

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3745198号
(P3745198)

(45) 発行日 平成18年2月15日(2006.2.15)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.C1.

F 1

GO3G 15/08	(2006.01)	GO3G 15/08	501D
GO3G 9/107	(2006.01)	GO3G 9/10	331
		GO3G 15/08	507L

請求項の数 16 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2000-178323 (P2000-178323)
(22) 出願日	平成12年6月14日 (2000.6.14)
(65) 公開番号	特開2001-356588 (P2001-356588A)
(43) 公開日	平成13年12月26日 (2001.12.26)
審査請求日	平成15年11月14日 (2003.11.14)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
(72) 発明者	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	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】二成分現像方法、二成分現像装置およびそれを用いた画像形成装置

(57) 【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上に現像剤を層状に担持し、潜像を担持するための潜像担持体に対向する現像領域へ前記層状に担持された現像剤を搬送し、現像領域に搬送された現像剤により潜像担持体上に形成された潜像を現像して可視像化する現像方法において、

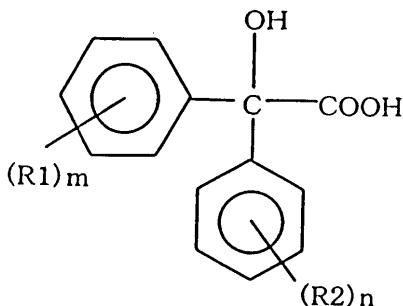
前記現像剤は、キャリア用接着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアと、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、

前記現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用接着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有し、

前記被覆層用接着樹脂中に、下記一般式(1)で表される未置換または置換基を有するベンジル酸の金属化合物を含有し、

前記非磁性トナーは負帯電性トナーであることを特徴とする二成分現像方法。

【化1】



10

[式中、R1とR2は同一であっても異なっていても良く、それぞれ独立して、直鎖または分岐したアルキル基、直鎖または分岐したアルケニル基、直鎖または分岐したアルコキシリル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシリル基および水酸基からなるグループから選ばれる置換基を示し、mおよびnは0～5の整数を示す。]

【請求項2】

前記被覆層用接着樹脂中に、荷電制御性の含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の二成分現像方法。

【請求項3】

前記含窒素化合物が、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であることを特徴とする請求項2記載の二成分現像方法。

20

【請求項4】

前記被覆層用接着樹脂は、樹脂構造中に-NH₂基、=NH基、または-NH-結合の少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項3記載の二成分現像方法。

【請求項5】

前記ベンジル酸の金属化合物が、前記ベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項1記載の二成分現像方法。

【請求項6】

現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、該現像剤担持体上に担持される現像剤の層厚を規制する現像剤層厚規制部材とを有し、層厚が規制された現像剤を、潜像を担持するための潜像担持体に対向する現像領域へ搬送することにより潜像担持体上の潜像を現像して可視像化する現像装置において、

30

前記現像剤は、キャリア用接着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアと、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、

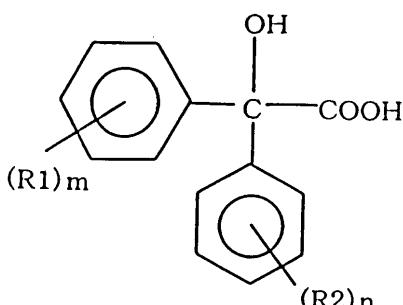
前記現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用接着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有し、

前記被覆層用接着樹脂中に、下記一般式(1)で表される未置換または置換基を有するベンジル酸の金属化合物を含有し、

前記非磁性トナーは負帯電性トナーであることを特徴とする二成分現像装置。

【化2】

40



[式中、R1とR2は同一であっても異なっていても良く、それぞれ独立して、直鎖また

50

は分岐したアルキル基、直鎖または分岐したアルケニル基、直鎖または分岐したアルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基および水酸基からなるグループから選ばれる置換基を示し、 m および n は0～5の整数を示す。】

【請求項7】

前記被覆層用接着樹脂中に、荷電制御性の含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項6記載の二成分現像装置。

【請求項8】

前記含窒素化合物が、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であることを特徴とする請求項7記載の二成分現像装置。

【請求項9】

前記被覆層用接着樹脂は、樹脂構造中に $-NH_2$ 基、 $=NH$ 基、または $-NH-$ 結合の少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項8記載の二成分現像装置。

【請求項10】

前記ベンジル酸の金属化合物が、前記ベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項6記載の二成分現像装置。

【請求項11】

静電潜像を担持する潜像担持体と、前記潜像担持体を帯電する帯電装置と、前記帯電された潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記潜像担持体上に形成された静電潜像を現像剤により現像して可視像化する現像装置と、前記現像剤により現像された画像を転写材に転写する転写手段と、前記転写材上に転写された画像を加熱・定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、前記現像装置は、請求項6～10のいずれか一項に記載の二成分現像装置であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項12】

潜像を担持するための潜像担持体に形成された潜像を現像剤により現像して可視像化するため、前記潜像担持体に対向する現像領域へ現像剤を担持搬送する現像剤担持体において、

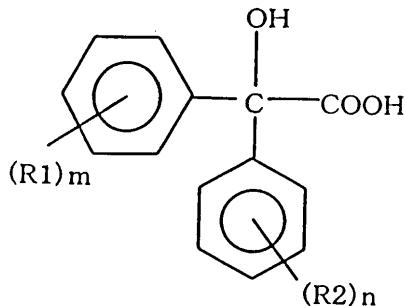
前記現像剤は、キャリア用接着樹脂中に磁性体を分散させた磁性体分散型キャリアと、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、

前記現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用接着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有し、

前記被覆層用接着樹脂中に、下記一般式(1)で表される未置換または置換基を有するベンジル酸の金属化合物を含有し、

前記非磁性トナーは負帯電性トナーであることを特徴とする現像剤担持体。

【化3】



【式中、R1とR2は同一であっても異なっていても良く、それぞれ独立して、直鎖または分岐したアルキル基、直鎖または分岐したアルケニル基、直鎖または分岐したアルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基および水酸基からなるグループから選ばれる置換基を示し、mおよびnは0～5の整数を示す。】

【請求項13】

前記被覆層用接着樹脂中に、荷電制御性の含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項12記載の現像剤担持体。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

前記含窒素化合物が、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であることを特徴とする請求項1_3記載の現像剤担持体。

【請求項 1 5】

前記被覆層用接着樹脂は、樹脂構造中に- NH_2 基、=NH基、または-NH-結合の少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項1_4記載の現像剤担持体。

【請求項 1 6】

前記ベンジル酸の金属化合物が、前記ベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項1_2記載の現像剤担持体。

【発明の詳細な説明】

10

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非磁性トナーと磁性キャリアとを含む二成分現像剤を使用する電子写真法において、電子写真感光体あるいは静電記録誘電体の如き潜像保持体に形成された静電潜像を現像して顕像化する際に用いられる現像剤担持体、該現像剤担持体が用いられている現像装置、現像方法、及び画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法として、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方20法は、光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで、ノーマル現像の場合は、該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧または溶剤蒸気等によりトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0 0 0 3】

該静電潜像を現像する工程は、潜像とは反対の極性に帯電させたトナー粒子を静電引力により吸引して静電潜像上に付着させるものであるが（反転現像の場合は、潜像の電荷と同極性の摩擦電荷を有するトナーを使用）、一般に、このような静電潜像をトナーを用いて現像する方法としては、大別して少量の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のいわゆる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

【0 0 0 4】

ところで、電子写真法は、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、フルカラー画像の出力画像に対しては、デジタル画像処理、現像時の交番電界印加等の種々の手法により、高画質化及び高品位化が図られている。さらに、今後も更なる高画質化、高品位化が望まれる。

【0 0 0 5】

従来、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。このような二成分系現像剤を構成するキャリアは、一般に、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とに大別される。高画質化を図るために現像時において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。従って、キャリアコアが導電性の場合、キャリアコアをコートして用いるのが好ましい。また、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キャリアのコア材として好ましく用いられている。

【0 0 0 6】

一般に、鉄粉は、高磁気力のため、現像剤中のトナーが潜像を現像する現像領域において、現像剤の磁気ブラシが硬くなるために、はき目を生じたり、ガサツキ等を生じるために

20

30

40

50

高画質な現像画像を得ることが困難である。そこで、キャリアの磁気力を低くして高画質化を図るためにもフェライトや磁性体分散型樹脂キャリアが好ましく用いられている。

【0007】

さらに、磁性体分散型樹脂キャリアの場合、比重が鉄粉やフェライトよりも小さいため、単位体積あたりの磁化の強さがより小さくなることに加え、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現像剤耐久性が達成できる。よって、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。

【0008】

しかしながら、上記磁性体分散型樹脂微粒子キャリアにおいても、抵抗値の調整が難しく、抵抗が高い場合には、低湿環境下でトナーの帯電量が大きくなる、いわゆるトナーのチャージアップ現象が生じ易くなる。また、キャリアの抵抗が低いと、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い。

