1.5	-27.0	0.78	◎	◎	1.50	2.0	-26.3	0.78	◎	○
比較例8	M-37	1.35	3.4	-39.8	1.01	△○	○	1.20	4.1	-41.8	1.05	△×	○△
比較例9	M-38	1.05	1.7	-15.4	0.53	○△	△	1.15	2.7	-10.3	0.50	△×	△×
比較例10	M-39	1.30	3.5	-41.5	1.10	△	○△	1.03	4.5	-43.8	1.10	△×	△○

【 0 1 7 3 】

【 表 8 】

10

20

30

40

H/H		初期						5 千枚 後					
サンプル	塗料	画像濃度	カブリ	Q/M	M/S	ゴースト	均一性	画像濃度	カブリ	Q/M	M/S	ゴースト	均一性
実施例10	N-35	1.45	1.2	-28.3	0.77	○	◎	1.40	1.9	-28.1	0.74	○	○
実施例11	N-36	1.41	1.0	-25.5	0.72	○	◎	1.38	1.5	-23.3	0.68	○	○
比較例8	M-37	1.35	2.7	-35.8	0.98	○	○	1.33	4.0	-34.1	0.92	○△	△×
比較例9	M-38	1.00	3.1	-10.8	0.43	△○	△×	0.78	2.0	-7.3	0.37	△×	×
比較例10	M-39	1.27	2.8	-38.3	1.05	○	○△	0.98	4.2	-36.3	0.96	○△	△×

【 0 1 7 4 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように、本発明によれば、樹脂層中の第4級アンモニウム塩化合物と含窒素複素環化合物の処方比を変化させることで、帯電量をリニアに変化させることができるため、負帯電性トナーを好適なトリボにコントロールすることのできる摩擦帯電付与部材が提供できる。また、処方比の変化に対する帯電量の変化がなだらかなため、秤量誤差程度の処方のズレでは、トナーのトリボに与える影響は小さく、生産上のラチチュードが広い。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 5 】

また、樹脂被覆層の強度を損なわない構成であるため、表面性が安定し、長期の画出し耐久においても、良好な画像が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】キャリアを用いる二成分現像装置の構成例を示す模式図である。

【図 2】一成分磁性トナーを用いる現像装置の構成例を示す模式図である。

【図 3】一成分磁性トナーを用いる現像装置の他の構成例を示す模式図である。

【図 4】一成分非磁性トナーを用いる現像装置の構成例を示す模式図である。

【図 5】スリーブがドラムに接触する現像方法用現像装置を模式的に示した例である。

【図 6】傾斜式の表面帯電量測定装置の測定原理を示す模式図である。

10

【図 7】本発明の樹脂被覆層の摩擦帯電特性に与える効果および比較例の摩擦帯電特性を示すグラフである。

【図 8】キャリアを用いた二成分トリボを測定する装置の模式図である。

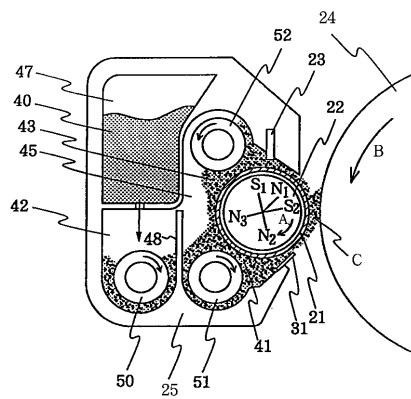
## 【符号の説明】

- 1、24、71、91 静電潜像担持体（感光ドラム）
- 2、11、23、72、101 現像剤層厚規制部材（規制ブレード）
- 3、25、73、102 現像容器（ホッパー）
- 4、40、41、43、87 現像剤（トナー、キャリア）
- 5、22 マグネットローラー
- 6、76、94、97、99 基体
- 7、74、77、92、93、96 被覆層
- 8、21、78、95 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 9 現像バイアス電源
- 10、80、103 攪拌部材
- 31 シール部材
- 42、45、47 攪拌室
- 48 隔壁
- 50、51、52、98 トナー搬送部材
- A 現像スリーブ回転方向
- B 感光体回転方向
- C、D、E 現像部

