

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-352092  
(P2005-352092A)

(43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>**G03G 15/08****F16C 13/00****G03G 9/107****G03G 9/113**

F 1

G 03 G 15/08

F 16 C 13/00

G 03 G 9/10

G 03 G 9/10

G 03 G 9/10

5 0 1 D

A

E

3 5 1

3 3 1

テーマコード(参考)

2 H 005

2 H 077

3 J 103

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号

特願2004-172071 (P2004-172071)

(22) 出願日

平成16年6月10日 (2004.6.10)

(71) 出願人 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 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(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

(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】現像装置およびそれを用いた画像形成装置

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐磨耗性に優れ、あらゆる環境下での長期耐久においても、現像剤の搬送性が安定し、プロッチャトナー融着、カブリ、キャリア付着、濃度低下等を有効に防止し、高品位の画像が得られる現像装置を提供することである。

【解決手段】 現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制する現像剤層厚規制部材を有し、層厚規制部材と現像剤担持体間を通過し形成された非磁性トナーと磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤の現像剤層を潜像担持体に對向する現像領域へと担持搬送し、現像剤担持体上の非磁性トナーにより潜像担持体上に形成された潜像を現像し可視像化する現像装置において、

現像剤担持体は、少なくとも基体および該基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、樹脂被覆層は、少なくとも被覆樹脂および被覆樹脂中に分散された黒鉛化度  $p$  (0.02) が 0.20  $p$  (0.02) 0.95 であり、かつ、押し込み硬さ値 HUT [68] が 15 ~ 60 である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、該現像剤担持体上の現像剤層厚を規制する現像剤層厚規制部材を有し、該層厚規制部材と該現像剤担持体間を通過し形成された非磁性トナーと磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤の現像剤層を潜像担持体に対向する現像領域へと担持搬送し、該現像剤担持体上の該非磁性トナーにより該潜像担持体上に形成された潜像を現像し可視像化する現像装置において、

該現像剤担持体は、少なくとも基体および該基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、該樹脂被覆層は、少なくとも被覆樹脂および該被覆樹脂中に分散された黒鉛化度  $p$  (0.02) が 0.20  $p$  (0.02) 0.95 であり、かつ、押し込み硬さ値 HUT [68] 10 が 15 ~ 60 である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする現像装置。

## 【請求項 2】

前記現像剤担持体表面の摩擦係数  $\mu_s$  が 0.10  $\mu_s$  0.35 であることを特徴とする請求項 1 に記載の現像装置。

## 【請求項 3】

該黒鉛化粒子はメソカーボンマイクロビーズ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の現像装置。

## 【請求項 4】

該黒鉛化粒子はバルクメソフェーズピッチ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の現像装置。

## 【請求項 5】

該黒鉛化粒子の個数平均粒径が 0.5 ~ 25.0  $\mu m$  であ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現像装置。

## 【請求項 6】

該キャリア粒子は少なくともその表面に樹脂成分を有す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現像装置。

## 【請求項 7】

該キャリア粒子が、結着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の現像装置。

## 【請求項 8】

像担持体と像担持体面を帯電するための帯電手段と、  
帯電処理された像担持体に静電潜像を形成するための情報書き込み手段と、  
現像容器内に収容されている現像剤を担持するための現像剤担持体と、  
該現像剤担持体に担持されている該現像剤を現像剤層厚規制部材により規制するための規制手段と、

該現像剤担持体に担持されている該現像剤を該現像剤担持体と静電潜像保持体とが対向する現像領域へ搬送するための搬送手段と、

潜像担持体上に形成されている静電潜像を現像するための現像手段と、  
可視化した現像剤像を転写材に転写するための転写手段と、  
転写材上に転写された転写画像を加熱定着するための定着手段を少なくとも有し、  
且つ、該静電潜像を現像するための現像手段が現像された画像を転写材に転写した後に、  
潜像保持体に残留した現像剤を回収するためのクリーニング手段を兼ねる画像形成装置において、

該現像剤は、非磁性トナー及び磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤であり、

該現像剤担持体は、少なくとも基体および該基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、該樹脂被覆層は、少なくとも被覆樹脂および該被覆樹脂中に分散された黒鉛化度  $p$  (0.02) が 0.20  $p$  (0.02) 0.95 であり、かつ、押し込み硬さ値 HUT [68] が 15 以上である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記現像剤担持体表面の摩擦係数  $\mu_s$  が  $0.10 \mu_s \sim 0.35$  であることを特徴とする請求項 8 に記載の画像形成装置。

【請求項 10】

該黒鉛化粒子はメソカーボンマイクロビーズ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の画像形成装置。

【請求項 11】

該黒鉛化粒子はバルクメソフェーズピッチ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の画像形成装置。

【請求項 12】

該黒鉛化粒子の個数平均粒径が  $0.5 \sim 25.0 \mu m$  であることを特徴とする請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 13】

該キャリア粒子は少なくともその表面に樹脂成分を有することを特徴とする請求項 8 乃至 12 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 14】

該キャリア粒子が、結着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアであることを特徴とする請求項 8 乃至 13 のいずれかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法において、電子写真感光体、或いは静電記録誘電体等の像担持体上に形成された潜像を現像して顕像化するために用いられる現像装置及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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保持体（感光ドラム）上に電気的潜像を形成し、次いで静電潜像を現像剤（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】

一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法としては大別してトナーとキャリアとを混合した二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアを用いることなくトナー単独で潜像を現像するいわゆる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

【0004】

これらの電子写真法による画像形成は、文書複写としては一応満足できるレベルに達しているものの、コンピュータの発達、ハイビジョンの発達等により求められるフルカラー画像の出力画像に対しては、今後も更なる高画質化、高品位化が望まれている。

【0005】

従来、これらのフルカラー画像を出力するには、二成分系現像剤が用いられてきた。この現像方法においては、キャリアは摩擦帯電により電荷をトナーに付与し、またこの電荷による静電引力によりその表面にトナーを担持する。トナーとキャリアを有する現像剤は磁石を内包する現像スリーブ上に現像剤層厚規制部材により所定の層厚にコートされ、磁気力および現像スリーブ表面の摩擦抵抗を利用することによって静電潜像担持体（感光体）と現像スリーブとの間に形成される現像領域に搬送され現像される。

【0006】

一般にかかる二成分系現像剤を構成するキャリアは、鉄粉に代表される導電性キャリアと、鉄粉、ニッケル、フェライトの如き磁性粒子の表面を絶縁性樹脂により被覆したいわゆる絶縁性キャリアに大別される。高画質化を図るために現像領域に交番電界を印加する場合、キャリアの抵抗が低いと潜像電位をキャリアがリークし、良好な現像画像を得られ

10

20

30

40

50

なくなるため、キャリアとしてはある程度以上の抵抗が必要である。キャリアコアが導電性の場合、キャリアコアを樹脂などでコートし抵抗を制御して用いるのが好ましい。

#### 【0007】

このために抵抗がある程度高いフェライト、磁性体分散型樹脂粒子等がコア材として好ましく用いられている。特に磁性体分散型樹脂キャリアの場合は、鉄粉やフェライトよりも比重が小さく、単位体積あたりの磁化の強さがより小さくなるため、磁力による磁気ブラシが硬くなるのを防ぎ、はき目、ガサツキ等を抑えることができ、トナーに対するシェアも少ないので、高画質化に加えて高い耐久性を達成できる。

#### 【0008】

これらのことから抵抗がある程度高い磁性体分散型樹脂微粒子がキャリアとして好ましく用いられている。

#### 【0009】

またこれらの画像形成装置は、近年、省スペース等の観点から小型化が進められてきたが、装置を構成する像担持体や各工程手段機器をそれぞれ小型化するだけでは小型化には限界があった。また、転写材に対するトナー画像転写後の感光体面に残留しているトナーはクリーニング手段（クリーニング装置）によって除去されて廃トナーとなるが、環境保全や資源の有効利用などの点から、そのような廃トナーは出ないことが望ましい。

#### 【0010】

そこで、現像手段で転写材に対するトナー画像転写後の感光体面に残留しているトナーのクリーニング手段を兼ねることで、専用機器としてのクリーニング手段の配設をなくした「現像同時クリーニング」または「クリーナーレス」と呼ばれる画像形成装置が出現している（特許文献1～10など）。

#### 【0011】

現像同時クリーニングは、転写部から現像部へ感光体上の転写残余トナーを移行させ、それを現像手段のトナー担持体（トナー供給体、現像部材）にて次工程以後の現像時にトナー担持体に印加する直流電圧と感光体表面電位間の電位差である、かぶり取り電位差V<sub>b a c k</sub>によって回収するものである。これによれば、専用機器としてのクリーニング装置がなくとも、転写残余トナーは現像手段にて回収されて次工程以後の現像に用いられるため、廃トナーをなくすことができる。また、専用機器としてのクリーニング装置の配設がないので、スペースの面での利点も大きく、装置を大幅に小型化できるようになる。しかしながら、このような方式は回収したトナーと現像容器内のトナーが混在することによる異常な帯電をもつトナーの発生など帯電制御が難しい等の課題が残る。

#### 【0012】

また前述したクリーナーレスを達成するためには転写後の残留トナーは極力少ないとが好ましい。このために現像剤の転写性を向上させて残留トナーを低減する目的でトナーの球形化が行われてきているが、このような球形トナーは帯電を好適に制御することが難しい。具体的には、トナーの表面がより平滑なため過剰帯電し易く、チャージアップしてしまい、キャリア表面及びスリーブ表面に固着し、キャリアとの摩擦機会が持てずにトナーが好適な電荷を持てなくなる問題が生じやすい。更にスリーブ表面に固着した場合には、現像剤に対し十分な搬送性を持つことが出来なくなる。このため、このような状況下で画像を形成すると、充分な現像が行われず、プロッタや画像濃度低下、文字飛び散り等の多い画像となってしまう。

#### 【0013】

また、前述した磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを成分とする現像剤においては、フェライト系のキャリアに比較するとトナーに対する摩擦帯電性が不安定であり、現像剤により形成される可視像にカブリが発生しやすいという問題がある。即ち、このような現像剤を使用した場合には、その使用に伴って磁性体分散型樹脂微粒子キャリアの表面にトナー粒子が付着するため、キャリア粒子の電気抵抗が増大してバイアス電流が低下し、しかも摩擦帯電性が不安定となり、これらの結果、形成される可視像の画像濃度の低下が起こり、またカブリが増大してしまう。

10

20

30

40

50

## 【0014】

これらの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、現像剤担持体として、摩擦帶電可能な樹脂中にカーボンブラック、結晶性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被覆を現像剤担持体基体上に形成する方法が、特許文献11等に開示されている。二成分現像方法においても現像剤担持体の樹脂被覆層は、トナーに適正な電荷を付与する機能を果たすことが従来からの検討により明らかになっており、これらの方法により現像剤担持体への付着や過剰な電荷を有する現像剤の発生などの現象は大幅に軽減される。

## 【0015】

しかしながら、この方法では、樹脂中にカーボンブラック、結晶性グラファイトなどを多量に添加した場合には、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などに対しては良好となるが、現像剤への帶電付与能力が不十分となり、特に高温高湿の環境下においては十分な画像濃度を得られにくい。更に、これらを多量に添加した場合には被覆層が脆性化して削れ易くなり、耐久を進めていった場合に被覆層の表面粗さや表面組成が変化して、現像剤の搬送不良や帶電付与の不均一化が起こり易くなる。

## 【0016】

一方、添加量が少量の場合には、結晶性グラファイト及びカーボンブラックの如き導電性微粉末の効果が薄く、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に対して不十分であるという問題が残る。

## 【0017】

また、特許文献12においては、樹脂中に結晶性グラファイト及びカーボン等の導電性微粉末、更に球状粒子を分散させた導電性被覆層を金属基体上に設けた現像スリーブが提案されている。この現像スリーブでは、被覆層の耐磨耗性がある程度向上するとともに、被覆層表面の形状も均一化し、耐久的な使用による表面粗さの変化も比較的少なくなることから、スリーブ上の現像剤のコーティングが安定して、現像剤の搬送性やトナーの帶電付与性をある程度均一化することができ、画像濃度、画像濃度ムラ等に問題が無く、画質が安定化する傾向にある。しかしながら、このような現像スリーブにおいても、更なる長期間の耐久的な使用による耐磨耗性の点において、現像スリーブ被覆層の球状粒子や結晶性グラファイトが摩耗あるいは脱落することで生じる被覆層表面の粗さの変化や粗さの不均一化、それに伴う搬送性の低下、被覆層へのトナー汚染及びトナー融着等が生じ、画像不良の原因となる。

## 【0018】

特許文献13において、導電性被覆層中に低比重且つ導電性の球状粒子が分散することにより、被覆層の耐磨耗性及び被覆層表面の形状が均一化し、被覆層が若干摩耗した際にも搬送性の低下やトナー汚染及びトナー融着が抑制されうる現像スリーブが提案されている。しかしながら、この現像スリーブにおいても、耐磨耗性、均一な帶電付与性及びトナーへの帶電付与能力の点で完全ではない。更なる長期間の耐久的な使用においては、被覆層表面の導電性球状粒子が存在しない部分から、結晶性グラファイト等の導電性粒子が摩耗あるいは脱落しやすく、この摩耗及び脱落した部分から被覆層の摩耗が促進されてトナー汚染及び融着が生じ、搬送性の低下しましたトナーの帶電が不安定となり画像不良の原因となる。

## 【0019】

さらに二成分現像方法の場合には、前述したように、トナーとキャリアとの摩擦だけでなくトナーと現像剤担持体との摩擦により帶電されるのに加えて、現像剤担持体とキャリア粒子の間にも摩擦による帶電が生ずる。特に抵抗が比較的高い磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた場合、現像剤担持体とキャリア間の摩擦帶電性が現像性に与える影響は大である。例えば、キャリアと現像剤担持体間の摩擦帶電性が不適切な関係にあると、トナーのチャージアップによりキャリアに強く付着し、現像性が低下したり、キャリアのスペントを促進したりする。また、磁性体分散型キャリアがトナーと反対極性に強く帶電することにより、感光体の非画像部に付着する、所謂キャリアカブリ(付着)を発生するこ