10

【0009】

また、磁性体を結着する樹脂によっては、該樹脂で結着されたキャリアの抵抗が測定上適正抵抗と考えられるものでも、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い、或いは、低湿環境下でのチャージアップ現象が生じ易いものもあり、上記磁性体分散型樹脂微粒子キャリアも、現像性を考慮した場合、その制御が難しいという問題を有している。特に、トナーが小粒径化すると、トナー個々の帯電のばらつきが大きくなり、その現像性の制御は更に難しくなる。

【0010】

20

また、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、トナーに対する摩擦帯電性が不安定である。また、現像剤により形成される可視像にカブリが発生するという課題がある。即ち、このような現像剤を使用した場合には、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、結果として形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。

【0011】

30

また、近年では、感光体のクリーナレスを実現するためのトナーの球形化が望まれているが、このような球形トナーを上記のような磁性体分散型樹脂微粒子キャリアと共に用いると、トナーがチャージアップして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なくなるため、トナーが好適な電荷を持てなくなるという問題が生じる。更に、トナーがスリーブ表面に固着した場合、現像剤のコートが不均一となり、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、ブロッヂや画像濃度低下、文字飛び散り等の多い画像となってしまう。

【0012】

一方、上述したような従来の現像方式に用いられる現像剤担持体は、例えば金属、合金又は金属化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、プラスチック、ヤスリ等で所定の表面粗度になるように処理したものが用いられている。そのうち、現像剤担持体としてはアルミスリーブがその加工性の点から好ましく用いられる。しかし、アルミスリーブは、プラスチック時に変形し易く、画像ムラが生じやすくなる。その上、加工性の良い金属、合金又は金属化合物を使用した場合、キャリアとの摩擦により表面が摩耗して、キャリアの搬送力が低下するため、耐久性の点で問題がある。

40

【0013】

さらに、二成分現像剤担持体として、上記金属、合金又は金属化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、プラスチック、ヤスリ等で所定の表面粗度になるように処理したものを使用した場合、現像剤層厚規制部材によって現像剤担持体表面に形成される二成分現像剤層において、現像剤担持体の表面近傍に存在する現像剤層中の磁性体分散型樹脂微粒子キャリア及びトナーが非常に高い電荷を有することになる。このためキャリア及び現像剤担持体表面にトナーが強烈に引きつけられてしまい、トナー - キャリア間、及びトナー - 現像剤

50

担持体間の摩擦機会が持てなくなる。さらに、現像剤担持体上の現像剤のコートが不均一となるいわゆるプロッチが生じる。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、画像濃度低下、文字飛び散り、カブリ等の多い画像となってしまう。

【0014】

このように、過剰な電荷を有する現像剤の発生や、現像剤のスリープへの強固な付着を防止するため、摩擦帶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被膜を現像剤担持体基体上に形成する方法が、特開平01-277265号公報等に開示されている。

【0015】

現像スリープは、現像スリープ上に層形成されたトナーまたは現像剤を安定して且つ均一に現像領域へと搬送する役割が求められる。現像スリープ上のトナー搬送量は、現像剤層形成部における規制の強さ、トナーとスリープ間の帶電によるクーロン力、マグネットの磁力構成などの影響を受けるが、トナーの搬送量は、現像スリープの表面形状によってかなり大きく影響することが従来より知られている。従って、現像スリープ表面の形状が繰り返しの使用により変化してしまうと、現像剤の搬送量が変化してしまい、現像性その他に様々な支障をきたすようになる。上述の様に、カーボンブラックやグラファイトを添加した樹脂コートスリープは、それほど耐久性の要求されない低容量のカートリッジに用いられた場合には十分な性能が得られるが、高耐久枚数が要求される場合には削れによる表面粗さ変化が問題となる。表面粗さの低下が起きると、現像剤担持体表面の現像剤搬送量が低下し、画像濃度薄や過度の帶電による現像剤コートムラが発生しやすい。本発明者らは、これらの磨耗性の改良についてもいくつかの提案を開示している。しかし、現像における他の特性上、材料が限定される場合もあり、表面粗さの低下が避けられない可能性も存在する。

【0016】

また、現像スリープは、トナーに適正な電荷を付与する機能も求められる。一成分現像剤はもちろん、二成分現像剤においても、キャリアとの摩擦だけでなく現像スリープとの摩擦によるトナーへの帶電付与もある。そのため、特開平01-277265号公報等に示される方法では、二成分現像剤に対して良好な帶電付与が行えないときもある。特に、磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた場合、トナーだけでなくキャリア自身をも過剰帶電させてしまう。その結果、現像剤コート量が不均一となり、プロッチが生じ、さらに長期にわたる耐久的な使用により現像剤コート量が低下してしまうことがある。また、二成分現像剤において球形トナーを用いた場合も、トナーが過剰帶電してしまい、同様にプロッチ及び耐久での現像剤コート量低下が生じることがある。

【0017】

このように、現像スリープにおいては、長期にわたっても表面形状が変化しにくく均一な表面粗さを有し、現像剤に対する摩擦帶電付与性が良好である材料構成をとることは勿論のこと、繰り返しの使用においてもトナー等による汚染がおこりにくく、トナーに対して安定した摩擦帶電特性を有することが要求される。

【0018】

同様に、現像剤搬送性が長期にわたり確保されるような構成が要求される。更には、この耐久性を低コストで実現できる技術が要求される。

より具体的には、例えば二成分現像装置においては、現像剤搬送量の低下による濃度低下、カブリ等の画質低下を防ぐために、キャリアを用いてもスリープ表層の磨耗が小さく、表面粗さの変化も小さく、且つスリープ表面の汚染も発生せず、現像剤の搬送性が安定することが要求される。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた二成分現像装置における現像剤の過剰帶電を防止し、プロッチや画像濃度低下、カブリ、文字飛び散り等を有效地に防止し、あらゆる環境下での長期にわたる耐久的な使用にお

10

20

30

40

50

いても、安定した画像が得られる現像方法、現像装置及び画像形成装置を提供することを課題とする。

【0020】

また、本発明は、磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた二成分現像装置において、加工性の良い現像剤担持体基体を用いた場合でも耐摩耗性に優れ、表面粗さの変化が小さく、かつ表面における汚染も発生せず、安定して現像剤を担持搬送することができる現像剤担持体を提供することを課題とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の手段により達成される。

即ち、本発明は、現像剤を担持搬送する現像剤担持体上に現像剤を層状に担持し、潜像を担持するための潜像担持体に対向する現像領域へ前記層状に担持された現像剤を搬送し、現像領域に搬送された現像剤により潜像担持体上に形成された潜像を現像して可視像化する現像方法において、現像剤は、キャリア用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と、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用結着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有することを特徴とする二成分現像装置である。

【0022】

また、本発明は、上記目的を達成するために、現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、該現像剤担持体上に担持される現像剤の層厚を規制する現像剤層厚規制部材とを有し、層厚が規制された現像剤を、潜像を担持するための潜像担持体に対向する現像領域へ搬送することにより潜像担持体上の潜像を現像して可視像化する現像装置において、現像剤は、キャリア用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と、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用結着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有する二成分現像装置を提供する。

【0023】

また、本発明は、上記目的を達成するために、静電潜像を担持する潜像担持体と、潜像担持体を帯電する帯電装置と、帯電された潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段と、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像剤により現像して可視像化する現像装置と、現像剤により現像された画像を転写材に転写する転写手段と、転写材上に転写された画像を加熱・定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、現像装置が前述した二成分現像装置である画像形成装置を提供する。

【0024】

また、本発明は、上記目的を達成するために、潜像を担持するための潜像担持体に形成された潜像を現像剤により現像して可視像化するために、潜像担持体に対向する現像領域へ現像剤を担持搬送する現像剤担持体において、現像剤は、キャリア用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と、非磁性トナーとを有する二成分現像剤であり、現像剤担持体は、基体と、該基体上に設けられた被覆層とを有し、該被覆層は、被覆層用結着樹脂と、導電性の球状粒子を少なくとも含有する現像剤担持体を提供する。

【0025】

本発明では、前記被覆層用結着樹脂中に、荷電制御性の含窒素化合物を含有することが好ましく、とりわけ含窒素化合物が、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であることがより好ましく、さらに前記被覆層用結着樹脂は、樹脂構造中に - NH₂ 基、 = NH 基、または - NH - 結合の少なくともいずれかを有することがより一層好ましい。

【0026】

または本発明では、前記被覆層用結着樹脂中に下記一般式(1)で表される未置換または置換基を有するベンジル酸の金属化合物を含有することが好ましく、とりわけベンジル酸の金属化合物がベンジル酸のアルミニウム化合物であることがより好ましい。