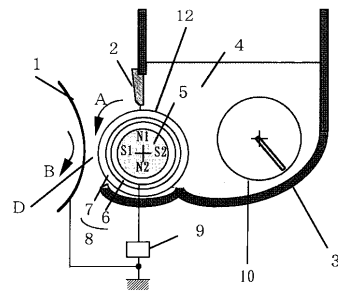
20

30

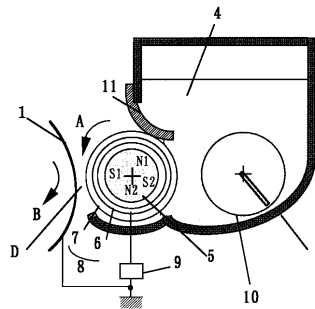
【図 1】



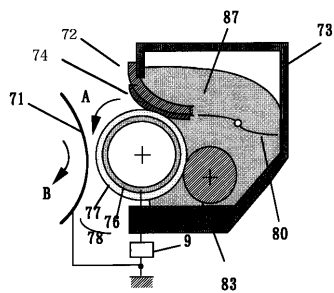
【図 2】



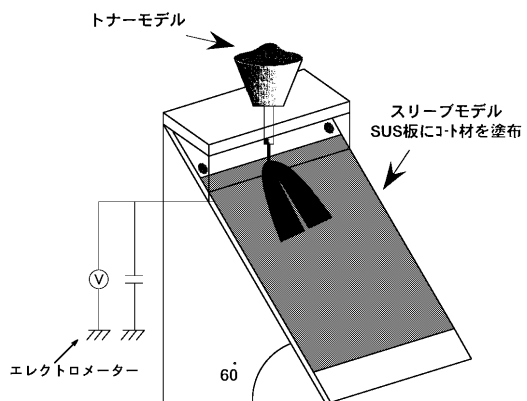
【図 3】



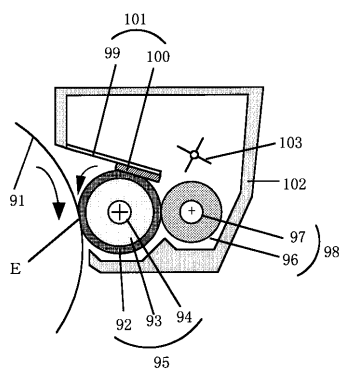
【図 4】



【図 6】

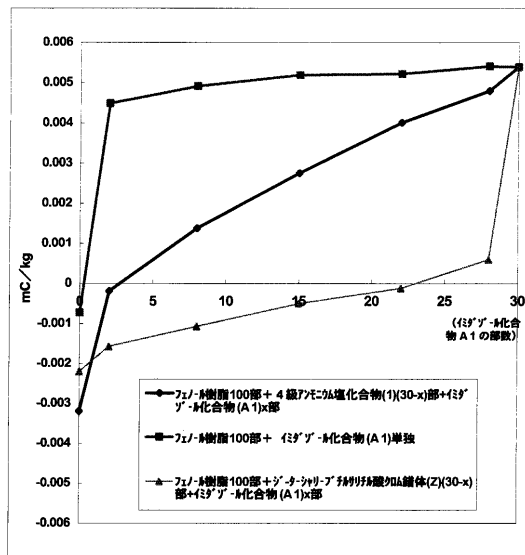


【図 5】

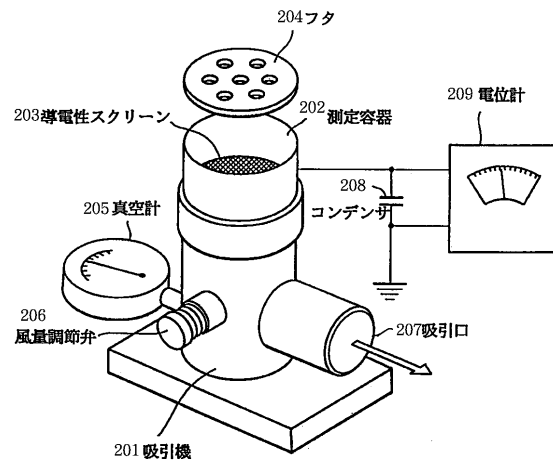


傾斜法による摩擦帯電量の測定モデル

【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 岡本 直樹  
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 齊木 一紀  
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 嶋村 正良  
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 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平4-204666(JP,A)  
特開平1-140168(JP,A)  
特開平4-264454(JP,A)  
特開平4-3171(JP,A)  
特開平10-326040(JP,A)  
特開平10-333363(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 15/08  
G03G 9/113