10

20

30

40

50

とになる。従って、現像剤担持体とキャリア粒子の摩擦帶電性を制御することが良好な画像を得るために重要であり、そのための被覆層形成材料が求められている。

#### 【0020】

- 【特許文献1】特開昭59-133573号公報
- 【特許文献2】特開昭62-203182号公報
- 【特許文献3】特開昭63-133179号公報
- 【特許文献4】特開昭64-20587号公報
- 【特許文献5】特開平2-51168号公報
- 【特許文献6】特開平2-302772号公報
- 【特許文献7】特開平5-2287号公報
- 【特許文献8】特開平5-2289号公報
- 【特許文献9】特開平5-53482号公報
- 【特許文献10】特開平5-61383号公報
- 【特許文献11】特開平01-277265号公報
- 【特許文献12】特開平03-200986号公報
- 【特許文献13】特開平08-240981号公報

10

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0021】

すなわち、本発明の目的は、耐磨耗性に優れ、あらゆる環境下での長期耐久においても、現像剤の搬送性が安定し、プロッチやトナー融着、カブリ、キャリア付着、濃度低下等を有効に防止し、高品位の画像が得られる現像装置、画像形成装置を提供することである。

20

#### 【0022】

また本発明の目的は、現像剤担持体とキャリア間の、また現像剤担持体とトナー間の摩擦帶電の好適な関係を有する現像装置、画像形成装置形成を提供することである。

#### 【0023】

さらに本発明の目的は、あらゆる環境下での長期耐久においても、現像剤の過剰帶電を防止し、プロッチやトナー融着、カブリ、キャリア付着、濃度低下等を有効に防止し得る現像装置及び画像形成装置を提供することにある。

30

#### 【0024】

また本発明の目的は、磁性体分散型樹脂微粒子をキャリアとして用いた場合においても、あらゆる環境下で長期にわたり均一で好適な摩擦帶電性が得られ、耐磨耗性に優れ、現像剤の搬送性が安定した、濃度低下やカブリ等の少ない画像が得られる現像装置、画像形成装置を提供することである。

40

#### 【0025】

さらにまた本発明の目的は、潜像を現像する手段が現像した画像を転写材に転写した後に、潜像保持体に残留した現像剤を回収するクリーニング手段を兼ねる画像形成装置において、あらゆる環境下で長期にわたり均一で好適な摩擦帶電性が得られ、耐磨耗性に優れ、現像剤の搬送性が安定した、濃度低下やカブリ等の少ない画像が得られる現像装置、画像形成装置を提供することである。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0026】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、非磁性トナーと磁性を有するキャリア粒子からなる二成分現像剤を用いる現像装置および画像形成装置において、現像剤担持体表面の樹脂被覆層を特定の範囲の黒鉛化度と押し込み硬さ値を有する黒鉛化粒子を樹脂中に分散させた構成にすることにより、均一な表面形状と潤滑性を有する樹脂被覆層が形成されると共に樹脂被覆層の表面から黒鉛化粒子が摩耗や脱離を起こしにくくなることを見出した。また、現像剤担持体を上記構成とすることにより、樹脂被覆層が磨耗したとしても樹脂被覆層中から再び黒鉛化粒子が露出するため、多数枚の画出しにおい

50

ても現像剤担持体の表面被覆層の粗さ、表面形状の均一性及び表面の材料組成の変化を抑制できる効果を見出した。更に該黒鉛化粒子を含有させた樹脂被覆層は耐磨耗性に優れ、トナー汚染やトナーのチャージアップを発生させることが無く、迅速且つ均一に適度な帶電量を付与する効果があることを本発明者らは見出した。

## 【0027】

すなわち、本発明の目的は以下により達成される。

(1) 現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制する現像剤層厚規制部材を有し、層厚規制部材と現像剤担持体間を通過し形成された非磁性トナーと磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤の現像剤層を潜像担持体に対向する現像領域へと担持搬送し、現像剤担持体上の非磁性トナーにより潜像担持体上に形成された潜像を現像し可視像化する現像装置において、

現像剤担持体は、少なくとも基体および該基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、樹脂被覆層は、少なくとも被覆樹脂および被覆樹脂中に分散された黒鉛化度  $p(002)$  が  $0.20 \ p(002) 0.95$  であり、かつ、押し込み硬さ値 HUT [68] が  $15 \sim 60$  である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする現像装置。

(2) 前記現像剤担持体表面の摩擦係数  $\mu_s$  が  $0.10 \ \mu_s 0.35$  であることを特徴とする(1)に記載の現像装置。

(3) 前記黒鉛化粒子はメソカーボンマイクロビーズ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする(1)または(2)に記載の現像装置。

(4) 前記黒鉛化粒子はバルクメソフェーズピッチ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする(1)または(2)に記載の現像装置。

(5) 前記黒鉛化粒子の個数平均粒径が  $0.5 \sim 25.0 \ \mu m$  であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の現像装置。

(6) 前記キャリア粒子は少なくともその表面に樹脂成分を有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の現像装置。

(7) 前記キャリア粒子が、結着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアであることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の現像装置。

(8) 像担持体と像担持体面を帯電するための帯電手段と、

帯電処理された像担持体に静電潜像を形成するための情報書き込み手段と、

現像容器内に収容されている現像剤を担持するための現像剤担持体と、

該現像剤担持体に担持されている該現像剤を現像剤層厚規制部材により規制するための規制手段と、

該現像剤担持体に担持されている該現像剤を該現像剤担持体と静電潜像保持体とが対向する現像領域へ搬送するための搬送手段と、

潜像担持体上に形成されている静電潜像を現像するための現像手段と、

可視化した現像剤像を転写材に転写するための転写手段と、

転写材上に転写された転写画像を加熱定着するための定着手段を少なくとも有し、

且つ、静電潜像を現像するための現像手段が現像された画像を転写材に転写した後に、潜像保持体に残留した現像剤を回収するためのクリーニング手段を兼ねる画像形成装置において、

現像剤は、非磁性トナー及び磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤であり、

現像剤担持体は、少なくとも基体および基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、樹脂被覆層は、少なくとも被覆樹脂および被覆樹脂中に分散された黒鉛化度  $p(002)$  が  $0.20 \ p(002) 0.95$  であり、かつ、押し込み硬さ値 HUT [68] が  $15 \sim 60$  である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする画像形成装置。

(9) 前記現像剤担持体表面の摩擦係数  $\mu_s$  が  $0.10 \ \mu_s 0.35$  となるような表面に形成したことを特徴とする画像形成装置。

(10) 前記黒鉛化粒子はメソカーボンマイクロビーズ粒子を黒鉛化して得られたものであることを特徴とする(8)又は(9)の画像形成装置。

(11) 前記黒鉛化粒子はバルクメソフェーズピッチ粒子を黒鉛化して得られたものであ

10

20

30

40

50

ることを特徴とする(8)又は(9)の画像形成装置。

(11)前記黒鉛化合物の個数平均粒径が0.5~25.0μmであることを特徴とする(8)~(10)のいずれかに記載の画像形成装置。

(12)前記キャリア粒子は少なくともその表面に樹脂成分を有することを特徴とする(8)~(11)のいずれかに記載の画像形成装置。

(13)前記キャリア粒子が、結着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアであることを特徴とする(8)~(12)のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【発明の効果】

#### 【0028】

本発明の二成分現像剤を用いた現像装置および画像形成装置によれば、耐磨耗性に優れ、高温高湿下などあらゆる環境下での長期耐久においても、現像剤の搬送性が安定し、プロッチやトナー融着、カブリ、キャリア付着、濃度低下等を有効に防止し、高品位の画像が得られる二成分現像剤を用いた現像装置、画像形成装置を提供することができる。

#### 【0029】

また本発明によれば、現像剤担持体とキャリア間の、また現像剤担持体とトナー間の摩擦帶電の好適な関係を有する二成分現像剤を用いた現像装置、画像形成装置を提供することができる。

#### 【0030】

さらに本発明により、あらゆる環境下での長期耐久においても、現像剤の過剰帶電を防止し、プロッチやトナー融着、カブリ、キャリア付着、濃度低下等を有効に防止し得る二成分現像剤を用いた現像装置及び画像形成装置を提供することができる。

#### 【0031】

またさらに本発明により、磁性体分散型樹脂微粒子をキャリアとして用いた場合においても、あらゆる環境下で長期にわたり均一で好適な摩擦帶電性が得られ、耐磨耗性に優れ、現像剤の搬送性が安定した、濃度低下やカブリ等の少ない画像が得られる二成分現像剤を用いた現像装置、画像形成装置を提供することができる。

#### 【0032】

さらにまた本発明により、潜像を現像するための現像手段が現像した画像を転写材に転写した後に、潜像保持体に残留した現像剤を回収するクリーニング手段を兼ねる画像形成装置において、あらゆる環境下で長期にわたり均一で好適な摩擦帶電性が得られ、耐磨耗性に優れ、現像剤の搬送性が安定した、濃度低下やカブリ等の少ない画像が得られる二成分現像剤を用いた現像装置、画像形成装置を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明について詳述する。まず、本発明の二成分現像装置に用いられる現像剤担持体について説明する。

#### 【0034】

本発明の現像装置は、現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制する現像剤層厚規制部材を有し、層厚規制部材と現像剤担持体間を通過し形成された非磁性トナーと磁性を有するキャリア粒子を有する二成分現像剤の現像剤層を潜像担持体に対向する現像領域へと担持搬送し、現像剤担持体上の非磁性トナーにより潜像担持体上に形成された潜像を現像し可視像化する現像装置であって、これに用いられる現像剤担持体は、少なくとも基体および基体表面に形成された樹脂被覆層を有し、前記樹脂被覆層は少なくとも被覆樹脂および被覆樹脂中に分散された黒鉛化度p(002)が0.20~p(002)0.95であり、かつ、押し込み硬さ値HUT[68]が15~60である黒鉛化粒子を含有していることを特徴とする。

#### 【0035】

上記のような特定の黒鉛化度p(002)および押し込み硬さ値HUT[68]を有する黒鉛化粒子を、現像剤担持体を構成する樹脂被覆層に含有させることにより、結晶性グラファイトを用いた場合に比較して耐磨耗性に優れ、安定した現像剤の搬送性を持たせる

10

20

30

40

50

ことができる。また前記黒鉛粒子を含有することにより、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、且つ樹脂被覆層の潤滑性や均一な導電性にも優れていることから、現像剤汚染や融着を発生し難くすることができる。更に、前記の黒鉛化粒子は現像剤担持体を構成する樹脂被覆層に含有されると現像剤に含有されるトナーへの迅速且つ均一な帯電付与性を高める効果もある。

【0036】

上記の黒鉛化度  $p(002)$  とは、Franklin の  $p$  値といわれるもので、黒鉛の X 線回折図から得られる格子間隔  $d(002)$  を測定することにより、下記式(1)を用いて求められる値である。

$$d(002) = 3.440 - 0.086(1 - p(002))^2 \quad (1)$$

【0037】

この  $p(002)$  値は、炭素の六方網目平面積み重なりのうち、無秩序な部分の割合を示すものであり、 $p(002)$  値が小さいほど黒鉛化度は大きい。

【0038】

上記黒鉛化粒子は、特開平02-105181号公報、特開平03-036570号公報等において現像剤担持体表面の被覆層中に用いられている、コーカスなどの骨剤をタルピッヂ等により固めて成形後 1000 ~ 1300 程度で焼成してから 2500 ~ 3000 程度で黒鉛化して得た人造黒鉛、あるいは天然黒鉛からなる結晶性のグラファイトとは、原材料及び製造工程が異なる。本発明に用いられる黒鉛化粒子は上記各公報に開示されているような結晶性グラファイトより黒鉛化度は若干低いものの、上記結晶性グラファイトと同様に高い導電性や潤滑性を有している。更に、本発明で用いられる黒鉛化粒子は、結晶性グラファイトの形状が鱗片状または針状であるのとは異なり、粒子の形状が概略球状でありしかも粒子自身の硬度が比較的高いことが特徴である。従って、上記のような特性を有する黒鉛化粒子は樹脂被覆層中で均一に分散しやすいため、均一な表面粗度と耐磨耗性を被覆層表面に与えることができる。これに加えて黒鉛化粒子自身の形状が変化しがたいために樹脂被覆層中の結着樹脂分等の削れ、またはその影響により粒子自身の脱落が生じたとしても、樹脂層中から粒子が再度突出あるいは露出してくることもあり、樹脂被覆層の表面形状の変化を小さくおさえることができる。

【0039】

したがって、キヤリアを用いる二成分現像装置のように、スリープ表面へ現像剤による物理的な力が強くかかるもの、すなわち現像剤による摩耗が大きくなりやすい場合には上記耐磨耗性の効果をより發揮しうる。また従来の結晶性グラファイトと同様に現像剤とスリープの鏡映力を抑える効果を有することから、現像剤がスリープ上に不動層を形成して適正な帯電を行えなくなることを防止し、長期にわたり安定した帯電付与を行うことができる。更に、現像剤担持体表面の樹脂被覆層中に上記黒鉛化粒子を含有させることで、被覆層表面にトナーのチャージアップを発生させることなく、従来の結晶性グラファイトを用いた場合よりもトナーへの迅速且つ均一な摩擦帯電付与能を向上することが可能となり、長期にわたっても良好な画像を得ることができる。

【0040】

本発明で用いられる黒鉛化粒子の黒鉛化度  $p(002)$  は 0.20 ~ 0.95 である。この  $p(002)$  は 0.25 ~ 0.75 であることが好ましく、0.25 ~ 0.70 であることがより好ましい。