10

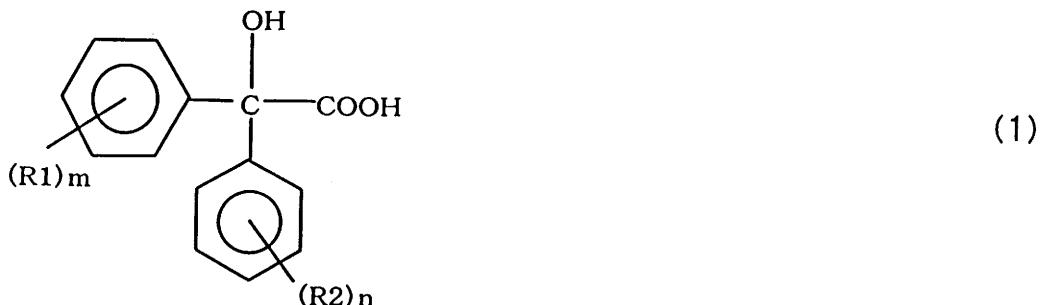
20

30

40

50

【化4】



10

[式中、R1とR2は同一であっても異なっていても良く、それぞれ独立して、直鎖または分岐したアルキル基、直鎖または分岐したアルケニル基、直鎖または分岐したアルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基および水酸基からなるグループから選ばれる置換基を示し、mおよびnは0～5の整数を示す。]

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0028】

本発明の現像方法は、磁性体分散型キャリアと非磁性トナーとを有する二成分現像剤を、導電性球状粒子を含有する被覆層用樹脂で形成された被覆層を表面に有する現像剤担持体において層状に担持し、この状態で現像剤を現像領域へ搬送し、現像領域において潜像担持体上の潜像を現像剤によって現像する方法であり、これらの工程を実行することができればその手段等については特に限定されず、従来より知られている現像装置等を一部利用することによって実行することができる。

20

【0029】

<現像装置>

本発明の現像装置について説明する。図2は、本発明の現像装置を好適に用いることができる画像形成装置の部分的構成の一例を模式的に示す図である。本発明の現像装置は、潜像担持体上に形成された静電潜像を二成分現像剤によって現像する現像装置であって、二成分現像剤を担持搬送する現像剤担持体と、現像剤担持体に担持された二成分現像剤の層厚を規制する現像剤層厚規制部材とを有する。

30

【0030】

潜像担持体としての感光ドラム1は、例えば磁気ブラシによる直接注入帯電機構を用いた帯電装置によって所定の電位に一様に帯電される。この帯電装置は、磁極N・Sが交互に複数形成されてなる帯電用マグネットロールを、回転自在な帯電スリーブ21に対して不動の状態で内包し、帯電スリーブ21表面に導電性の磁性粒子22を担持する構成とされている。

30

【0031】

帯電装置によって帯電された感光ドラム1上には、図示せぬ潜像形成手段により静電潜像が形成される。感光ドラム1に形成された静電潜像は感光ドラム1の回転(図中矢印A方向)に伴って、後述する現像領域に搬送される。

40

【0032】

現像装置4は、現像剤担持体としての現像スリーブ11と、現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード15と、これら現像スリーブ11および弾性ブレード15を現像剤と共に収容するハウジング16とを有する。ハウジング16内には、現像スリーブ11に供給される現像剤19を収容する収容部R₁と、収容部R₁に供給される現像剤19を収容する収容部R₂とが、壁部17により区切られて形成されている。またハウジング16内には、収容部R₂に供給される補給用トナー18を収容するトナーホッパR₃が設けられ、トナーホッパR₃を開口部には開閉装置20が設けられている。ハウジング16内に収容された現像剤19は、収容部R₁及びR₂のそれぞれに設けられた攪拌部材13および14によって

50

攪拌され、収容部 R₂から攪拌部材 14 によって収容部 R₁へ搬送され、収容部 R₁から現像スリーブ 11 に搬送される。

【0033】

本発明の現像装置 4 に用いられる現像剤 19 は、キャリア用結着樹脂中に磁性体を分散させてなるキャリア（磁性体分散型キャリア）19b と、トナー（非磁性トナー）19a とを有している。なお、本発明で用いられる現像剤 19 については後に詳述する。現像スリーブ 11 は磁極 N・S が交互に複数形成されてなるマグネットローラ 12 を、この現像スリーブ 11 に対して不動の状態で内包する。この現像スリーブ 11 に搬送された現像剤 19 は、磁性を有するキャリア 19b を有しているため、マグネットローラ 12 の磁力により現像スリーブ 11 に引きつけられて担持され、感光ドラム 1 の回転に対してカウンター方向に回転する現像スリーブ 11 の回転（図中矢印 B 方向）に伴って搬送される。現像スリーブ 11 に担持された現像剤は弹性ブレード 15 によってその層厚が規制され、現像スリーブ 11 表面に層状の磁気ブラシを構成する。

【0034】

現像スリーブ 11 に担持された現像剤 19 は現像スリーブ 11 の回転により感光ドラム 1 と現像スリーブの最近接部である現像領域に搬送される。この現像領域に搬送された感光ドラム 1 上の静電潜像は、現像剤 19 に含まれるトナー 19a が静電潜像に転移することによって現像され、トナー画像として可視化される。なお、可視化されたトナー画像は、図示せぬ転写手段によって紙などの転写材に転写された後に、図示せぬ定着手段によって転写材上に定着される。

【0035】

本発明の現像装置は、後に詳述する現像剤担持体を備えるものであればその形態等については特に限定されず、例えば図 2 に示すように、従来より知られている種々の部材や装置等を備えることができ、特に二成分現像剤を使用するのに好適な部材や装置等を備えることが好ましい。

【0036】

また、本発明の現像装置は、図 6 に示されるように、図 2 に示した現像装置に対して、マグネットローラ 112 の磁極 N・S の配置を入れ替え、感光ドラム 101 の回転に対して順方向に現像スリーブ 111 を回転させ、現像スリーブ 111 に接続された現像バイアス印加手段 130 を用いて現像剤 119 を帯電する構成の現像装置であっても良い。また、本発明の現像装置は、図 6 に示すように、トナーの飛散を抑制するトナー飛散抑制部材 131、132 をハウジング 116 の開口部に設けることも、好ましい構成の一つである。なお、現像バイアス印加手段 130 は、交流電圧を含む電圧を印加して現像領域に交番電界を形成する手段であることがより好ましい。

【0037】

<現像剤担持体>

ここで、本発明の現像装置に用いられる現像スリーブ（現像剤担持体）について説明する。図 1 は、本発明で用いられる現像スリーブ 11 の表面の構造を示す断面図である。現像スリーブは円筒状の基体 206 と、この円筒状基体 206 上に形成された被覆層 201 とを有している。被覆層 201 は、導電性球状粒子 202 と、被覆層用結着樹脂 204 とを少なくとも含有し、必要に応じて、荷電性の含窒素化合物（図示せず）、ベンジル酸の金属化合物（図示せず）、導電性微粒子 203、または固体潤滑材 205 をさらに含有する。

【0038】

本発明では、現像剤中の磁性体分散型キャリアを現像領域に好適に搬送させるべく、プラスト等の機械的処理をすることなく現像剤担持体に適度な粗さを付与するために、現像剤担持体の表面に導電性の球状粒子を含有した被覆層を形成している。

【0039】

まず、本発明の現像剤担持体を構成する被覆層に含有される導電性の球状粒子について説明する。導電性球状粒子は、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、被覆層表面が磨耗した場合でも被覆層の表面粗度の変化を少なくし、且つ現像剤担持体の現像剤による汚染や現像剤の融着を発生しにくくする為に添加するものである。また、該導電性球状粒子は、被覆層中に含有する荷電制御剤との相互作用により、荷電制御剤の効果をより高め、迅速且つ均一な帯電をより向上させ、更に帯電性能を安定化させる効果もある。

【0040】

本発明に使用される導電性球状粒子は、個数平均粒径が $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましは $2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、且つ真密度が $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。導電性球状粒子の個数平均粒径が上記範囲よりも小さすぎる場合、被覆層の表面に均一な粗さを付与する効果と現像剤の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帯電が不十分となると共に、被覆層の磨耗による現像剤のチャージアップ、現像剤担持体の現像剤汚染及び現像剤担持体への現像剤融着が発生し易くなる。これより得られる画像の文字ラインのシャープ性や画像濃度低下を生じやすくなるため好ましくない。一方、個数平均粒径が上記範囲よりも大きすぎる場合、被覆層表面の粗さが大きくなりすぎ、現像剤の帯電が十分に行な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ため好ましくない。

【0041】

また、本発明で使用する導電性球状粒子の真密度は、 $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 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、導電性球状粒子の真密度が $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ を大きく越えると、被覆層中での導電性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と共に、荷電制御剤の分散も均一に行われなくなり、現像剤の迅速且つ均一な帯電化及び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。