【0041】

$p(002)$  が 0.95 を超える場合は、樹脂被覆層の耐磨耗性には優れるが、導電性や潤滑性が低下してトナーのチャージアップを発生する場合があり、カブリ、画像濃度等の画質が悪化しやすくなる。一方、 $p(002)$  が 0.20 未満の場合は、黒鉛化粒子の耐磨耗性の悪化により被覆層表面の耐磨耗性、樹脂被覆層の機械的強度及び搬送性、トナーへの迅速且つ均一な帯電付与性が低下してしまう。

【0042】

10

20

30

40

50

更に、本発明に用いられる黒鉛化粒子は、押し込み硬さ値HUT[68]が15~60であることを特徴とする。この押し込み硬さ値HUT[68]は好ましくは20~55であり、より好ましくは25~50である。押し込み硬さ値HUT[68]が15未満である場合には、樹脂被覆層の耐磨耗性や機械的強度及び搬送性、トナーへの迅速且つ均一な帶電付与性が低下する傾向がある。一方、押し込み硬さ値HUT[68]が60を超えると、樹脂被覆層の耐磨耗性には優れるが、導電性や潤滑性が低下してトナーのチャージアップを発生する場合があり、カブリ、画像濃度等の画質が悪化しやすくなる。

#### 【0043】

本発明における押し込み硬さ値HUT[68]とは、(株)アカシ製微小硬度計MZT-4で、軸芯に対する面角が68度の三角錐のダイヤモンド圧子を用いて測定される押し込み硬さ値HUT[68]であり、下記式(2)で表される。

$$\text{押し込み硬さ値HUT[68]} = K \times F / (h_2)^2 \quad (2)$$

[但し、K：係数 F：試験荷重 h2：圧子の最大押し込み深さ]

#### 【0044】

上記硬さ値は、その他の硬度等よりも微小な荷重で測定できると共に、弹性、塑性を有する材料に関しても、弹性変形、塑性変形分を含んだ硬度が得られるので、好ましく用いられる。

#### 【0045】

具体的な測定方法としては以下の通りである。測定用に用意される試料として、現像剤担持体の樹脂被覆層表面を#2000の研磨テープを用いて、樹脂被覆中の黒鉛化粒子が露出するように平滑に磨いたものを用いる。

#### 【0046】

黒鉛化粒子の押し込み硬さ値HUT[68]、前記の試料を固定して、研磨して被覆樹脂層表面に露出している10μm以上の大きさの黒鉛化粒子に圧子の照準を合わせて測定を行い、同一試料の異なる黒鉛化粒子を10点以上測定してその平均値を黒鉛化粒子の押し込み硬さ値HUT[68]として求める。

#### 【0047】

主な測定条件は以下のとおりである。

#### 【0048】

##### • TEST MODE A

TEST MODE Aとは、試料に押し込む荷重を設定して測定を行うものであり、付加する荷重が基準荷重F0と呼ばれる初荷重と最終負荷荷重である試験荷重F1の二つがある。測定の際に、圧子が試料に接触した後、基準荷重を試料に負荷し、圧子は基準荷重の負荷により試料に押し込まれる。基準荷重により圧子が押し込まれた点を押し込み深さのゼロ点とし、圧子に試験荷重を加えて、設定した保持時間、試験荷重を保持し、圧子の試験荷重保持後の押し込み深さh2(圧子の最大押し込み深さ)が求められる。押し込み深さ値HUT[68]は以下の(2)式から求められる。

$$\text{押し込み硬さ値HUT[68]} = K \times ((F_1)^{0.5} - (F_0)^{0.5})^2 / (h_2)^2 \quad (2)$$

[但し、F1：試験荷重(mN)、F0：基準荷重(mN)、h2：圧子の試験荷重保持後の押し込み深さ(μm)、K：係数(K=2.972 三角錐圧子 68°を用いたSI単位系の係数)]

試験荷重F1：49.0mN

基準荷重F0：4.9mN

押し込み速度V：1.00μm/sec

保持時間T2：5sec

除荷時間T3：5sec

#### 【0049】

試験荷重及び圧子の最大押し込み深さは、被覆層表面の表面粗さの影響を受けず、且つ下地の基体の影響を受けない程度の範囲が好ましく、本発明においては、試験荷重圧子の最大押し込み深さが1~2μm程度となる試験荷重で測定を行う。

10

20

30

40

50

## 【0050】

更に、本発明に用いられる黒鉛化粒子は、下記式(3)により得られる円形度の平均値である平均円形度SF-1が0.64以上であることが好ましく、0.66以上であることがより好ましく、0.68以上であることが更に好ましい。平均円形度SF-1が0.64以上である方が、樹脂被覆層中の黒鉛化粒子の分散性がより良好であり、樹脂被覆層の表面凹凸がより均一となり、トナーへの更なる迅速且つ均一な帯電付与が可能となる、また樹脂被覆層の耐磨耗性や強度の点でより好ましい。

## 【0051】

本発明において、黒鉛化粒子の平均円形度SF-1は下記(3)式

$$\text{円形度} = (4 \times A) / \{ (M_L)^2 \times \} \quad (3)$$

10

[式中、 $M_L$ は粒子投影像のピタゴラス法最大長を表し、 $A$ は粒子投影像の面積を表す。]

]

より得られる円形度の平均値を意味する。

## 【0052】

本発明において、上述した平均円形度SF-1を求めるための具体的な手法としては、光学系により拡大された黒鉛化粒子投影像を画像解析装置に取り込み、個々の粒子についての円形度の値を算出し、これらを平均することにより求められる。

## 【0053】

なお、本発明においては、平均値として信頼性が得られ、また、樹脂被覆層への特性に与える影響が大きい円相当径2 $\mu\text{m}$ 以上の粒子範囲に限定して円形度を測定している。また、これらの値の信頼性を得るために測定粒子数は3000個程度以上、好ましくは5000個以上を測定する。

20

## 【0054】

このように多数の黒鉛化粒子の円形度の解析を効率的に行うことが可能な具体的な測定装置としては、マルチイメージアナライザー(ベックマン・コールター社製)がある。

## 【0055】

マルチイメージアナライザーは、電気抵抗法による粒度分布測定装置に、CCDカメラにより粒子像を撮影する機能と撮影された粒子像を画像解析する機能を組み合わせたものである。詳細には、超音波等により電解質溶液中に均一に分散した測定粒子を、電気抵抗法による粒度分布測定装置であるマルチサイザーのアパーチャーを粒子が通過する際の電気抵抗変化で検知し、これに同期してストロボを発光してCCDカメラで粒子像を撮影する。この粒子像をパソコンに取り込み、2値化後、画像解析するものである。

30

## 【0056】

本発明に使用される黒鉛化粒子は、個数平均粒径が0.5~25.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1~20 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

## 【0057】

黒鉛化粒子の個数平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 未満の場合、樹脂被覆層表面に均一な粗さと潤滑性を付与する効果およびトナーへの帯電付与性能を高める効果が少なく、トナーへの迅速且つ均一な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や、画像濃度低下を生じやすくなることがある。また、個数平均粒径が25.0 $\mu\text{m}$ を超える場合には、被覆層表面の粗さが大きくなり、トナーへの帯電が十分に行われにくくなってしまうと共に、被覆層の機械的強度が低下してしまうことがある。

40

## 【0058】

黒鉛化粒子の個数平均粒径の調整は、使用する原材料や製造方法によって異なるが、黒鉛化する前の原材料の粒径を粉碎や分級で制御する手段や黒鉛化後に更に分級することによって制御が可能である。

## 【0059】

上記黒鉛化度p(002)および押し込み硬さ値を有する黒鉛化粒子を得る方法としては、以下に示すよう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

50

い。

【0060】

本発明に使用される特に好ましい黒鉛化粒子を得る方法としては、原材料としてメソカーボンマイクロビーズやバルクメソフェーズピッチなどの光学的に異方性を有し、しかも単一の相からなる粒子を用いて黒鉛化することが、該黒鉛化粒子の黒鉛化度を高め且つ潤滑性を維持しながら適度な硬度と概略球状の形状を保持させるために好ましい。

【0061】

上記の原材料の光学的異方性は、芳香族分子の積層から生じるものであり、その秩序性が黒鉛化処理でさらに発達し、高度の黒鉛化度を有する黒鉛化粒子が得られる。

【0062】

本発明に用いられる黒鉛化粒子を得る原材料として、前記のバルクメソフェーズピッチを用いる場合は、加熱化で軟化溶融するものを用いることが、球状で黒鉛化度の高い黒鉛化粒子を得るために好ましい。

【0063】

上記バルクメソフェーズピッチを得る方法として代表的なものは、例えば、コールタールピッチ等から溶剤分別により - レジンを抽出し、これを水素添加、重質化処理を行うことによってバルクメソフェーズピッチを得る方法である。また上記方法において重質化処理後、微粉碎し、次いでベンゼンまたはトルエン等により溶剤可溶分を除去してバルクメソフェーズピッチを得てもよい。

【0064】

このバルクメソフェーズピッチはキノリン可溶分が95質量%以上であることが好ましい。95質量%未満のものを用いると、粒子内部が液相炭化しにくく、固相炭化するため粒子が破碎状のままとなり、球状のものが得られにくい。

【0065】

上記のようにして得られたバルクメソフェーズピッチを黒鉛化する方法を以下に示す。まず、上記バルクメソフェーズピッチを2~25μmに微粉碎して、これを空气中で約200~350で熱処理することにより軽度に酸化処理する。この酸化処理によって、バルクメソフェーズピッチは表面のみ不融化され、次工程の黒鉛化焼成時の溶融、融着が防止される。この酸化処理されたバルクメソフェーズピッチは酸素含有量が5~15質量%であることが好ましい。酸素含有量が5質量%未満であると熱処理時の粒子同士の融着が激しいので好ましくなく、15質量%を超えると粒子内部まで酸化されてしまい、形状が破碎状のまま黒鉛化し球状のものが得られにくい。

【0066】

次に、上記酸化処理されたバルクメソフェーズピッチを窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下にて、約800~1200で一次焼成することにより炭化し、続いて約2000~3500で二次焼成することにより所望の黒鉛化粒子が得られる。

【0067】

また、本発明に用いられる黒鉛化粒子を得るためのもう一つの好ましい原材料であるメソカーボンマイクロビーズを得る方法として代表的なものを以下に例示する。まず、石炭系重質油または石油系重質油を300~500の温度で熱処理し、重縮合させて粗メソカーボンマイクロビーズを生成する。得られた反応生成物を濾過、静置沈降、遠心分離などの処理に供することによりメソカーボンマイクロビーズを分離した後、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶剤で洗浄し、更に乾燥することによって得られる。

【0068】

得られたメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化するに際し、まず乾燥を終えたメソカーボンマイクロビーズ破壊させない程度の温かみの力で機械的に一次分散させておくことが黒鉛化後の粒子の合一防止や均一な粒度を得るために好ましい。

【0069】

一次分散を終えたメソカーボンマイクロビーズは、不活性雰囲気下において200~1500の温度で一次焼成され、炭化される。一次焼成を終えた炭化物は、やはり炭化

10

20

30

40

50

物を破壊させない程度の温かな力で炭化物を機械的に分散させることが黒鉛化後の粒子の合一防止や均一な粒度を得るために好ましい。

【0070】

一次焼成を終えた炭化物は、不活性雰囲気下において約2000～3500で二次焼成することにより所望の黒鉛化粒子が得られる。

【0071】

なお、前記いずれの原材料から得られた黒鉛化粒子も、いずれの製法を用いた場合にかかわらず、分級により粒度分布をある程度均一にしておくことが、樹脂被覆層の表面形状を均一にするために好ましい。

【0072】

また、いずれの原材料を用いた黒鉛化粒子の生成方法においても、黒鉛化の焼成温度は2000～3500であることが好ましく、2300～3200であることがより好ましい。

【0073】

黒鉛化の焼成温度が2000を下回る場合は、黒鉛化粒子の黒鉛化度が不十分であり、導電性や潤滑性が低下してトナーのチャージアップを発生する場合があり、カブリ、画像濃度等の画質が悪化しやすくなる。また、焼成温度が3500を上回る場合は黒鉛化粒子の黒鉛化度が高すぎてしまう場合があり、そのため黒鉛化粒子の硬度が下がり、黒鉛化粒子の耐磨耗性の悪化により被覆層表面の耐磨耗性、樹脂被覆層の機械的強度及びトナーへの帶電付与性が低下しやすい。

【0074】

本発明において、現像剤担持体表面の摩擦係数 $\mu_s$ は0.10 $\mu_s$ 0.35であることが好ましく、0.12 $\mu_s$ 0.30であることがより好ましい。樹脂被覆層の摩擦係数 $\mu_s$ が0.10以上である方が現像剤の搬送性の低下が少なく、より高い濃度を得やすい。樹脂被覆層の摩擦係数 $\mu_s$ が0.35以下である方が、トナーの帶電が安定しやすく、樹脂被覆表面上にトナー汚染やトナー融着による、カブリ、画像濃度等の画質の劣化が発生しにくい。

【0075】

上記のような現像剤担持体表面の摩擦係数 $\mu_s$ の範囲は、本発明に用いられる黒鉛化粒子を被覆樹脂層中に分散させることで得られる。

【0076】

摩擦係数 $\mu_s$ の測定方法は、現像剤担持体を水平な場所に固定し、その長手方向にHEDON製のトライボギア ミューズ(TYPE: 94i)の黄銅(ハードクロム処理)スライダーを接触させて行った。また、摩擦係数 $\mu_s$ の値は現像剤担持体表面の測定場所を適宜に変えて10点測定し、その平均値から求める。

【0077】

本発明の現像剤担持体を構成する樹脂被覆層の被覆樹脂材料としては、従来より現像剤担持体の樹脂被覆層に一般に用いられている公知の樹脂を使用することが可能である。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、アクリル系樹脂等の熱可塑性樹脂、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、ポリイミド樹脂等の熱あるいは光硬化性樹脂等を使用することができる。なかでもシリコーン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、或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、アクリル系樹脂のような機械的性質に優れたものがより好ましい。