【0042】

本発明において、導電性球状粒子の導電性は、体積抵抗値が $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下のものを指し、好ましくは体積抵抗が $10^3 \sim 10^6 \cdot \text{cm}$ のものを使用する。導電性球状粒子の体積抵抗が $10^6 \cdot \text{cm}$ よりも大きすぎると、磨耗によって被覆層表面に露出した導電性球状粒子を核として被覆層の現像剤による汚染や融着を発生しやすくなると共に、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。

【0043】

また、導電性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 $1.0 \sim 1.2$ のものである。導電性球状粒子の長径/短径の比が 1.5 を大きく超える場合には、被覆層中への導電性球状粒子の分散性が低下すると共に、被覆層中への荷電制御剤の分散性低下及び被覆層表面粗さの不均一化が発生し、現像剤の迅速且つ均一な帯電及び導電性被覆層の強度の点で好ましくない。

【0044】

なお、本発明の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に限定されるものではない。

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

10

20

20

30

40

50

【0047】

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下で焼成することにより炭素化及び/又は黒鉛化して、導電性球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。この方法により得られる球状炭素粒子は、黒鉛化することにより、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。

【0048】

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ある程度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 g / cm^3 を超えない程度の範囲で、導電性の金属及び/または金属酸化物のメッキを施しても良い。

【0049】

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り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。上記の芯粒子には、有機化合物からなる真密度の小さい球形の樹脂粒子を使用することが好ましく、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、又はこれらの共重合体、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。芯粒子(母粒子)の表面に成膜する際に使用される導電性微粒子(小粒子)としては、導電性微粒子被膜を均一に設ける為に、小粒子の粒径が母粒子の粒径の1/8以下のものを使用するのが好ましい。

【0050】

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、接着樹脂と導電性微粒子とを混練して接着樹脂中に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、重合性单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させた单量体組成物を、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。

【0051】

これらの方法で得た導電性微粒子が分散された導電性球状粒子においても、前記した芯粒子と同様に、より小さい粒径の導電性微粒子と適当な配合比で機械的に混合して、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により、導電性球状粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着させた後、例えば、機械的衝撃力を付与することにより生ずる局部的温度上昇により導電性球状粒子の表面を軟化させ、該表面に導電性微粒子を成膜することにより、更に導電性を高めて使用してもよい。

【0052】

上記導電性球状粒子の個数平均粒径は、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはレーザー回折型粒度分布計を用いて測定することが好ましい。

すなわち、測定装置としてはレーザー回折型粒度分布計のコールター L S - 130 型粒度

10

20

30

40

50

分布計（コールター社製）を用いて下記のようにして測定した。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。先ず、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10～25mg加えてバックグラウンドアンクションを実行する。次に、純水10mL中に界面活性剤3～4滴を加え、更に測定試料を5～25mg加える。この試料を懸濁した水溶液を超音波分散機で約1～3分間分散処理を行い測定用の試料溶液を得て、前記測定装置の測定系内に試料液を徐々に加えて測定を行う。その際、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て個数平均粒径を求める。

【0053】

10

また、上記導電性球状粒子の真密度は、種々の方法によって測定できるが、本発明においては乾式密度計を用いて測定することが好ましい。

すなわち、測定装置として島津製作所のアキュピック1330を使用し、導電性球状粒子を10cm³の測定用セルに、ごく軽くタッピングしながら容器の八分目程度まで充填し、40℃に設定した真空乾燥機で24時間乾燥した後、重量を測定してから本体に挿入し、ヘリウムガスの充填圧力を134.45kPaで10回バージした後、充填圧力134.45kPa、平衡圧0.0345kPaで5回測定して平均値を求め、真密度を求めた。

【0054】

20

また、上記導電性球状粒子の体積抵抗値は、種々の方法によって測定できるが、本発明においては、いわゆる錠剤法によって測定することが好ましい。

すなわち、測定対象である導電性球状粒子を40℃のアルミリングに入れ、2500Nで加圧成形し、抵抗率計ロレスタAP、又はハイレスタIP（ともに三菱油化製）にて4端子プローブを用いて体積抵抗値を測定する。尚、測定環境は20～25℃、50～60RH%とする。

【0055】

また、上記導電性球状粒子の長径／短径の比は、種々の方法によって求められるが、本発明においては、例えば、電子顕微鏡を用いて拡大倍率6000倍で撮影した拡大写真を用い、この拡大写真からランダムにサンプリングしたサンプル100個について長径及び短径を測定して、長径／短径の比を求め、その平均値をもって球状粒子の長径／短径の比とした。

30

【0056】

上記被覆層に含まれる被覆層用結着樹脂としては、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、アクリル系樹脂の如きの熱可塑性樹脂；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、ポリイミド樹脂の如き熱あるいは光硬化性樹脂；といった一般的な結着樹脂を使用することができる。なお、前記被覆層用結着樹脂は、前述したような懸濁重合法を利用して製造される導電性球状粒子の結着樹脂として使用することも可能である。

40

【0057】

また、本発明で用いられる現像剤担持体を構成する被覆層は、荷電制御性の含窒素化合物をさらに含有することが好ましい。この荷電制御性の含窒素化合物は、より好ましくは鉄粉に対して正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物である。

【0058】

なお、本発明において、鉄粉に対する第4級アンモニウム塩化合物の帯電極性の測定は、以下の通り行う。図8に示すような市販の摩擦帯電量測定器（東芝ケミカル（株）製TB-200型）を用いてブローオフ法により鉄粉との摩擦帯電極性を求めた。先ず、23℃、相対湿度60%環境下、キャリアとしてEFV200/300（パウダーテック社製）を用い、キャリア9.5gに第4級アンモニウム塩化合物0.5gを加えた混合物を、

50

50～100mL容量のポリエチレン製の瓶に入れて50回手で振動する。次いで、500メッシュのスクリーン41のある金属製の測定容器42に前記混合物1.0～2.0gを入れ、金属製のフタ43をする。次に、吸引機44（測定容器42と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口45から吸引し風量調節弁46を調節して真空計47の圧力を250mmAq（2.45kPa）とする。この状態で1分間吸引を行って第4級アンモニウム塩化合物を吸引除去する。この時の電位計48の電位の極性を読み取って、鉄粉に対する第4級アンモニウム塩化合物の帯電極性とする。尚、49はコンデンサである。

【0059】

鉄粉に対して正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物は、本来トナー用の正帯電性の荷電制御剤として用いられる。このような第4級アンモニウム化合物を、上記被覆層用結着樹脂として樹脂構造中に-NH₂基、=NH基、または-NH-結合のいずれかを有する樹脂とともに用いた場合、上記被覆層は負帯電性を示し、本発明における現像剤担持体の被覆層の構成材料として好適に用いることができる。

【0060】

鉄粉に対して正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物は、樹脂構造中に-NH₂基、=NH基または-NH-結合のいずれかを有する被覆層用結着樹脂中に添加されるとこの樹脂中に均一に分散される。更に、被覆層を形成する際に上記被覆層用結着樹脂の構造中に取り込まれ、被覆層自身が負帯電性を持つようになるものと考えられる。そのため、負帯電性の非磁性トナーに対しては、トナーに負帯電量が過剰となることを妨げる方向に働き、結果として負帯電量を適宜にコントロールすることが可能となる。図3は、本発明における被覆層に用いられる被覆層用結着樹脂への第4級アンモニウム塩化合物の添加量を変化させた時の、モデルトナーの帯電量の変化を示すグラフである。図3に示すように、アンモニアを触媒として用いて製造されたフェノール樹脂に第4級アンモニウム塩化合物を含有させた場合には、その含有量の増加に伴いモデルトナーの帯電量は減少している。しかしながら、樹脂構造中に-NH₂基、=NH基、および-NH-結合を含まないPMMA樹脂に関しては、第4級アンモニウム塩化合物の添加による帯電量変化は見られなかった。

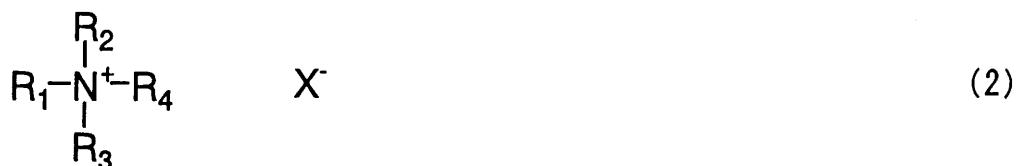
【0061】

なお、本発明者らは、先に特開平10-326040号公報、特開平11-052711号公報、特開平11-249414号公報等において、上記第4級アンモニウム塩化合物及び構造中に-NH₂基、=NH基、または-NH-結合を有する被覆層用結着樹脂を用いて被覆層を形成した現像剤担持体を用いることにより、正帯電性現像剤に好適な摩擦帯電量が付与可能である旨の出願を行っている。また、上述したように、本発明者らがさらに検討を重ねた結果、上記構成を有する被覆層を負帯電性トナーを有する二成分現像剤を用いる現像方法に用いることで、トナーの現像スリープ表面への固着や現像スリープ表面における現像剤のコート層の不均一さを解消することができ、上記導電性球状粒子を被覆層に含有させることとの相乗効果により、耐久的な使用を通して良好な画像を得ることが可能であるということが判明した。

【0062】

本発明において好適に使用される上記第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いずれのものをも用いることができ、特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

【化5】



10

20

30

40

50

[式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、アルアルキル基を表し、R₁～R₄はそれぞれ同一であっても、異なっていてよい。X⁻は酸の陰イオンを表す。]

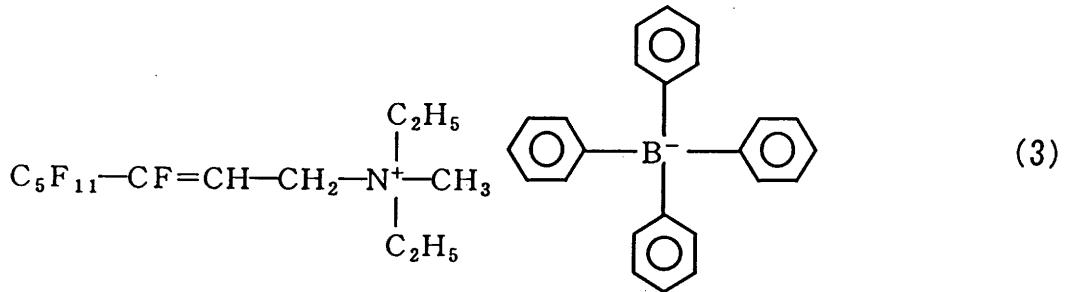
【0063】

上記一般式3において、X⁻の酸イオンの具体例としては、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機リン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、モリブデン原子またはタングステン原子を含むヘテロポリ酸等が好ましく用いられる。

【0064】

これに対し、例えば下記式(3)で表わされるような、鉄粉に対して負帯電性の含フッ素第4級アンモニウム塩化合物についても本発明者らは検討を行ったが、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(3)で表される化合物は、電子吸引性の強いフッ素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、樹脂構造中に-NH₂基、=NH基、-NH-結合の少なくとも1つを含む被覆層用結着樹脂中に、上記化合物を分散させた樹脂組成物を加熱硬化させて現像剤担持体の被覆層を形成しても、鉄粉に対して正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物を上記被覆層用結着樹脂中に含有させた場合ほどには、負帯電性現像剤に対する過剰帯電抑制効果は得られなかった。

【化6】



【0065】

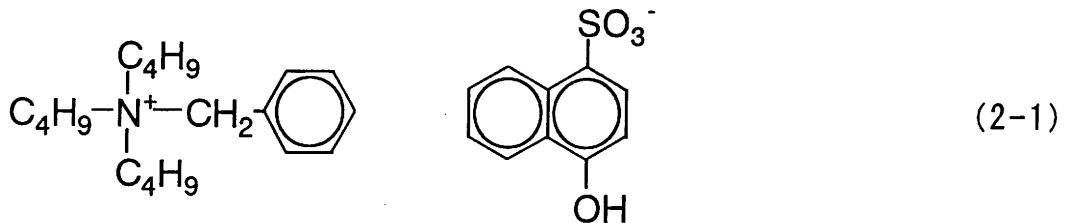
従って、上記第4級アンモニウム化合物を、上述の被覆層用結着樹脂と組み合わせて用いて形成された被覆層が設けられている現像剤担持体を有する現像装置を用いることによって、常温常湿下においては勿論のこと、高温高湿下、或いは低湿下においても良好な画像を提供することが可能となる。更に、長期にわたる耐久的な使用においても安定した画像を提供することができる。

【0066】

本発明に好適に用いられる、上記式(2)で表される、鉄粉に対して正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物としては、具体的には、以下のようなものが挙げられるが、本発明は、勿論これらに限定されるものではない。

【0067】

【化7】



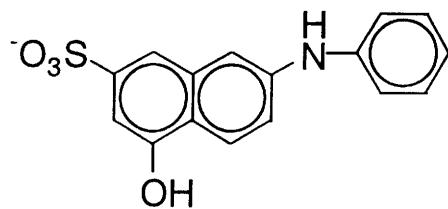
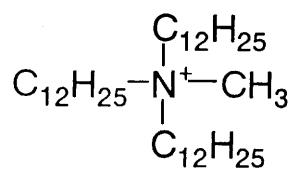
【化8】

10

20

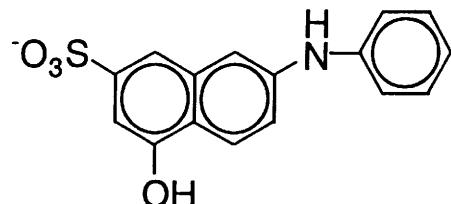
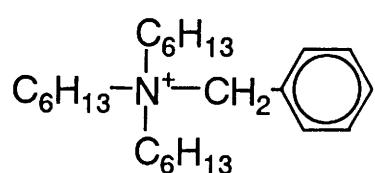
30

40



(2-2)

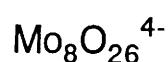
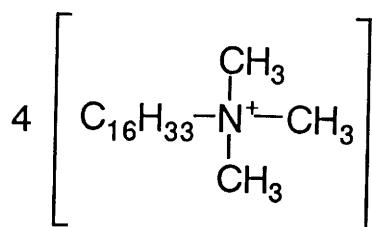
【化 9】



10

(2-3)

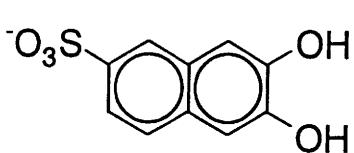
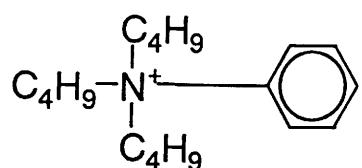
【化 10】



(2-4)

20

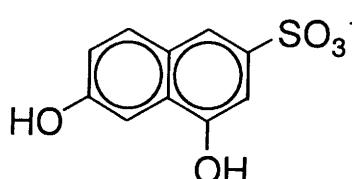
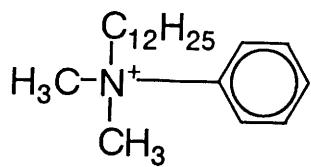
【化 11】



(2-5)

30

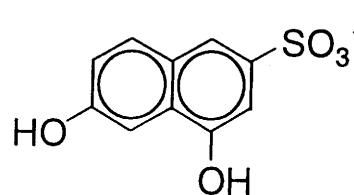
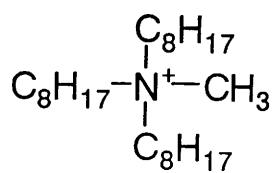
【化 12】



(2-6)

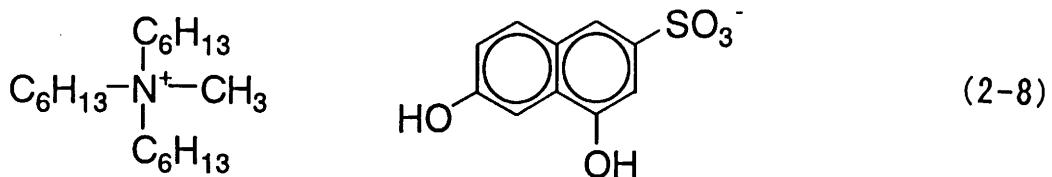
40

【化 13】



(2-7)

【化 14】



【0068】

本発明で使用される第4級アンモニウム塩化合物の添加量は、構造中に- NH_2 基、= NH 基、または- NH -結合の少なくとも1つを含む被覆層用結着樹脂100部に対して1~100部とすることが好ましい。1部未満では添加による帶電付与性の向上が見られず、100部を超えると結着樹脂中への分散不良となり被膜強度の低下を招き易い。

【0069】

上記樹脂構造中に- NH_2 基、= NH 基、または- NH -結合のいずれかを有する被覆層用結着樹脂としては、製造工程において触媒として含窒素化合物を用いて製造されたフェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドを硬化剤として用いたエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、或いはこれらの樹脂を一部に含んだ共重合体等が挙げられる。このような被覆層用結着樹脂を用いることにより、荷電制御性の含窒素化合物が被覆層の成膜時に被覆層用結着樹脂の構造中に容易に取り込まれる。なお、前述した被覆層用結着樹脂は、その製造法については特に限定されず、以下に例示する化合物を原料等として、常法に従って製造することができる。

【0070】

本発明で好適に使用し得る、上記フェノール樹脂の製造工程において触媒として用いられる含窒素化合物は以下のようなものが挙げられる。例えば、酸性触媒としては、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、スルファミド酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウムといったアンモニウム塩又はアミン塩類が挙げられ、塩基性触媒としては、アンモニア、或は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、N,N-ジ-n-ブチルアニリン、N,N-ジアミルアニリン、N,N-ジ-t-アミルアニリン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、n-ブチルジエタノールアミン、ジ-n-ブチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミノ化合物、ピリジン、-ピコリン、-ピコリン、-ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン等のピリジン及びその誘導体、キノリン化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環式化合物等が挙げられる。