【0078】

本発明において、現像剤担持体の樹脂被覆層の体積抵抗は好ましくは $10^{-2} \sim 10^5$   $\cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは $10^{-2} \sim 10^4$   $\cdot \text{cm}$ である。樹脂被覆層の体積抵抗が $10^5 \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生し易くなり、樹脂

10

20

30

40

50

被覆層へのトナー汚染を引き起こし易い。

【0079】

本発明においては、樹脂被覆層の体積抵抗を上記の値に調整するため、樹脂被覆層中に前記の黒鉛化粒子と併用して、他の導電性微粒子を分散含有させてもよい。

【0080】

この導電性微粒子としては、個数平均粒径が好ましくは  $1 \mu m$  以下、より好ましくは  $0.01 \sim 0.8 \mu m$  のものがよい。この樹脂被覆層中に黒鉛化粒子と併用して分散含有させる導電性微粒子の個数平均粒径が  $1 \mu m$  以下の方が、樹脂被覆層の体積抵抗を良好に低く制御しやすく、さらにトナーのチャージアップを防ぎ、トナー汚染の発生を抑えることが可能となる。

【0081】

本発明で使用することのできる導電性微粒子としては、例えば、ファーネスブラック、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、結晶性グラファイト、金属纖維、炭素纖維等の無機系充填剤等が挙げられる。

【0082】

本発明の現像剤担持体を構成する樹脂被覆層には、該樹脂被覆層表面に凹凸を付与する球状粒子を更に併用して分散させると、本発明の効果がより促進されるため好ましい。

【0083】

球状粒子は、現像剤担持体の樹脂被覆層表面に均一な表面粗度を保持させると同時に耐磨耗性を向上させ、更に樹脂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、且つ樹脂被覆層表面の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。

【0084】

本発明に使用される球状粒子としては、個数平均粒径が  $1 \sim 30 \mu m$ 、好ましくは  $2 \sim 20 \mu m$  である。

【0085】

球状粒子の個数平均粒径が  $1 \mu m$  以上の方が、表面に均一な粗さを付与する効果と耐磨耗性を高める効果共に良好であり、さらに現像剤への均一な帯電が得られると共に、樹脂被覆層の耐磨耗の効果によって、トナーのチャージアップ、トナー汚染及びトナー融着の発生を防ぎ、カブリが少なく、高く安定した画像濃度を得られるためより好ましい。また、個数平均粒径が  $30 \mu m$  以下の方が、適正な範囲の被覆層表面粗さが得られ、さらにトナーへの十分な帯電付与が行われると共に、被覆層に十分な機械的強度が得られることからより好ましい。

【0086】

本発明で使用する球状粒子の真密度は、 $3 g / cm^3$  以下であることが好ましく、 $2.7 g / cm^3$  以下であることがより好ましく、 $0.9 \sim 2.3 g / cm^3$  であることがさらに好ましい。即ち、球状粒子の真密度が  $3 g / cm^3$  を超える場合には、樹脂被覆層中の球状粒子の分散性が不十分となる為、樹脂被覆層表面に均一な粗さを付与しにくくなり、トナーの均一な帯電及び搬送安定性、被覆層の強度が不十分となってしまうため好ましくない。

【0087】

また、球状粒子の真密度が  $0.9 g / cm^3$  より小さい場合にも、被覆層中の球状粒子の分散性が不十分となるため好ましくない。

【0088】

本発明で用いられる球状粒子における球状とは、粒子投影像における粒子の長径 / 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。

【0089】

球状粒子の長径 / 短径の比が  $1.5$  を超える場合には、樹脂被覆層中の球状粒子の分

10

20

30

40

50

散性が低下すると共に、該樹脂被覆層表面粗さの不均一化が発生し、トナーの均一な帯電及び搬送安定性、樹脂被覆層の強度の点で好ましくない。

【0090】

このような本発明に用いられる球状粒子としては、公知のものが使用可能であり、特に限定されないが、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を挙げることができる。

【0091】

球状の樹脂粒子としては、例えば懸濁重合、分散重合法等により得られるものを用いることができる。球状の樹脂粒子は、より少ない添加量で好適な表面粗さを樹脂被覆層に付与することができ、更に該樹脂被覆層の表面形状を均一にしやすいため、上記各球状粒子の中でも好適に用いることができる。この様な球状の樹脂粒子の材料としては、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、等が挙げられる。粉碎法により得られた樹脂粒子を熱的にあるいは物理的に球形化処理を行ってから用いてもよい。

【0092】

また、上記球状粒子の表面に無機物を付着または固着させて用いてもよい。この様な無機物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の窒化物； $\text{SiC}$ 等の炭化物； $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等の炭化物または炭酸塩等が挙げられる。このような無機物は、カップリング剤により処理して用いても良い。

【0093】

カップリング剤により処理された無機物は、特に球状粒子と結着樹脂との密着性を向上させる目的、あるいは球状粒子に疎水性を与える等の目的では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、ジルコアルミネ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、プ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。

【0094】

このように球状樹脂粒子表面に無機物を付着または固着させて処理することにより、樹脂被覆層中の分散性、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。

【0095】

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、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。

【0096】

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。球状粒子の体積抵抗が $10^6 \cdot \text{cm}$ を超えると、摩耗によって樹脂被覆層表面に露出した球状粒子を核として

10

20

30

40

50

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。

【0097】

本発明で用いられる樹脂被覆層には、トナーへの帯電付与能を制御するため帯電制御剤をさらに添加することも可能である。帯電制御剤としては例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩などによる変性物、トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルфон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、およ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およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタンゲステン酸、りんモリブデン酸、りんタンゲ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、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；チ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；グアニジン類、イミダゾール化合物、フッ素系樹脂、ポリアミド樹脂、含窒素のアクリル系樹脂等が挙げられる。

10

【0098】

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する。

【0099】

本発明の現像剤担持体は、主として基体である金属円筒管及びそれを取り巻いて被覆する樹脂層とから構成される。金属円筒管は主として、ステンレススチール及びアルミニウムが好適に用いられる。

20

【0100】

樹脂被覆層を構成する各成分の構成比について説明するが、これは本発明において特に好ましい範囲である。

【0101】

樹脂被覆層中に分散されている黒鉛化粒子の含有量としては、被覆樹脂100質量部に対して好ましくは2～150質量部、より好ましくは4～100質量部の範囲で現像剤担持体の表面形状の維持及びトナーへの帯電付与の効果がより発揮される。黒鉛化粒子の含有量が2質量部未満の場合には黒鉛化粒子の添加効果が小さく、150質量部を超える場合には樹脂被覆層の密着性が低くなり過ぎて耐磨耗性が悪化してしまう場合がある。

30

【0102】

上記黒鉛化粒子とともに樹脂被覆中に含有されうる導電性微粒子の含有量は、被覆樹脂100質量部に対して好ましくは40質量部以下、より好ましくは2～35質量部とした場合に、樹脂被覆層に求められる他の物理的性質を損なうことなく体積抵抗を上記したような所望の値に調整することができるため、好ましい。導電性微粒子の含有量が40質量部以下の場合の方が、樹脂被覆層に十分な強度が得られるためにより好ましい。

【0103】

樹脂被覆層中に球状粒子を上記黒鉛化粒子と併用して含有させる場合には、球状粒子の含有量は、被覆樹脂100質量部に対して好ましくは2～120質量部、より好ましくは2～80質量部の範囲とすることにより、樹脂被覆層の表面粗度の維持及びトナー汚染の防止の点において、特に好ましい結果を与える。球状粒子の含有量が2質量部未満の場合には球状粒子の添加効果が小さく、120質量部を超える場合には樹脂被覆層の耐磨耗性が悪化する場合がある。

40

【0104】

本発明においては、現像剤担持体の帯電性を調整するために、上記樹脂被覆層中に荷電制御剤を上記黒鉛化粒子等と併用して含有させてもよい。その場合、荷電制御剤の含有量は、被覆樹脂100質量部に対して1～100質量部とすることが好ましい。1質量部未満では添加による帯電制御性の効果が見られず、100質量部を超えると樹脂被覆層中で分散不良が起こり被膜強度の低下を招き易い。

【0105】

50

本発明では、樹脂被覆層表面の粗度として、算術平均粗さ（以下、「Ra」と称す。）が0.3～3.5μmであることが好ましく、0.5～3.0μmであることがより好ましい。樹脂被覆層表面のRaが0.3μm以上の場合の方が、樹脂被覆層表面に現像剤の搬送を十分に行うための凹凸を形成しやすく、現像剤担持体上の現像剤搬送性を安定に保つことができると共に樹脂被覆層の耐摩耗性及び耐トナー汚染性も得られるため好ましい。樹脂被覆層表面のRaが3.5μm以下の場合の方が、現像剤にかかる摺擦力を抑えることができが、耐久時の現像剤の劣化及び樹脂被覆層表面へのトナー汚染を発生しにくくすると共に、樹脂被覆層の機械的強度も得ることができる。また現像剤の適正な搬送性が得られるため均一な帶電付与を行いやすくより好ましい。

## 【0106】

上記したような構成の樹脂被覆層の層厚は、好ましくは25μm以下、より好ましくは20μm以下、更に好ましくは4～20μmであると均一な膜厚を得るために好ましいが、特にこの層厚に限定されるものではない。これらの層厚は、樹脂被覆層に使用する材料にもよるが、付着重量として、4000～20000mg/m<sup>2</sup>程度にすれば得られる。

## 【0107】

図1～図3に本発明に用いられる現像剤担持体の樹脂被覆層の模式図を示す。

## 【0108】

図1～図3において、特定の黒鉛化度と硬度を有する黒鉛化粒子aが被覆樹脂b中に分散されてなる樹脂被覆層17が、金属円筒管からなる基体16上に積層されている。

## 【0109】

図1は、黒鉛化粒子aが樹脂被覆層17の表面に比較的大きな凹凸を形成し、更に被覆樹脂b中に黒鉛化粒子aに加えて導電性微粒子cを添加することで導電性を高めた構成を示す。この導電性微粒子c自体は実質的な凹凸形成にはあまり寄与していない。しかしながら、導電性微粒子cに限らず、添加される別の固体粒子により微小な凹凸が形成される様態も含まれる。

## 【0110】

図2において、樹脂被覆層17の表面に比較的大きな凹凸を与えるために、球状粒子dが被覆樹脂b中に更に添加されたモデル図を示す。このとき黒鉛化粒子aは樹脂被覆層17の表面に小さな凹凸を形成している。

## 【0111】

図3は、黒鉛化粒子aと球状粒子dの双方が樹脂被覆層17の表面の凹凸形成に寄与している。このような形態は、例えば、球状粒子dに凹凸付与以外に導電性や帶電付与性及び耐摩耗性等の別の機能を持たせようとした場合に実施される場合がある。

## 【0112】

このように、本発明では、現像剤担持体に求められる付加的機能や現像方式の違いに応じて、黒鉛化粒子、導電性微粒子及び球状粒子の粒径をそれぞれ調整することによって上記のような各様の樹脂被覆層を形成することが可能である。

## 【0113】

以下、本発明に用いられる現像剤について説明する。

## 【0114】

本発明の現像装置に用いるキャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き酸性金属、それらの合金、それらの酸化物及びフェライトが使用できる。その製造方法として特別な制約はない。

## 【0115】

更に、帶電調整等の目的で上記キャリア粒子の表面を樹脂を有する被覆材で被覆することも好ましい。その方法としては、樹脂を有する被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布し、キャリアに付着せしめる方法又は単に粉体で混合する方法の如き従来公知の方法がいずれも適用できるが、被覆層の安定のために、被覆材を溶剤中に溶解して塗布する方法の方が好ましい。

## 【0116】

10

20

30

40

50

上記キャリアの表面への被覆材としては、トナー材料により異なるが、例えば、アミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、或いはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンが好適に使用されるが、必ずしもこれに制約されるものではない。これら化合物の被覆量は、キャリアの帶電付与特性が満足する様に適宜決定すれば良いが、一般には総量でキャリアに対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.3～20重量%であることが良い。

#### 【0117】

本発明の現像装置に用いられるキャリアの材質としては、例えば98%以上のCu-Zn-Fe(組成比[5～20]：[5～20]：[30～80])の組成からなるフェライト粒子等が挙げられる。10

#### 【0118】

更に、本発明の現像装置に用いられるキャリアの材質としては、結着樹脂中に磁性微粒子を分散させた磁性微粒子分散型樹脂キャリアであることが、低比重及び低磁化に制御しやすく、現像剤及び現像剤担持体表面への負荷を低減でき、現像剤担持体上の現像剤搬送性を安定に維持するため、より好ましく用いられる。

#### 【0119】

本発明で用いる磁性体分散型キャリアの構成においてコア材に用いられる結着樹脂としては、ビニル系モノマーを重合して得られる全ての樹脂が挙げられる。ここで言うビニル系モノマーとしては例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレン、等のスチレン誘導体と、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン及び不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンなどの不飽和ジオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、などの-M-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸及びアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクリロイン類などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上使用して重合させたものが用いられる。30

#### 【0120】

また、ビニル系モノマーから重合して得られる樹脂以外にポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル縮合系樹脂あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物を用いることができる。40

#### 【0121】

本発明で用いる磁性体分散型キャリアを構成する磁性体微粒子として、例えば鉄、コバ

50

ルト、ニッケルなどの強磁性金属、フェライト、マグнетタイト、ヘマタイト等、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物などが挙げられる。

【0122】

また、磁性体微粒子は一次平均粒子径が2.0  $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。2.0  $\mu\text{m}$ より大の場合、コア材の表面が緻密とならず、均一な被覆ができない。更にまた、磁性体微粒子の比抵抗は $10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつキャリア総量に対する含有量は30質量%以上、好ましくは50質量%以上であることが必要である。30質量%未満であると感光体への付着が起り、また、キャリアの抵抗コントロールも難しくなる。

【0123】

本発明に用いるキャリアの平均粒径は10~60  $\mu\text{m}$ の範囲で好ましく用いることができる。10  $\mu\text{m}$ より小さいとキャリアが感光体へ付着し易くなり、感光体に傷等が発生し、画像劣化の原因となる。また、60  $\mu\text{m}$ を超えると、現像器内において現像剤担持体及び現像剤にかかるシェアが大となり、現像剤担持体上の樹脂被覆層の摩耗、トナー汚染、現像剤の劣化等を引き起こす原因となる。更にまた、粒径が大きいと比表面積的に小さくなるため、現像剤として構成する上で保持できるトナー量が少なくなり、精細性を欠いた画像となってしまう。

【0124】

また、本発明に用いるキャリアの真比重は1.5~5.0の範囲が好適である。より好ましくは1.5~4.5である。真比重5.0を超えると、現像器内において現像剤担持体上の樹脂被覆層の摩耗、トナー汚染、現像剤の劣化等を引き起こす原因となり、好ましくない。真比重1.5未満では感光体へのキャリア付着を抑制するに足る磁気力を得ることは現実的に無理である。

【0125】

本発明のキャリアの比抵抗は $10^7 \sim 10^{15} \cdot \text{cm}$ の範囲が適当である。

【0126】

$10^7 \cdot \text{cm}$ 未満では、バイアス電圧を印加する現像方法では現像領域においてスリープから感光体表面へと電流がリークし、良好な画像が得られない。また、 $10^{15} \cdot \text{cm}$ を超えると、低湿のごとき条件下でチャージアップ現象を引き起こし、濃度ウス、転写不良、カブリなどの画像劣化の原因となる。

【0127】

本発明におけるキャリアの球形度(長軸/短軸)は2以下が望ましい。上記球形度が2を超えると、現像剤担持体表面及び現像剤にかかるシェアの軽減効果と、現像剤としての流動性が低減する傾向がある。

【0128】

本発明に用いる磁性体分散型キャリアにおいて上記球形度2以下を達成する手段としては、コア材を加熱し表面を熱溶融させ球形化する方法、或いは、機械的に球形化する方法等がある。或いは、コア材の生成方法を、コア材に用いられる結着樹脂のモノマー溶液中に磁性体微粒子、重合開始剤、懸濁安定剤などを添加し、分散せしめた後、造粒重合してコア材を得る通常の懸濁重合法を用いれば、コア材に対する処理を施すこと無くキャリアの球形度2以下を達成することが出来る。

【0129】

上述のキャリアとトナー粒子の混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として2~9質量%、好ましくは3~8質量%にすると良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、9質量%を超えるとカブリや機内飛散が増加し、現像剤の耐用寿命が短くなる。

【0130】

本発明に用いられるトナーは、粉碎トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することが可能である。

【0131】

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、

10

20

30

40

50

ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン--クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエ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-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エボキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

## 【0132】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。

## 【0133】

スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

## 【0134】

必要に応じて、トナーに荷電制御剤を含有させててもよい。荷電制御剤には、負荷電制御剤と正荷電制御剤とがある。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等がある。

## 【0135】

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фон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、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；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があげられる。

## 【0136】

本発明に用いられるトナーの着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体，

10

20

30

40

50

以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0137】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168又は180が好適に用いられる。

【0138】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221又は254が好適に用いられる。

【0139】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0140】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0141】

トナーの定着時の離型性向上、定着性向上の目的で、トナーにワックス類を含有させることもできる。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、フィッシャートロブ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等が挙げられ、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物、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。

【0142】

トナーは必要に応じて、流動性改善等の目的で無機微粉体等を外添して用いられる。このような微粉体としては、シリカ微粉体、アルミナ、チタニア、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニア等の金属酸化物；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。

【0143】

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、プ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、及び1分子当たり2～12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。

【0144】

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用いることも、特にポジ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、ジプ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。

【0145】

上記シランカップリング剤により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)水溶液法等がある。一般に、スプレー法による処理とは、ピグメントを攪拌しつつ、カップリング剤の水溶液或いは溶媒液をスプレーし、この後水或いは溶媒を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、濾過或いは圧搾により固液分離を行い120～130程度で乾燥せるものである。水溶液法とは0.5%程度のカップリング剤を、一定pHの水或いは水-溶媒中で加水分解させ、ここにピグメントを浸漬した後、同様に固液分離を行い乾燥するものである。

【0146】

他の有機処理としてシリコー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。好ましいシリコーンオイルとしては、25における粘度がおよそ0.5～10000mm<sup>2</sup>/sec、好ましくは1～1000mm<sup>2</sup>/secのものが用いられ、例えば、メチルハイドロジエンシリコーンオイル、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、クロルフェニルメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0147】

本発明において、粉碎トナーの製造方法は、結着樹脂、ワックス、着色剤としての顔料、染料又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し；得られた混合物を加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練し、樹脂成分を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ；得られた混練物を冷却固化後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0148】

上記したような本発明で用いられるトナーは、種々の方法で、球形化処理、表面平滑化処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、攪拌羽根又はブレード等、及びライナー又はケーシング等を有する装置を用い、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化したりする方法が挙げられる。また、温水中にトナーを懸濁させ球形化する方法や、熱気流中にトナーを曝し、球形化する方法等もある。

【0149】

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、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、離型剤、その

10

20

30

40

50

他の添加剤を均一に溶解又は分散させて单量体組成物とした後、この单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、更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。

【0150】

次に、本発明の現像装置及び画像形成装置の一例を図により説明する。図4は本発明に従う画像形成装置例の概略構成の模式図である。1は像担持体としての回転ドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと記す）である。この感光ドラム1は、アルミニウム製シリンダ（導電性ドラム基体）の表面に、光の干渉を抑え、上層の接着性を向上させる下引き層と、光電荷発生層と、電荷輸送層の3層から構成されている。

【0151】

2は感光ドラム1の周面を一様に帯電処理する帯電装置であり、本例では磁気ブラシ型帯電装置である。マグネットローラ2aの有する磁力によって、搬送スリーブの表面に磁性粒子2bよりなる磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを感光ドラム1の表面に接触させ、感光ドラム1を帯電する。尚、搬送スリーブには、バイアス印加手段S1により帯電バイアスが印加されている。3は帯電処理された感光ドラム1の面に静電潜像を形成する情報書き込み手段としての露光装置であり、本例はレーザビームスキャナである。不図示の画像読み取り装置などのホスト装置からプリンタ側に送られた画像信号に対応して変調されたレーザ光Lを出力して回転感光ドラム1の一様帯電処理面を露光位置においてレーザ走査露光をする。このレーザ走査露光により感光ドラム1面のレーザ光Lで照射されたところの電位が低下することで回転感光ドラム1面には走査露光した画像情報に対応した静電潜像が順次に形成されていく。

【0152】

4は感光ドラム1上に静電潜像に現像剤（トナー）を供給し静電潜像を可視化する現像手段としての現像装置（現像器）であり、本例は二成分磁気ブラシ現像方式の反転現像装置である。

【0153】

4aは現像容器、4bは現像スリーブであり、通常、アルミニウムおよびその合金、ステンレス鋼などの金属の円筒体からなっているが、金属は円筒体への成型加工が容易であればよく、特に限定されない。この現像スリーブ4bはその外周面の一部を外部に露呈させて現像容器4a内に回転可能に配設してある。4cは非回転に固定して現像スリーブ4b内に挿設したマグネットローラ、4dは現像剤コーティングブレード、4eは現像容器4aに収容した二成分現像剤、4fは現像容器4a内の底部側に配設した現像剤攪拌部材、4gはトナーホッパーであり、補給用トナーを収容させてある。

【0154】

現像容器4a内の二成分現像剤4eはトナーと磁性キャリアの混合物であり、現像剤攪拌材4fにより攪拌される。トナーは基本的には、現像剤攪拌材4fの攪拌によって、磁性キャリアとの摺擦により負極性に摩擦帯電される。また、現像スリーブ4bの近傍に存在するトナーは現像スリーブ4bとの摺擦によっても摩擦帯電される。現像スリーブ4bの表面には前記したような被覆層が形成されており、トナーは正規極性、本例では負極性に摩擦帯電される。

【0155】

現像スリーブ4bは感光ドラム1との最近接距離（S-Dgapと称する）を350μmに保たせて感光ドラム1に近接させて対向配設してある。

【0156】

S-Dgapは100~1000μmであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、また1000μmを超えると磁極からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性の悪化が起こりやすく、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。この感光ドラム1と現像スリーブ4bとの対向部が現像部である。現像スリーブ4bは現像部において感光ドラム1の進行方向とは逆方向に回転

10

20

30

40

50

駆動される。この現像スリーブ 4 b の外周面に該スリーブ内のマグネットローラ 4 c の磁力により現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e の一部が磁気ブラシ層として吸着保持され、該スリーブ回転に伴い回転搬送され、現像剤コーティングブレード 4 d により所定の薄層に整層され、現像部において感光ドラム 1 の面に対して接觸して感光ドラム面を適度に摺擦する。

#### 【 0 1 5 7 】

現像スリーブ 4 b には電源 S 2 から所定の現像バイアスが印加される。本例において、現像スリーブ 4 b に対する現像バイアス電圧は直流電圧 (Vdc) と交流電圧 (Vac) とを重畠した振動電圧である。振動電圧のピーク間の電圧は 300 ~ 3000 V が好ましく、周波数は 500 ~ 10000 Hz、好ましくは 1000 ~ 7000 Hz であり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいは Duty 比を変えた波形、断続的な交番重畠電界等種々選択して用いることができる。回転する現像スリーブ 4 b により現像部に搬送された現像剤中のトナー分が現像バイアスによる電界によって感光ドラム 1 面に静電潜像に対応して選択的に付着することで静電潜像がトナー画像として現像される。本例の場合は感光ドラム 1 面の露光明部にトナーが付着して静電潜像が反転現像される。

#### 【 0 1 5 8 】

現像部を通過した現像スリーブ 4 b 上の現像剤薄層は引き続く現像スリーブの回転に伴い現像容器 4 a 内の現像剤溜り部に戻される。現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e のトナー濃度を所定の略一定範囲内に維持させるために、現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e のトナー濃度が不図示の例えはコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサーによって検知され、その検知情報に応じてトナーホッパー 4 g が駆動制御されて、トナーホッパー 4 g 内のトナーが現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e に補給される。二成分現像剤 4 e に補給されたトナーは攪拌部材 4 f により攪拌される。

#### 【 0 1 5 9 】

5 は転写装置であり、本例は転写ローラである。この転写ローラ 5 は感光ドラム 1 に所定の押圧力をもって圧接させてあり、その圧接ニップ部が転写部である。この転写部に不図示の給紙機構部から所定の制御タイミングにて転写材 (被転写部材、記録材) P が給送される。

#### 【 0 1 6 0 】

転写部に給送された転写材 P は回転する感光ドラム 1 と転写ローラ 5 の間に挟持されて搬送され、その間、転写ローラ 5 に電源 S 3 からトナーの正規帶電極性である負極性とは逆極性である正極性の転写バイアスが印加されることで、転写部を挟持搬送されていく転写材 P の面に、感光ドラム 1 面側のトナー画像が順次に静電転写されていく。

#### 【 0 1 6 1 】

転写部を通ってトナー画像の転写を受けた転写材 P は、回転感光ドラム 1 面から順次に分離されて定着装置 6 (例えは、熱ローラ定着装置) へ搬送されてトナー画像の定着処理を受けて画像形成物 (プリント、コピー) として出力される。

#### 【 0 1 6 2 】

転写部の通過後に感光ドラム上に残る転写残トナーは、帯電ブラシ装置 2 を通過の際に除電され、感光体ドラム 1 への鏡映力は弱まり、現像部において現像スリーブの回転に伴い搬送され現像と同時に回収される。

#### 【 0 1 6 3 】

以下に本発明に関わる物性の測定方法について述べる。

#### 【 0 1 6 4 】

##### ( 1 ) 黒鉛化粒子の黒鉛化度 p ( 0 0 2 )

黒鉛化度 p ( 0 0 2 ) は、マックサイエンス社製の強力型全自動 X 線回折装置 "MXP 18" システムにより、黒鉛の X 線回折スペクトルから得られる格子間隔 d ( 0 0 2 ) を測定し、 $d ( 0 0 2 ) = 3 . 4 4 0 - 0 . 0 8 6 ( 1 - p ( 0 0 2 )^2 )$  により求める。

10

20

30

40

50

## 【0165】

尚、格子間隔  $d$  (002) は、CuK $\alpha$  X線源とし、CuK $\alpha$  線はニッケルフィルターにより除去している。標準物質に高純度シリコンを使用し、C(002) 及びSi(111)回折パターンのピーク位置から算出する。主な測定条件は以下のとおりである。

X線発生装置：18kW

ゴニオメータ：横型ゴニオメータ

モノクロメータ：使用

管電圧：30.0kV

管電流：10.0mA

測定法：連続法

スキャン軸：2 /

サンプリング間隔：0.020deg

スキャン速度：6.000deg/min

発散スリット：0.50deg

散乱スリット：0.50deg

受光スリット：0.30mm

## 【0166】

(2) 黒鉛化粒子の押し込み硬さ値HUT[68]

(株)アカシ製微小硬度計MZT-4で、軸芯に対する面角が68度の三角錐のダイヤモンド圧子を用いて測定される押し込み硬さ値HUT[68]であり、下記式(2)で表される。

$$\text{押し込み硬さ値HUT[68]} = K \times F / (h_2)^2 \quad (2)$$

[但し、F1：試験荷重(mN)、F0：基準荷重(mN)、h2：圧子の試験荷重保持後の押し込み深さ(μm)、K：係数(K=2.972 三角錐圧子 68°を用いたSI単位系の係数)]