【0071】

ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、66、610、11、12、9、13、Q2ナイロン等、またはこれらを主成分とするナイロンの共重合体等、またはN-アルキル変性ナイロン、N-アルコキシリアルキル変性ナイロン等、いずれも好適に用いることができる。更には、ポリアミド変性フェノール樹脂のようにポリアミドにて変性された各種樹脂、または硬化剤としてポリアミド樹脂を用いたエポキシ樹脂といったように、ポリアミド樹脂分を含有している樹脂であれば、いずれも好適に用いることができる。

【0072】

ウレタン樹脂としては、ウレタン結合を含んだ樹脂であればいずれも好適に用いることができる。このウレタン結合はポリイソシアネートとポリオールとの重合付加反応によって

10

20

30

40

50

得られる。このポリウレタン樹脂の主原料となるポリイソシアネートとしては、T D I (トリレンジイソシアネート)、ピュアM D I (ジフェニルメタンジイソシアネート)、ポリメリックM D I (ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート)、T O D I (トリジンジイソシアネート)、N D I (ナフタリンジイソシアネート)、等の芳香族系ポリイソシアネート；H M D I (ヘキサメチレンジイソシアネート)、I P D I (イソホロンジイソシアネート)、X D I (キシリレンジイソシアネート)、水添X D I (水添キシリレンジイソシアネート)、水添M D I (ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)、等の脂肪族系ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0073】

また、このポリウレタン樹脂の主原料となるポリオールとしては、P P G (ポリオキシプロピレングリコール)、ポリマー・ポリオール、ポリテトラメチレングリコール (P T M G) 等のポリエーテル系ポリオール；アジペート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートポリオール等のポリエステル系ポリオール；P H D ポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等のポリエーテル系の変性ポリオール；その他、エポキシ変性ポリオール；エチレン-酢酸ビニル共重合物の部分ケン化ポリオール (ケン化E V A)；難燃ポリオール等が挙げられる。

【0074】

一方、図3に示される如く、構造中に- NH_2 基または=NH基、-NH-結合を含まないP M M Aのようなアクリル系樹脂やスチレン系樹脂のようなものでは、本発明の効果は得られなかった。

【0075】

また、磁性体分散型キャリアと負帯電性トナーとから成る現像剤のチャージアップを低減させるため、現像剤担持体表面の被覆層に荷電制御剤が含有されていることが好ましい。一般に負帯電制御剤としては、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挙げられる。

【0076】

本発明者らの検討の結果、上記被覆層に含有される荷電制御剤が、前記一般式(1)で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸の金属化合物である場合に、上記現像剤のチャージアップ低減に有効な結果が得られた。中でもベンジル酸のアルミニウム化合物がより好ましい結果を示した。なお、ベンジル酸のアルミニウム化合物とは、前記ベンジル酸とアルミニウムとが結びついている化合物であり、例えば、ベンジル酸のアルミニウム錯体等を例示することができる。

【0077】

上記ベンジル酸の金属化合物は、常法に従って合成することができる。一例を挙げるなら、例えば、ベンジル酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2価以上の金属原子を溶解している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することによりベンジル酸の金属化合物を合成することができる。

【0078】

なお、例えば、ジ-t-ブチルサリチル酸のC_r錯体やA₁錯体等を用いた場合には、画像品質的にはベンジル酸化合物と遜色無かったが、荷電制御剤の結着樹脂中への分散が不均一になり易く、ある程度の大きさを持った粒子状で分散されてしまう。その結果、被覆層の強度の低下を招いてしまい、現像剤担持体表面の被覆層に含有される荷電制御剤としては、上記ベンジル酸化合物ほどには効果が無かった。

【0079】

本発明において、上記各材料によって現像剤担持体表面に形成される被覆層は、チャージアップによる現像剤の現像剤担持体上への固着や、現像剤のチャージアップに伴って生じ

10

20

20

30

40

50

る現像剤担持体の表面から現像剤への帯電付与不良を防ぐためには、導電性であることが望ましい。また、被覆層の体積抵抗値としては、好ましくは $10^4 \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^3 \cdot \text{cm}$ 以下である。即ち、被覆層の体積抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm}$ を超えると、現像剤への帯電付与不良が発生し易く、その結果、プロッチが発生し易い。

【0080】

本発明において、被覆層の抵抗値を、上記の値に調整するためには、下記に挙げる導電性物質を被覆層中に含有させることが好ましい。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉体；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ等の金属酸化物；カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイト等の炭素物等が挙げられる。上記導電性物質の中でも、カーボンブラック、とりわけ導電性のアモルファスカーボンは特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与したり、その添加量をコントロールするだけで、ある程度任意の導電度を得ることができるため本発明に好適に用いられる。また、本発明においてこれら導電性物質の添加量は、被覆層用結着樹脂 100 部に対して 1~100 部の範囲とすることが好ましい。

【0081】

本発明では、さらに、現像剤担持体表面への現像剤の付着をより軽減化するため、被覆層中に固体潤滑材を混合させてもよい。この際に使用し得る固体潤滑材としては、例えば、二硫化モリブデン、窒化硼素、グラファイト、フッ化グラファイト、銀-セレンニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石が挙げられる。上記固体潤滑材の添加量は、被覆層用結着樹脂 100 部に対して 1~100 部の範囲とすることが好ましい。

【0082】

本発明で使用する導電性球状粒子の含有量は、結着樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 2~120 重量部、より好ましくは 2~80 重量部であることがよい。樹脂被覆層の導電性球状粒子の含有量が 2 重量部未満の場合には、導電性球状粒子の添加効果が少なく、120 重量部を超える場合には、表面粗さを適正な範囲にコントロールすることが難しく、表面粗さが大きくなり過ぎるため、現像剤担持体上の現像剤層が不均一になり易く、又、現像剤量が多くなるために現像剤に十分な摩擦帯電電荷を与えられなくなってしまうことがある、更に被膜強度の低下を招くことがある。

【0083】

本発明で用いられる現像剤担持体表面の被覆層の表面粗さは、JIS 中心線平均粗さ (Ra) で $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。更に好ましくは、 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。即ち、Ra が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、現像剤担持体上における現像剤の、現像領域への搬送性に劣り、充分な画像濃度が得られにくくなる。一方、Ra が $5.0 \mu\text{m}$ を超えると、現像剤担持体上に形成される現像剤層にムラが生じ、画像上での濃度ムラの原因となる場合がある。

【0084】

前記被覆層の層厚は、現像剤の担持、搬送、摩擦帯電等を十分に行うことができれば特に限定されないが、好ましくは $4 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、前述したような被覆層は、樹脂層を形成する方法として従来より知られている方法により形成することができる。被覆層の形成方法としては、例えば、被覆層用結着樹脂、導電性球状粒子、及び必要に応じて荷電制御剤等を混合し、塗布や吹き付け等、任意の手法で基体上に塗布、成形し、加熱等の条件によって被覆層用結着樹脂を硬化させる方法を例示することができる。

【0085】

上記被覆層の体積抵抗値は、種々の方法によって測定でき、層状の検体の体積抵抗値を測定可能な測定方法であれば特に限定されないが、例えば、 $100 \mu\text{m}$ の厚さの PET シート上に、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さの被覆層を形成して測定用サンプルを作製し、該サンプルについて 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、測定環境が $20 \sim 25$ 、 $50 \sim 60 \text{RH\%}$ で測定する方法を例示することができる。

10

20

30

40

50

【0086】

また、上記被覆層の表面粗さは、JIS 中心線平均粗さ (Ra) を測定可能な測定方法であれば特に限定されず、種々の測定方法によって測定できる。この表面粗さの測定方法としては、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-3300 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。

【0087】

<現像剤>

以下、本発明に用いられる現像剤について説明する。本発明で用いられる現像剤は、キャリア用接着樹脂中に磁性体を分散させてなる磁性体分散型キャリアと、非磁性トナーとを有する。

10

【0088】

本発明で用いる磁性体分散型キャリアにおいてコア材として用いられるキャリア用接着樹脂としては、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-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、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；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-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。

20

【0089】

また、キャリア用接着樹脂としては、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。

30

【0090】

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としては、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属、フェライト、マグネタイト、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。なお、上記磁性体は、一種類のみを使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

40

【0091】

また、磁性体は一次平均粒子径が 2.0 μm 以下であることが望ましい。磁性体の一次平均粒径が 2.0 μm より大きい場合、コア材の表面が緻密とならず、均一な被覆ができない

50

いことがある。更にまた、本発明にかかる磁性体の比抵抗は $10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつキャリア総量に対する含有量は 30 重量 % 以上、好ましくは 50 重量 % 以上であることが必要である。磁性体の比抵抗が $10^9 \cdot \text{cm}$ よりも大きく、キャリア総量に対する磁性体の含有量が 30 重量 % 未満であると感光体へのキャリアの付着が起こり、また、キャリアの抵抗コントロールも難しくなることがある。