## 【0167】

測定用に用意される試料として、樹脂被覆層を有する現像剤担持体表面を#2000の研磨テープを用いて、樹脂被覆中の黒鉛化粒子が露出するように平滑に磨いたものを用いる。

## 【0168】

黒鉛化粒子の押し込み硬さ値HUT[68]は、前記試料を固定して、研磨して被覆樹脂層表面に露出している10μm以上の大きさの黒鉛化粒子に圧子の照準を併せて測定を行い、同一試料の異なる黒鉛化粒子を10点以上測定してその平均値を黒鉛化粒子の押し込み硬さ値HUT[68]として求める。

## 【0169】

主な測定条件は以下のとおりである。

TEST MODE A

試験荷重F1：49.0mN

基準荷重F0：4.9mN

押し込み速度V：1.00μm/sec

保持時間T2：5sec

除荷時間T3：5sec

## 【0170】

試験荷重及び圧子の最大押し込み深さは、被覆層表面の表面粗さの影響を受けず、且つ下地の基体の影響を受けない程度の範囲が好ましく、本発明においては、試験荷重圧子の最大押し込み深さが1~2μm程度で測定を行う。

## 【0171】

(3) 摩擦係数μs

現像剤担持体を水平な場所に固定し、その長手方向にHEIDON製のトライボギアミューズ(TYPE:94i)の黄銅(ハードクロム処理)スライダーを接触させて行う

10

20

30

40

50

。また、摩擦係数  $\mu_s$  の値は現像剤担持体表面の測定場所を適宜に変えて 10 点測定し、その平均値から求める。

【0172】

(4) 粒子の平均円形度 S F - 1

多数の粒子の円形度の解析を効率的に行うことが可能な具体的な測定装置として、マルチイメージアナライザー（ベックマン・コールター社製）を用いて測定を行う。

【0173】

マルチイメージアナライザーは、電気抵抗法による粒度分布測定装置に、CCD カメラにより粒子像を撮影する機能と撮影された粒子像を画像解析する機能を組み合わせたものである。詳細には、電解質溶液中に超音波等により均一に分散した測定粒子を、電気抵抗法による粒度分布測定装置であるマルチサイザーのアパー・チャ―を粒子が通過する際の電気抵抗変化で検知し、これに同期してストロボを発光して CCD カメラで粒子像を撮影する。この粒子像をパソコンに取り込み、2 値化後、画像解析するものである。

【0174】

上記の装置により、粒子投影像のピタゴラス法最大長 M L、投影面積 A を求め、2  $\mu\text{m}$  以上の 3000 個の粒子についての円形度の値を下記式(3)から算出し、これらを平均することにより平均円形度 S F - 1 を求める。

$$\text{円形度} = (4 \times A) / \{ (M L)^2 \times \} \quad (3)$$

【0175】

(5) トナーの粒径測定

電解質溶液 100 ~ 150 ml に界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0.1 ~ 5 ml 添加し、これに測定試料を 2 ~ 20 mg 添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で 1 ~ 3 分間分散処理して、前述したコールターカウンターマルチサイザーにより 17  $\mu\text{m}$  または 100  $\mu\text{m}$  等の適宜トナーサイズに合わせたアパー・チャ―を用いて体積を基準として 0.3 ~ 40  $\mu\text{m}$  の粒度分布等を測定するものとする。この条件で測定した個数平均粒径、重量平均粒径をコンピュータ処理により求め、さらに個数基準の粒度分布より個数平均粒径の 1/2 倍径累積分布以下の累積割合を計算し、1/2 倍径累積分布以下の累積値を求める。同様に体積基準の粒度分布より重量平均粒径の 2 倍径累積分布以上の累積割合を計算し、2 倍径累積分布以上の累積値を求める。

【0176】

(6) 現像剤担持体表面の算術平均粗さ (Ra) の測定

JIS B 0601 の表面粗さに基づき、小坂研究所製サーフコーダー SE - 3500 を用いて、測定条件としてはカットオフ 0.8 mm、評価長さ 4 mm、送り速度 0.5 mm/s にて、軸方向 3 点 × 周方向 2 点 = 6 点について各々測定し、その平均値をとった。

【0177】

(7) 樹脂被覆層の体積抵抗の測定

100  $\mu\text{m}$  の厚さの PET シート上に 7 ~ 20  $\mu\text{m}$  の厚さの被覆層を形成し、ASTM 規格 (D-991-82) 及び、日本ゴム協会標準規格 S R I S (2301-1969) に準拠した、導電性ゴム及びプラスチックの体積抵抗測定用の 4 端子構造の電極を設けた電圧降下式デジタルオーム計（川口電機製作所製）を使用して測定した。尚、測定環境は 20 ~ 25 、 50 ~ 60 RH % とする。

【0178】

(8) 粒径 1  $\mu\text{m}$  以上の導電性粒子の粒径測定

黒鉛化粒子等の導電性粒子の粒径はレーザ回折型粒度分布計のコールター LS - 230 型粒度分布計（ベックマン・コールター社製）を用いて測定する。測定方法としては、水系モジュールを用い、測定溶媒としては純水を使用する。純水にて粒度分布計の測定系内を約 5 分間洗浄し、消泡剤として測定系内に亜硫酸ナトリウムを 10 ~ 25 mg 加えて、バックグラウンドファンクションを実行する。

【0179】

次に純水 10 ml 中に界面活性剤 3 ~ 4 滴を加え、更に測定試料を 5 ~ 25 mg 加える

10

20

30

40

50

。試料を懸濁した水溶液は超音波分散機で約1～3分間分散処理を行って試料液を得る。この試料液を前記測定装置の測定系内に徐々に加え、装置の画面上のPIDSが45～55%になるように測定系内の試料濃度を調整して測定を行い、個数分布から算術した個数平均粒径を求める。

#### 【0180】

##### (9) 粒径1μm未満の導電性粒子の粒径測定

電子顕微鏡を用いて、導電性粒子の粒径を測定する。撮影倍率は6万倍とするが、難しい場合は低倍率で撮影した後に6万倍となるように写真を拡大プリントする。写真上で1次粒子の粒径を測る。この際、長軸と短軸を測り、平均した値を粒径とする。これを、100サンプルについて測定し、50%値をもって平均粒径とする。

10

#### 【0181】

##### (10) 樹脂被覆層の膜厚(削れ量)の測定

被覆層の削れ量(膜削れ)の測定としてはKEYENCE社製レーザ寸法測定器を用いた。コントローラLS-5500及びセンサーへッドLS-5040Tを用い、スリーブ固定治具及びスリーブ送り機構を取り付けた装置にセンサー部を別途固定し、スリーブの外径寸法の平均値から測定を行った。測定はスリーブ長手方向に対し30分割して30箇所測定し、更にスリーブを周方向に90°回転させた後更に30箇所、計60箇所の測定を行い、その平均値をとった。表面被覆層塗布前のスリーブの外径を予め測定しておき、表面被覆層形成後の外径、更に耐久使用後の外径を測定し、その差分をコート膜厚及び削れ量とした。

20

#### 【実施例】

#### 【0182】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、本実施例は本発明を何ら限定するものではない。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質量基準である。

#### 【0183】

##### 実施例1

黒鉛化粒子の原材料として、石炭系重質油を熱処理し、生成した粗メソカーボンマイクロビーズを遠心分離し、ベンゼンで洗浄精製して乾燥した後、アトマイザーミルで機械的に分散を行うことでメソカーボンマイクロビーズを得た。このメソカーボンマイクロビーズを窒素雰囲気下において1200°で一次焼成を行い炭化させ、続いてアトマイザーミルで二次分散を行った後、窒素雰囲気下において2800°で二次焼成を行い黒鉛化し、更に分級して個数平均粒径6.7μmの黒鉛化粒子A-1を得た。黒鉛化粒子A-1の物性を表1に示す。

30

#### 【0184】

- ・レゾール型フェノール樹脂溶液(メタノール50%含有) 300部
- ・黒鉛化粒子(A-1) 100部
- ・メタノール 150部

上記材料に直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として加え、サンドミルにて分散し、更にメタノールで分散液の固形分を35%に希釈して塗工液を得た。

40

#### 【0185】

この塗工液を用いてスプレー法により外径20mmのアルミニウム製円筒管上に樹脂被覆層を形成させ、続いて熱風乾燥炉により150°/30分間加熱硬化して現像剤担持体B-1を作製した。得られた現像剤担持体B-1の樹脂被覆層の処方と物性を表2に示す。

#### 【0186】

次にキャリアとして、保磁力 $H_c = 0$  [Oe]、飽和磁化 $s = 120$  emu/cm<sup>3</sup>、平均粒径45μmのフェライトコア100部に対し、シリコーン変性エポキシ樹脂[ES-1001N、信越シリコーン(株)製;比抵抗 $6 \times 10^{14}$  · cm (23, 50%RH)]を約1部となるようにコートしたものを用いた。

50

## 【0187】

またトナーとしては次のものを用いた。

## 【0188】

ポリエステル樹脂	100部
フタロシアニン顔料	5.5部
ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体	4部

上記材料を一般的な乾式トナー製法にて混練、粉碎及び分級等を行ない、体積平均粒径が8.9  $\mu\text{m}$ である負摩擦帶電性のシアン色の粉体を得た。上記着色粉体100部に疎水性コロイダルシリカ0.5部を混合してシアントナーとした。

## 【0189】

このシアントナーと前記キャリアとをトナー濃度5%で混合したものを二成分現像剤として用いた。

## 【0190】

前記現像剤担持体B-1を、市販のデジタル複写機（キヤノン（株）社製 GP30F）を改造して装着し、20/60%の常温常湿（N/N）環境、24/10%の常温低湿（N/L）環境、30/80%の高温高湿（H/H）環境にて、それぞれ4万枚の画出し耐久評価テストを行った。結果を表3に示す。画像および耐久性共に良好な結果が得られた。

## 【0191】

## （評価方法）

20

## （1）画像濃度

画像濃度は、SPIフィルターを装着した反射濃度計RD918（マクベス社製）を使用して、普通紙に形成された画像比率5.5%テストチャート上の5黒丸の画像濃度の耐久について測定した。

## 【0192】

## （2）現像剤担持体表面の削れ（耐磨耗性）

画出し前の現像剤担持体の外径をレーザ測長器にて予め測定（10箇所の平均）しておき、耐久後の外径との差（（画出し前の外径）-（耐久後の外径））を削れ量として、 $\mu\text{m}$ 単位で表す。

## 【0193】

30

## （3）現像剤担持体表面のトナー汚染（耐汚染性）

耐久後の現像剤担持体の表面をSEM観察にて下記評価基準の下に評価した。

A：全く汚染が無い。

B：若干汚染があるものの実用上問題ないレベル。

C：現像剤担持体表面に汚染トナーが多く存在するが、画像には影響をほとんど及ぼさないレベル。

D：汚染がかなり多く、画像に影響を与え、実用上問題となるレベル。

E：汚染及び画像劣化が激しい。

## 【0194】

## （4）表面粗さ（Ra）の測定

40

小坂研究所製サーフコーダーSE-3500にて、耐久試験前後の現像剤担持体表面の算術平均粗さ（Ra）を測定した。軸方向3点×周方向2点=6点について各々測定し、その平均値をとった。

## 【0195】

## （5）スリーブの現像剤搬送量（M/S）、現像剤帶電量（Q/M）

現像スリーブ上に担持された現像剤を、金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集し、捕集された現像剤重量Mと、現像剤を吸引した面積Sから、単位面積当たりの現像剤重量M/S（mg/cm<sup>2</sup>）を計算し、現像剤搬送量（M/S）とした。

## 【0196】

現像剤担持体上の現像剤を適量捕集し、図6に示す装置を用いて測定を行った。捕集し

50

た現像剤を低部に 500 メッシュの導電性スクリーンを装着した金属製の容器に入れて吸引口を経て吸引機で吸引し、吸引前後の質量差と容器に接続されたコンデンサーに蓄積された電位から摩擦帶電量を求める。この際、吸引圧を 250 mmHg とする。この方法によって現像剤帶電量が下記式を用いて算出される。

$$Q (\text{mC} / \text{kg}) = (C \times V) \times (W_1 - W_2)$$

(式中  $W_1$  は吸引前の質量であり、 $W_2$  は吸引後の質量、 $C$  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。)

### 【0197】

#### (6) カブリ

ベタ白画像の反射率を測定し、さら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から未使用転写紙の反射率の最高値を引いたものをカブリ濃度とし下記のように評価した。反射率は T C - 6 D S (東京電色製) で測定した。

A : 1.5% 以下であり目視では殆ど確認できないレベル

B : 2.0 ~ 3.0% 程度でありよく見ると確認できるレベル

C : 4.0% を超える場合、一見してカブリが確認できるレベル

10

### 【0198】

#### (7) プロッチ (斑点画像)

ベタ黒画像およびハーフトーン (HT) 画像を現像し、それぞれの画像においてトナーの過剰帶電により発生し易いプロッチ (斑点画像) を目視により観察し、評価結果を下記の指標で示した。

20

A : プロッチが全くみられない。

B : HT 画像に軽微なプロッチがみられる。

C : HT 画像にプロッチがややみられるが、実用レベル下限。

D : ベタ黒画像にもプロッチがみられ、実用不可レベル。

E : ベタ黒画像にも顯著なプロッチがみられる。

### 【0199】

#### (8) キャリア付着

ベタ白画像を画出し、現像部とクリーナ部との間の感光ドラム上の部分を透明な粘着テープを密着させてサンプリングし、5 cm x 5 cm 中の感光ドラム上に付着していた磁性キャリア粒子の個数をカウントし、1 cm<sup>2</sup> 当りの付着キャリア粒子の個数を算出する。

30

A : 5 個未満

B : 5 ~ 10 個未満

C : 10 ~ 20 個未満

D : 20 個以上

### 【0200】

#### 実施例 2、3

実施例 1 で用いた黒鉛化粒子 A - 1 の二次焼成温度を変更したことを除いては、同様の方法を用いて黒鉛化粒子 A - 2、A - 3 を得た。得られた各黒鉛化粒子 A - 2、A - 3 の物性を表 1 に示す。これら黒鉛化粒子 A - 2、A - 3 を、樹脂被覆層中の黒鉛化粒子として、黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 B - 2、B - 3 を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

40

### 【0201】

#### 実施例 4

実施例 1 において、黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに原材料をバルクメソフェーズピッチ粒子とする黒鉛化粒子 A - 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 B - 4 を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。黒鉛化粒子 A - 4 の物性を表 1 に示す。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

### 【0202】

#### 実施例 5、6

50

実施例 4 において、黒鉛化粒子 A - 4 を得るための二次焼成温度を変更したことを除いては、同様の方法を用いて黒鉛化粒子 A - 5、A - 6 を得た。得られた黒鉛化粒子 A - 5、A - 6 の物性を表 1 に示す。

#### 【 0 2 0 3 】

これらの黒鉛化粒子 A - 5、A - 6 を、黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 B - 5、B - 6 を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 0 4 】

##### 実施例 7

黒鉛化粒子 A - 4 とは、用いた原材料のバルクメソフェーズピッチの微粉碎条件と二次焼成後の分級条件を変えた以外は同様の方法を用いて個数平均径 3.3  $\mu\text{m}$  の黒鉛化粒子 A - 7 を得た。得られた黒鉛化粒子 A - 7 の物性を表 1 に示す。黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに黒鉛化粒子 A - 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 B - 7 を作製し、同様の評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 0 5 】

##### 比較例 1

黒鉛化粒子の原材料として、コークスとタールピッチの混合物を用い、この混合物をタールピッチの軟化点以上の温度で練り込み、押出し成型し、窒素雰囲気下において 1000 にて一次焼成を行い炭化させ、続いてコールタールピッチを含浸させた後、窒素雰囲気下において 2800 で二次焼成により黒鉛化し、更に粉碎及び分級して個数平均粒径 6.7  $\mu\text{m}$  の黒鉛化粒子 a - 1 を得た。黒鉛化粒子 a - 1 の物性を表 1 に示す。

#### 【 0 2 0 6 】

実施例 1 において、黒鉛化粒子 A - 1 に代えて黒鉛化粒子 a - 1 を用いた以外は、同様にして現像剤担持体 C - 1 を作製し、評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 0 7 】

##### 比較例 2

黒鉛化粒子の原材料として、球状のフェノール樹脂粒子を用い、窒素雰囲気下において 2200 で焼成を行い、更に分級して個数平均粒径 6.4  $\mu\text{m}$  の黒鉛化粒子 a - 2 を得た。黒鉛化粒子 a - 2 の物性を表 1 に示す。実施例 1 において、黒鉛化粒子 A - 1 の代えて黒鉛化粒子 a - 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 C - 2 を作製し、評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 0 8 】

##### 比較例 3

黒鉛化粒子 A - 1 とは二次焼成温度を変更したことを除いては、同様の方法により黒鉛化粒子 a - 3 を得た。得られた黒鉛化粒子 a - 3 の物性を表 1 に示す。この黒鉛化粒子 a - 3 を、実施例 1 での黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 C - 3 を作製し、同様の評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 0 9 】

##### 比較例 4

実施例 4 において用いた黒鉛化粒子 A - 4 と二次焼成温度を変更したことを除いては、同様の方法により黒鉛化粒子 a - 4 を得た。得られた黒鉛化粒子 a - 4 の物性を表 1 に示す。この黒鉛化粒子 a - 4 を、黒鉛化粒子 A - 1 の代わりに用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤担持体 C - 4 を作製し、評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 1 0 】

##### 実施例 8

10

20

30

40

50

・レゾール型フェノール樹脂溶液(メタノール50%含有)	400部
・黒鉛化粒子(A-1)	90部
・導電性カーボンブラック	10部
・メタノール	160部

上記材料に直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として加えてサンドミルにて分散し、更にメタノールで分散液の固形分を36%に希釈して塗工液を得た。

#### 【0211】

この塗工液を用いてスプレー法により外径16mmのアルミニウム製円筒管上に樹脂被覆層を形成させ、続いて熱風乾燥炉により150/30分間加熱硬化して現像剤担持体B-8を作製した。得られた現像剤担持体B-8の樹脂被覆層の処方と物性を表2に示す。

#### 【0212】

次に以下の方法により磁性体分散型キャリアを作製した。

#### 【0213】

水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー質量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25μmのマグネタイト粒子600部、0.6μmのヘマタイト粒子400部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材(平均粒径33μm、飽和磁化38Am<sup>2</sup>/kg)を得た。

#### 【0214】

一方、トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながらCH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>が15モル、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>が10モルとの混合物40部を加え、さらに30分間攪拌した後、60で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固形分10質量%のシリコーンワニスを調製した。

#### 【0215】

このシリコーンワニスにシロキサン固形分100部に対して2.0部のイオン交換水および2.0部の硬化剤、1.0部のアミノシランカップリング剤および、5.0部のシラントカップリング剤を同時添加し、キャリア被覆溶液を作製した。この溶液を塗布機(岡田精工社製:スピラコータ)により、前述のキャリア芯材100部に、樹脂コート量が1質量部となるように塗布し、コートキャリアを得た。このキャリアは50%粒径が33μmであり、体積抵抗値が、4×10<sup>13</sup>·cmであった。

トナーとしては次のものを用いた。

#### 【0216】

イオン交換水710部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450部を投入し、60に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、1300rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液68部を徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系媒体を得た。

#### 【0217】

一方、

・スチレン	160部
・n-ブチルアクリレート	35部
・銅フタロシアニン顔料	10部
・ジターシャリーブチルサリチル酸金属化合物	1部
・飽和ポリエステル	10部
(酸価11mgKOH/g、ピーク分子量8500)	
・モノエステルワックス	30部
(Mw:500、Mn:400、Mw/Mn:1.25、融点:69、粘度:6.5mPa·s、ピッカース硬度:1.1、SP値:8.6)	

上記材料を60に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、1200

10

20

30

40

50

0 rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤 2, 2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル) 10 gを溶解し、重合性单量体組成物を調製した。

【0218】

前記水系媒体中に重合性单量体組成物を投入し、60 N<sub>2</sub>雰囲気下において、クレアミキサー(エムテクニック社製)にて10000 rpmで10分間攪拌し、重合性单量体組成物を造粒した。その後、水系媒体をパドル攪拌翼で攪拌しつつ、80で昇温し、pHを6に維持しながら10時間の重合反応を行った。

【0219】

重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重合粒子(トナー粒子)を得た。得られたトナー粒子の粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径7.3 μmでシャープな粒度分布を有していた。

【0220】

更に、得られたトナー粒子は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた断層面測定法により、ワックスを外殻樹脂層で内包化したコア-シェル構造が確認された。

【0221】

得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200 m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7部を外添した。

【0222】

このシアントナーと前記磁性体分散型キャリアとをトナー濃度8%で混合したものを二成分現像剤として用いた。

【0223】

評価機として市販の複写機CP2150(キヤノン社製)の画像形成装置を図4に示す如く改造し、前記B-8の現像剤担持体を使用し、帯電部材としては磁性粒子を用いた磁気ブラシ帶電器を使用し、感光体に対してカウンター方向に120%で回転させ、直流/交流電界(-500V、1kHz/1.4kVpp)を重畠印加し、感光体を帯電させ、クリーニングユニットの無い状態で、現像コントラスト350V、カブリとの反転コントラスト-150Vに設定し、図5に示すような非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し、前記の二成分系現像剤を使用して、20/60%の常温常湿(N/N)環境、24/10%の常温低湿(N/L)環境、30/80%の高温高湿(H/H)環境にて、それぞれ3万枚の画出し耐久評価テストを行った。

【0224】

評価方法は実施例1と同様にして行った。結果を表4に示す。画像および耐久性共に良好な結果が得られた。

【0225】

実施例9~11

実施例8において、黒鉛化粒子A-1に代えて黒鉛化粒子A-2、A-3、A-4をそれぞれ用いた以外は実施例8と同様の方法を用いて現像剤担持体B-9~B-11を作製し、実施例10と同様の評価を行った。これら現像剤担持体B-9~B-11の樹脂被覆層の処方と物性を表2に、評価結果を表4に示す。

【0226】

比較例5~7

実施例8において、黒鉛化粒子A-1に代えて黒鉛化粒子a-1~a-3を用いた以外は実施例8と同様の方法を用いて現像剤担持体C-5~C-7を作製し、実施例8と同様の評価を行った。これら現像剤担持体C-5~C-7の樹脂被覆層の処方と物性を表2に、評価結果を表4に示す。

【0227】

実施例12

・レゾール型フェノール樹脂溶液(メタノール50%含有)	300部
・黒鉛化粒子(A-7)	60部

10

20

30

40

50

- ・導電性カーボンブラック 15部
- ・球状粒子a-7(フェノール樹脂粒子を2200で焼成した炭化粒子) 10部
- ・メタノール 160部

上記材料に直径1mmのガラスピーズをメディア粒子として加えてサンドミルにて分散し、更にメタノールで分散液の固形分を34%に希釈して塗工液を得た。

【0228】

この塗工液を用いて実施例8と同様にして現像剤担持体B-12を作製した。この現像剤担持体B-12を用いて実施例8と同様にして評価を行った。得られた現像剤担持体B-12の樹脂被覆層の処方と物性を表2に、評価結果を表4に示す。

【0229】

実施例13

黒鉛化粒子A-4とは用いた原材料のバルクメソフェーズピッチの微粉碎条件と二次焼成後の分級条件を変えた以外は同様の方法を用いて個数平均粒径13.2μmの黒鉛化粒子A-8を得た。得られた黒鉛化粒子A-8の物性を表1に示す。

【0230】

黒鉛化粒子A-7に代えて黒鉛化粒子A-8を用いて、実施例12で用いた現像剤担持体B-12とほぼ同じ粗さ(Ra)となるように球状粒子a-7(フェノール樹脂粒子を2200で焼成した炭化粒子)の添加量を調整し現像剤担持体B-13を作製し、同様の評価を行った。この現像剤担持体B-13の樹脂被覆層の処方と物性を表2に、評価結果を表4に示す。

【0231】

比較例8

黒鉛化粒子の原材料として、コークスとタールピッチの混合物を用い、この混合物をタールピッチの軟化点以上の温度で練り込み、押出し成型し、窒素雰囲気下において100で一次焼成を行い炭化させ、続いてコールタールピッチを含浸させた後、窒素雰囲気下において2800で二次焼成を行い黒鉛化し、更に粉碎及び分級して個数平均粒径3.4μmの黒鉛化粒子a-5を得た。物性を表1に示す。

【0232】

黒鉛化粒子A-7に代えて黒鉛化粒子a-5を用いて、実施例12で用いた現像剤担持体B-12とほぼ同じ粗さ(Ra)となるように球状粒子a-7の添加量を調整し現像剤担持体C-8を作製し、同様の評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0233】

比較例9

実施例13で用いた黒鉛化粒子A-8の製造において、二次焼成温度を変更し黒鉛化粒子a-6を得た。得られた黒鉛化粒子a-6の物性を表1に示す。実施例12における黒鉛化粒子A-7に代えて黒鉛化粒子a-6を使用し、実施例12で用いた現像剤担持体B-12とほぼ同じ粗さ(Ra)となるように球状粒子a-7の添加量を調整し現像剤担持体C-9を作製し、同様の評価を行った。この現像剤担持体の樹脂被覆層の処方と物性を表2に、評価結果を表4に示す。

【0234】

10

20

30

40

【表1】

黒鉛化粒子						
粒子種	原材料	二次焼成温度 ℃	格子間隔 d(002)	黒鉛化度 p(002)	個数平均粒径 μm	平均円形度 SF-1
A-1	メソカーボンマイクロペースト	2800	3.3603	0.27	6.7	0.72
A-2	↑	3200	3.3585	0.23	6.4	0.71
A-3	↑	2200	3.4063	0.78	6.8	0.73
A-4	ハニカム状ウレthane粒子	3000	3.3651	0.36	6.5	0.69
A-5	↑	3300	3.3582	0.22	6.3	0.67
A-6	↑	2200	3.4077	0.79	6.6	0.70
A-7	↑	3000	3.3664	0.38	3.3	0.69
A-8	↑	3000	3.3598	0.26	13.2	0.73
a-1	コクス及ビーカーペーパーチ	2800	3.3549	0.10	6.7	0.60
a-2	7x/-w樹脂粒子	2200	—	—	6.4	0.86
a-3	メソカーボンマイクロペースト	1800	3.4400	1.00	6.5	0.74
a-4	ハニカム状ウレthane粒子	1800	3.4470	1.04	6.7	0.70
a-5	コクス及びビーカーペーパーチ	2800	3.3547	0.09	3.4	0.62
a-6	ハニカム状ウレthane粒子	1800	3.4435	1.02	13.5	0.72
a-7	7x/-w樹脂粒子	2200	—	—	9.5	0.88