【0092】

従って、本発明で用いられる磁性体分散型キャリアにおいては、感光体への付着が無いことはもちろんのこと、トナーの帯電量コントロールという点においても適度に制御しうることが重要とされる特性の一つである。特に低湿下でのトナーへの過剰帯電付与、いわゆるチャージアップ現象を引き起こさないように、キャリアの比抵抗を適度に制御することが重要であるが、そのために上記キャリアにおいては、前述のような磁性体の粒径、比抵抗並びにキャリア総量に対する磁性体の含有量を制御することが必須である。

【0093】

本発明に用いられる磁性体分散型キャリアの平均粒径は、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲で好ましく用いることができる。平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 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、平均粒径が $60 \mu\text{m}$ を超えると、現像装置内において現像剤にかかるシェアが大となり、現像剤の劣化、特にトナー粒子の外添剤の剥離、形状変化を引き起こし、画像劣化の原因となる。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。

【0094】

また、本発明に用いられる磁性体分散型キャリアの真比重は $1.5 \sim 5.0$ の範囲が好適である。より好ましくは $1.5 \sim 4.5$ である。真比重 5.0 を大きく上回ると、現像装置内において現像剤にかかるシェアが大となることによる、現像剤の劣化という観点から好ましくない。真比重 1.5 を大きく下回ると、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。

【0095】

本発明に用いられる磁性体分散型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。 $10^7 \cdot \text{cm}$ 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ことがある。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、画像濃度薄、転写不良、カブリなどの画像劣化の原因となることがある。

【0096】

また、本発明に用いられる磁性体分散型キャリアの球形度（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、現像剤にかかるシェアの軽減効果と、現像剤としての流動性向上の効果が低減する傾向がある。従って、本発明におけるキャリアによって成し得ることの出来る現像剤の劣化防止と、現像特性の向上という効果が損なわれてしまうために、上記球形度は 2 以下が望ましい。

【0097】

上記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、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等を用いれば、上記コア材に対する処理を施すこと無く上記キャリアの球形度 2 以下を達成することが出来る。

【0098】

本発明に用いられるトナーには、粉碎法または重合法によって製造されたトナー粒子のどちらも用いることができるが、重合法、特に懸濁重合法によって製造されたトナー粒子が好ましく用いられる。また、一旦得られた重合粒子に更に单量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合法も、本発明に用いられるトナーについて好適

10

20

30

40

50

に利用することができる。

【0099】

また、本発明に用いられるトナーは、負帯電性トナーであることが、前記被覆層として前述したような負帯電性を示す被覆層を用いる場合に、トナーのチャージアップを抑制する上で好ましい。トナーの帯電性は、適当な帯電性を示す荷電制御剤をトナー用結着樹脂中に添加することによって設定することができ、負帯電性の荷電制御剤としては、前述した有機錯体化合物やキレート化合物等を好適に例示することができる。

【0100】

粉碎法によるトナー粒子の製造では、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤等の構成材料をボルミルその他の混合機により十分混合した後、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よく混練し、冷却固化後、機械的に粉碎、分級することによってトナー粒子を得ることができる。また分級後、熱風処理や機械的衝撃を与えることによる球形化処理を施したトナー粒子がより好ましい。

10

【0101】

ここで上記磁性体分散型キャリア及び磁性体の物性を測定する方法について説明する。上記キャリアの平均粒径及び磁性体の一次平均粒径は、種々の測定方法によって測定できるが、例えば、キャリアまたは磁性体を電子顕微鏡写真として撮影し、撮影されたキャリアまたは磁性体を所定数抽出し、抽出されたキャリアまたは磁性体の最大弦長の算術平均を算出することによって求めることができる。また、上記キャリアの球形度は、前述した導電性球状粒子の長径／短径の比と同様に、撮影されたキャリアの中から所定数のキャリアを抽出し、このキャリアの長軸長さと短軸長さの比を算出し、その平均値を算出することによって求めることができる。

20

【0102】

また、上記キャリア及び磁性体の比抵抗は、前述した導電性球状粒子の体積抵抗値の測定方法と同様に、いわゆる錠剤法などによって測定することができる。また、上記キャリアの真比重は、種々の測定方法によって測定できるが、例えば、測定装置として島津製作所のアキュピック 1330 を用いて前述した導電性球状粒子と同様に測定することができる。

【0103】

本発明に関する現像剤担持体の基体は、非磁性かつ導電性を有するものが好ましい。このような基体としては、例えば、ステンレススチールやアルミニウム等の金属で成型された基体を例示することができる。これらの中でもアルミニウムを用いると、加工性の容易さや熱伝導性等に優れていることから好ましく、また基体として安価なアルミニウム円筒管を用いることで、一般的に高価な二成分現像装置のコストを下げることが可能となる。

30

【0104】

<画像形成装置>

本発明の画像形成装置は、静電潜像を担持する潜像担持体と、外部より電圧が印加され潜像担持体を帯電する帯電装置と、帯電された潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段と、キャリア用結着樹脂中に磁性体を分散させてなる磁性体分散型キャリアと非磁性トナーとを有する二成分現像剤によって潜像担持体上に形成された潜像を現像する現像装置と、現像されてなる画像を転写材に移行させる転写手段と、転写材上に転写された画像を加熱・定着する定着手段とを少なくとも有し、現像装置が前述した現像装置である画像形成装置であれば、その形態等については特に限定されず、従来より知られている種々の装置や手段等を備えることができる。

40

【0105】

本発明の画像形成装置の好ましい形態の一例を図 7 に示す。

図 7 に示される画像形成装置は、フルカラーの画像を形成する電子写真方式の画像形成装置である。ここで、61 は感光ドラム、62 は一次帯電器、67 は潜像形成手段である露光装置、40 は現像装置、63 はハウジング、65 は補給用トナーの収容部であるトナーホッパ、66 は補給ローラ、64 は転写手段である転写ブレード、60 は転写バイアス印

50

加手段である。この転写バイアス印加手段 60 は接地していても良い。なお、感光ドラム、一次帯電器、露光装置、及び現像装置は、画像形成装置本体に対して、一体的にかつ着脱自在に構成されたプロセスカートリッジとして構成されている。プロセスカートリッジは四体 (a ~ d) 備えられており、それぞれがイエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの各色に対応しており、各色に応じた画像を現像し、転写材に転写することにより、フルカラーの画像を形成する。

【0106】

給紙カセットから転写工程までの転写材の搬送は、給紙ローラ 84、及びレジストローラ 83 によって行われる。転写工程から定着工程までの転写材の搬送は、駆動ローラ 80 やベルト従動ローラ 81 等の支持部材によって支持されるシート状の転写材担持体 68 によって行われる。さらこの画像形成装置には、帯電した転写材担持体 68 を除電するベルト除電器 82 と、転写材担持体 68 に付着したトナー等を除去するクリーニングロールを有する転写ベルトクリーニング装置 79 とが設けられている。

【0107】

トナー像が転写された転写材は、転写材担持体 68 によって搬送され、分離帯電器 69 による電界によって転写材担持体 68 から分離し、定着器 70 に搬送される。定着器 70 は、内部に加熱手段 75、76 を有する定着ローラ 71 と、定着ローラ 71 との間に定着ニップ部を形成する加圧ローラ 72 を有している。定着ローラ 71 にはローラの表面温度を検知する温度検知手段 78 が設けられており、定着ローラ 71 は所定の表面温度となるように加熱手段 75、76 によって加熱される。また定着ローラ 71 には、ウェップ 73 が当接しており、定着ローラ 71 の表面を清浄に保っている。転写材上のトナー像は、転写材が定着ニップ部に導入され、加熱ローラ 71 からの加熱と、加圧ローラ 72 からの加圧を受けることにより転写材に定着して永久画像となる。画像が定着された転写材は画像形成装置本体から排出される。

【0108】

なお、本発明の画像形成装置は、前述した電子写真方式に限らず、転写材に静電潜像を形成し、この静電潜像を現像し、現像によるトナー像を転写材に定着する静電記録方式の画像形成装置であっても良い。

【0109】

【実施例】

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

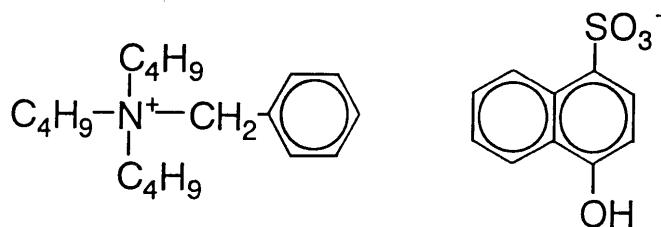
【0110】

<例 1>

(現像剤担持体の製造)

まず、下記式 (2-1) に示される第4級アンモニウム塩化合物の鉄粉との摩擦帯電量は、市販の摩擦帯電量測定器（東芝ケミカル製 TB-200 型）を用いてブローオフ法により求めたところ、正極性であった。