【0 2 3 5】

## 【 準 2 】

現像剤担持体の被覆樹脂の処方と物性

	現像剤担持体	被覆樹脂 部数	黒鉛化粒子 部数	他の粒子 部数	導電性微粒子 部数	R <sub>a</sub> μm	摩擦係数 μ	膜厚 μm	体積抵抗 Ω cm
実施例1	B-1	7x/-樹脂 300部	A-1 100部	—	—	1.42	0.17	12.1	1.35
実施例2	B-2	↑	A-2 100部	—	—	1.38	0.13	11.8	1.23
実施例3	B-3	↑	A-3 100部	—	—	1.41	0.24	11.9	1.67
実施例4	B-4	↑	A-4 100部	—	—	1.39	0.19	12.2	1.28
実施例5	B-5	↑	A-5 100部	—	—	1.42	0.16	11.9	1.14
実施例6	B-6	↑	A-6 100部	—	—	1.43	0.26	11.7	1.72
実施例7	B-7	↑	A-7 100部	—	—	1.22	0.28	11.6	1.27
比較例1	C-1	↑	a-1 100部	—	—	1.46	0.16	12.1	1.25
比較例2	C-2	↑	a-2 100部	—	—	1.39	0.42	11.8	73.2
比較例3	C-3	↑	a-3 100部	—	—	1.42	0.36	11.6	44.8
比較例4	C-4	↑	a-4 100部	—	—	1.45	0.38	11.9	42.5
実施例8	B-8	7x/-樹脂 400部	A-1 90部	—	ガラスファイバ 10部	1.23	0.24	15.8	1.05
実施例9	B-9	↑	A-2 90部	—	↑	1.21	0.22	15.6	1.02
実施例10	B-10	↑	A-3 90部	—	↑	1.27	0.31	16.1	1.12
実施例11	B-11	↑	A-4 90部	—	↑	1.23	0.22	15.7	1.03
比較例5	C-5	↑	a-1 90部	—	↑	1.26	0.20	16.2	1.03
比較例6	C-6	↑	a-2 90部	—	↑	1.24	0.43	15.9	71.3
比較例7	C-7	↑	a-3 90部	—	↑	1.24	0.41	16.1	42.1
実施例12	B-12	7x/-樹脂 400部	A-7 60部	a-7 10部	ガラスファイバ 15部	1.22	0.23	15.9	1.08
実施例13	B-13	↑	A-8 60部	a-7 5部	↑	1.23	0.22	16.3	1.13
比較例8	C-8	↑	a-5 60部	a-7 10部	↑	1.22	0.22	16.1	1.10
比較例9	C-9	↑	a-6 60部	a-7 3部	↑	1.21	0.39	15.8	32.7

## 【 0 2 3 6 】

## 【測3】

評価結果

画像濃度		表面粗さ		現像剤搬送量		現像剤帶電量		削れ量		汚染		アロフ	
初期		4万枚後		初期		4万枚後		初期		4万枚後		初期	
実施例1	N/N	1.52	1.41	1.42	1.22	23.4	22.1	27.3	23.8	1.3	A	A	A
	H/H	1.44	1.38	1.42	1.18	21.2	19.8	24.5	20.5	1.5	A	A	A
	L/L	1.51	1.40	1.42	1.24	25.1	24.0	26.5	22.4	1.2	A	A	A
実施例2	N/N	1.51	1.40	1.38	1.18	22.3	21.1	27.2	23.5	1.3	A	A	A
	H/H	1.45	1.37	1.38	1.14	21.9	19.2	24.3	21.4	1.6	A	A	A
	L/L	1.52	1.41	1.38	1.18	24.7	23.6	28.2	22.6	1.1	A	A	A
実施例3	N/N	1.50	1.42	1.41	1.22	23.6	21.3	27.3	25.6	1.4	A	A	A
	H/H	1.44	1.37	1.41	1.15	21.7	18.4	24.6	21.5	1.8	B	A	A
	L/L	1.52	1.38	1.41	1.24	25.2	23.7	30.2	22.8	1.3	B	B	A
実施例4	N/N	1.49	1.40	1.39	1.19	23.4	22.3	27.2	24.3	1.1	A	A	A
	H/H	1.44	1.36	1.39	1.16	21.8	20.6	24.6	20.2	1.7	A	A	A
	L/L	1.52	1.42	1.39	1.20	25.2	23.8	30.3	22.1	1.2	A	A	A
実施例5	N/N	1.49	1.42	1.42	1.23	23.7	22.3	27.5	25.4	1.3	A	A	A
	H/H	1.43	1.37	1.42	1.19	21.9	20.2	24.6	21.5	1.6	A	A	A
	L/L	1.52	1.40	1.42	1.24	25.3	23.8	30.2	22.7	1.2	A	A	A
実施例6	N/N	1.50	1.41	1.43	1.23	23.6	22.1	27.4	24.1	1.4	A	A	A
	H/H	1.42	1.35	1.43	1.13	21.5	18.2	24.2	21.5	1.9	B	A	A
	L/L	1.50	1.42	1.43	1.22	25.4	22.7	29.8	22.9	1.4	B	A	B
実施例7	N/N	1.47	1.41	1.22	1.02	20.4	19.1	22.5	23.9	1.2	A	A	A
	H/H	1.41	1.37	1.22	1.00	19.3	17.5	21.2	22.8	1.5	A	A	A
	L/L	1.49	1.40	1.22	1.04	21.6	20.1	23.8	25.4	1.1	A	A	A
比較例1	N/N	1.38	1.05	1.46	0.98	24.7	16.7	21.8	26.9	4.9	A	C	B
	H/H	1.29	0.73	1.46	0.93	23.2	15.2	18.9	23.6	6.4	B	A	B
	L/L	1.38	0.82	1.46	1.12	25.4	18.3	23.2	27.9	4.4	B	C	D
比較例2	N/N	1.42	1.03	1.39	1.25	22.4	20.4	26.5	20.3	1.2	C	C	C
	H/H	1.38	0.68	1.39	1.16	21.7	19.4	24.5	18.2	1.3	E	B	C
	L/L	1.45	0.71	1.39	1.27	24.4	22.3	29.7	21.3	1.1	D	C	D
比較例3	N/N	1.46	1.10	1.42	1.15	23.5	20.8	22.7	24.2	3.7	B	B	B
	H/H	1.42	0.94	1.42	1.07	22.1	17.8	20.8	18.9	4.9	C	A	C
	L/L	1.47	1.05	1.42	1.17	24.8	21.1	24.6	23.6	3.3	C	D	C
比較例4	N/N	1.45	1.05	1.45	1.16	23.7	20.5	22.6	24.5	3.6	B	B	B
	H/H	1.43	0.93	1.45	1.06	22.6	17.9	20.6	18.4	5.0	C	A	B
	L/L	1.47	1.05	1.45	1.21	25.3	21.5	24.3	23.4	3.5	C	C	C

## 【表4】

評価結果											
画像濃度	初期		表面粗さ		現像剤搬送量		現像剤帶電量		削れ量 $\mu\text{m}$	汚染 ガラス	アーチ
	3万枚後	3万枚後	初期	3万枚後	初期	3万枚後	初期	3万枚後			
実施例8	N/N	1.51	1.44	1.23	1.17	20.3	19.8	30.3	29.8	1.1	A
	H/H	1.48	1.41	1.23	1.10	18.4	18.1	25.2	24.9	1.4	A
	L/L	1.50	1.45	1.23	1.18	20.7	20.1	32.4	32.1	1.1	A
実施例9	N/N	1.50	1.43	1.21	1.15	19.7	19.2	29.8	29.6	1.2	A
	H/H	1.45	1.40	1.21	1.09	17.8	16.9	24.5	24.2	1.5	A
	L/L	1.52	1.44	1.21	1.16	20.6	19.8	30.1	29.9	1.1	A
実施例10	N/N	1.51	1.42	1.27	1.19	21.8	19.7	28.6	28.4	1.2	A
	H/H	1.45	1.39	1.27	1.12	18.7	17.9	23.1	22.8	1.4	A
	L/L	1.50	1.40	1.27	1.20	22.4	21.7	29.3	28.2	1.1	B
実施例11	N/N	1.50	1.43	1.23	1.18	20.5	19.7	30.4	30.1	1.1	A
	H/H	1.44	1.40	1.23	1.10	18.6	17.9	25.6	25.4	1.5	A
	L/L	1.51	1.42	1.23	1.19	21.1	20.2	32.6	32.3	1.2	A
実施例12	N/N	1.50	1.44	1.22	1.20	22.5	21.9	30.6	30.2	1.0	A
	H/H	1.45	1.42	1.22	1.18	20.3	19.6	25.1	25.0	1.2	A
	L/L	1.52	1.45	1.22	1.20	23.8	23.1	32.5	32.2	0.9	A
実施例13	N/N	1.50	1.41	1.23	1.18	21.7	20.3	30.1	30.0	1.1	A
	H/H	1.44	1.39	1.23	1.14	20.2	19.1	24.8	24.6	1.3	A
	L/L	1.51	1.42	1.23	1.19	22.9	21.8	32.2	31.9	0.9	A
比較例5	N/N	1.37	0.97	1.26	1.03	19.7	16.3	20.5	17.3	2.3	B
	H/H	1.31	0.70	1.26	0.92	17.9	15.2	18.3	17.1	2.8	B
	L/L	1.38	1.02	1.26	1.06	21.4	17.4	22.9	20.8	2.1	C
比較例6	N/N	1.43	0.92	1.24	1.13	22.5	21.2	31.5	20.2	1.1	D
	H/H	1.38	0.65	1.24	1.08	20.8	19.6	24.8	18.3	1.2	B
	L/L	1.44	1.00	1.24	1.15	23.1	21.8	32.9	22.5	0.9	D
比較例7	N/N	1.45	1.05	1.24	1.14	20.4	18.5	26.7	24.9	1.3	C
	H/H	1.42	0.73	1.24	1.07	18.6	16.6	22.1	17.3	1.4	D
	L/L	1.45	1.10	1.24	1.15	21.3	18.7	26.9	22.8	1.2	C
比較例8	N/N	1.39	1.25	1.22	1.16	22.3	17.9	20.1	18.3	1.2	B
	H/H	1.35	1.10	1.22	1.14	20.1	15.2	17.8	14.2	1.4	A
	L/L	1.41	1.29	1.22	1.18	23.6	18.7	22.3	16.7	1.3	C
比較例9	N/N	1.44	1.10	1.21	1.15	21.5	18.3	26.5	20.1	1.5	C
	H/H	1.37	0.85	1.21	1.12	19.8	17.8	22.6	18.4	1.7	B
	L/L	1.45	1.15	1.21	1.16	22.2	19.5	27.3	18.2	1.4	D

## 【図面の簡単な説明】

## 【0238】

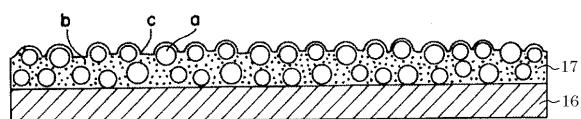
【図1】本発明の現像剤担持体の一部分を示す断面模式図である。  
【図2】本発明の現像剤担持体の一部分を示す断面模式図である。  
【図3】本発明の現像剤担持体の一部分を示す断面模式図である。  
【図4】本発明の画像形成装置の実施形態を表す概略構成模式図である。  
【図5】実施例で用いた交番電界の図である。  
【図6】現像剤帶電量測定装置の図である。

## 【符号の説明】

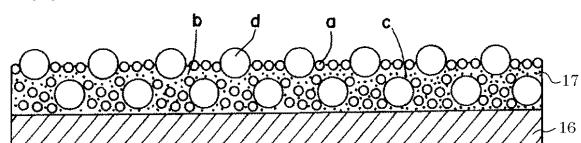
## 【0239】

a 黒鉛化粒子 10  
b 被覆樹脂  
c 導電性微粒子  
d 球状粒子  
1 : 感光ドラム(像担持体)  
2 : 帯電装置  
2 a : マグネットローラ  
2 b : 磁性粒子  
3 : レーザビームスキャナ  
4 : 現像装置 20  
4 a : 現像容器  
4 b : 現像スリーブ  
4 c : マグネットローラ  
4 d : 現像剤コーティングブレード  
4 e : 二成分現像剤  
4 f : 現像剤攪拌部材  
4 g : トナー ホッパー  
5 : 転写ローラ  
6 : 定着装置  
7 : トナー帶電量制御手段(現像剤帶電量制御手段) 30  
S1 ~ S3 : バイアス電圧印加電源  
L : レーザ光  
P : 転写材

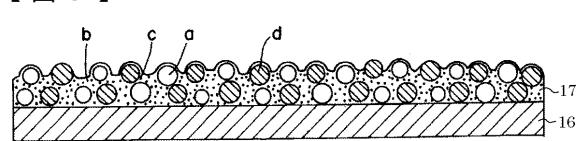
【図 1】



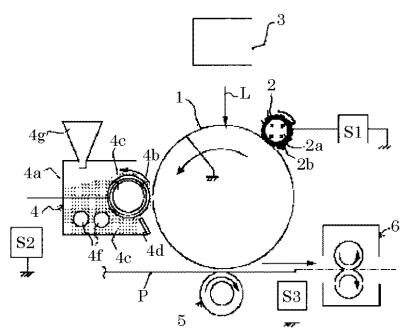
【図 2】



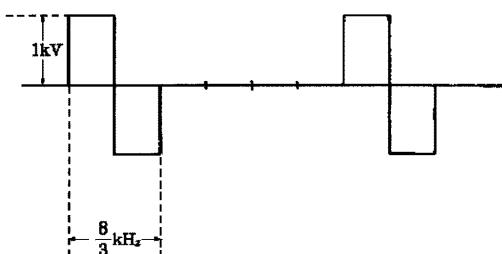
【図 3】



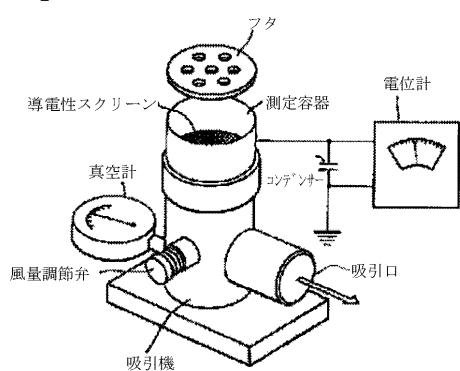
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(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

(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 明石 恭尚  
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 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

F ターム(参考) 2H005 BA02 BA03 BA06 CA07 CA12 CB04 DA10 FA01  
2H077 AD06 AD18 AE06 EA03 FA01 FA13 FA25 GA02 GA03  
3J103 AA02 AA51 AA85 FA12 FA13 GA66 HA04 HA41 HA52