【化 15】



【0111】

粗し材粒子（導電性球状粒子）としては次のようにして製造したものを用いた。

平均粒径 5.5 μm の球状フェノール樹脂 100 質量部にライカイ機（自動乳鉢、石川工場製）を用いて、粒径 1.5 μm 以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末 14 質量部

10

20

30

40

50

を均一に被覆し、酸化性雰囲気下で熱安定化処理した後に2,200で焼成することにより黒鉛化して導電性の球状炭素粒子を製造した。この球状炭素粒子は、平均粒径10.0 μm 、真密度1.50 g / cm^3 、体積抵抗 7.5×10^{-2} · cm 、長径 / 短径比が1.15であった。

カーボン	20質量部	
グラファイト	80質量部	
アンモニアを触媒として製造された		
フェノール樹脂(固形分50%)	600質量部	
4級アンモニウム塩化合物(2-1)	120質量部	
球状炭素粒子(平均粒径10 μm)	80質量部	10
メタノール	300質量部	

【0112】

上記導電性球状炭素粒子を含む上記材料を2mmのジルコニア粒子にて3時間サンドミルを行い、その後ジルコニア粒子を篩いで分離し、メタノールで固形分を30%に調整し塗料1(c(カーボン)/GF(グラファイト)/B(フェノール樹脂)/P(荷電制御剤)/R(導電性球状粒子)=0.2/0.8/3/1.2/0.8)を得た。この塗料1を絶縁シート上にバーコーターにてコート・乾燥させ、これを定形にカットし、低抵抗計ロレスター(三菱油化社製)にて測定したところ、体積抵抗率は8.4 · cm であった。

【0113】

この塗料をスプレー法にて20mmのA1円筒体上に厚さ10 μm の被膜を形成し、次いで熱風乾燥器により150 / 30分間加熱・硬化し現像剤担持体を作製した。この現像剤担持体上の導電性被覆層表面の中心線平均粗さ(Ra)をサーフコーダーSE-3300(小坂研究所製)にて、評価長さ4mm、6点測定しその平均値を算出したところ、Ra=2.15 μm であった(表1及び表2)。

【0114】

(磁性体分散型キャリアの製造)

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、モノマー重量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した粒径0.25 μm のマグネタイト粒子600部、粒径0.6 μm 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、磁性体を内包する球状磁性樹脂キャリア芯材(平均粒径33 μm 、飽和磁化38 A m^2 / kg)を得た。

【0115】

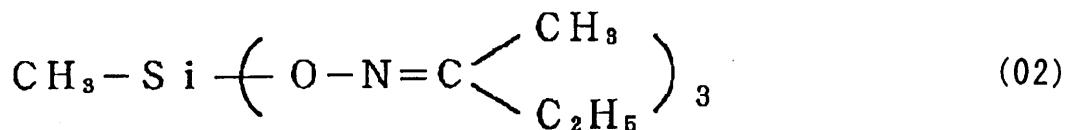
一方、トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながら CH_3SiCl_3 15モルと $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 10モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン - メチルエチルケトン - ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコーンワニスを調製した。

【0116】

このシリコーンワニスにシロキサン固型分100部に対して2.0部のイオン交換水および2.0部の下記硬化剤(02)、1.0部の下記アミノシランカップリング剤(11)および、5.0部の下記シランカップリング剤(18)を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。この溶液I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部となるように塗布し、コートキャリアIを得た。このキャリアは、50%粒径が33 μm であり、体積抵抗値が 4×10^{13} cm であり、インピーダンスが 2×10^{10} cm であった。

【0117】

【化16】



【化17】



【化18】



【0118】

(重合トナーの製造)

イオン交換水 709 重量部に 0.1M - Na₃PO₄ 水溶液 451 重量部を投入し、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 12,000 rpm にて攪拌した。これに 1.0M - CaCl₂ 水溶液 67.7 重量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂ を含む分散媒体を得た。

スチレン	170 重量部	20
2エチルヘキシリカルレート	30 重量部	
パラフィンワックス (m.p. 70)	60 重量部	
C.I. ピグメントブルー 15:3	10 重量部	
スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体	5 重量部	
ジ - tert - プチルサリチル酸金属化合物	3 重量部	

【0119】

上記処方のうち、C.I. ピグメントブルー 15:3 とジ - tert - プチルサリチル酸金属化合物とスチレンだけをエバラマイルダー（荏原製作所製）を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを 60 に加温し、溶解・分散して单量体混合物とした。さらに 60 に保持しながら、開始剤ジメチル 2,2' - アゾビスイソブチレート 10 重量部を加えて溶解し、单量体組成物を調製した。

【0120】

前記ホモミキサーを用い 2 リットルフラスコ中で調製した分散媒に、上記单量体組成物を投入した。60 で、窒素雰囲気とした 2 リットルフラスコ内で TK ホモミキサーを用いて 10000 rpm で 20 分間攪拌し、单量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 60 で 3 時間反応させた後、80 で 10 時間重合させた。

【0121】

重合反応終了後、反応生成物を冷却し、塩酸を加えて、Ca₃(PO₄)₂ を溶解し、濾過・水洗乾燥することにより、重合トナーを得た。

得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径 8.2 μm でシャープな粒度分布を有していた。さらに、粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン - アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、カプセル構造が確認できた。

【0122】

得られたトナー 100 重量部に対して、BET 法による比表面積が 200 m² / g である疎水性シリカ 0.7 重量部を外添してシアントナーを得た。

こうして製造した磁性体分散型キャリアとシアントナーとをトナー濃度 8 % で混合してシアン二成分系現像剤を作製した。

【0123】

次に、市販の複写機 GP55 (キヤノン製) の現像装置を図 2 に示す如く改造した。より 50

詳しくは、前記現像スリーブを使用し、帯電部材としては図5に示すように、磁極N・Sが交互に複数形成されてなるマグネットロール95を、回転自在な帯電スリーブ96に対して不動の状態で内包し、非磁性の帯電スリーブ96表面に導電性の磁性粒子97を担持する磁気ブラシ帯電器94を用い、感光体(潜像担持体)としては、導電性のドラム基体91上に感光層92及び電荷注入層93を積層した感光ドラム90を用い、クリーニングユニットを取り外した。そして、上記磁気ブラシ帯電器を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(-700V, 1kHz/1.2kVpp)を重畠印加し、感光体を帯電させ、現像コントラスト250V、カブリとの反転コントラストを-150Vに設定し、図4に示す非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し、前述のシアン二成分系現像剤を使用し、23.5, 10%RHの常温低湿(N/L)、及び30.0、80%RHの高温高湿(H/H)環境下にて、転写材である普通紙を用いた6万枚の耐久使用を行い、このとき転写材に形成された画像を評価した。 10

【0124】

(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5mm黒丸の画像濃度を、反射濃度RD918(マクベス社製)で測定して、画像濃度の耐久について調べた。

【0125】

(2) カブリ

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TC-6DS(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として、カブリを測定した。 20

【0126】

(3) スリーブ上トナー帯電量(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(mC/kg)と単位面積当たりのトナー重量M/S(dg/m²)を計算し、得られた数値のそれぞれをトナー帯電量(Q/M)、トナー搬送量(M/S)とした。 30

【0127】

(4) 表面粗さ(Ra)

製造した現像スリーブの表面を、サーフコーダーSE-3300(小坂研究所製)にて、評価長さ4mm、6点測定しその平均値を算出した。表面粗さは画出し前後(6万枚)にそれぞれ測定した。

【0128】

(5) 被覆層の削れ量(膜削れ)

各環境下で画出し評価した後、現像スリーブを取り外し、レーザー測長器Y-CTF型(真柄計測開発製)で外径を測定した。この測定値と、画出し前及び6万枚耐久後の現像スリーブの外径測定値から被覆層の削れ量を計算し、30点の平均値をとって膜削れ(μm)とした。 40

【0129】

(6) トナーによるスリーブ汚染及び融着(耐汚染及び耐融着)

各環境下で画出し評価した後、現像スリーブを取り外し、電界放射型-走査型顕微鏡(FE-SEM)によりスリーブ上を観察し、評価結果を下記の指標で示した。

：汚染及び融着が全くみられない。

：軽微な汚染及び融着がみられる。

：汚染及び融着がややみられるが、実用レベル下限。

- × : 汚染及び融着がみられ、実用不可レベル。
 × : 顕著な汚染及び融着がみられる。

【0130】

(7) プロッチ (斑点画像)

ベタ黒画像及びハーフトーン (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やすいプロッチ (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。

- : プロッチが全くみられない。
 : HT 画像に軽微なプロッチがみられる。
 : HT 画像にプロッチがややみられるが、実用レベル下限。
 × : ベタ黒画像にもプロッチがみられ、実用不可レベル。
 × : ベタ黒画像にも顕著なプロッチがみられる。

【0131】

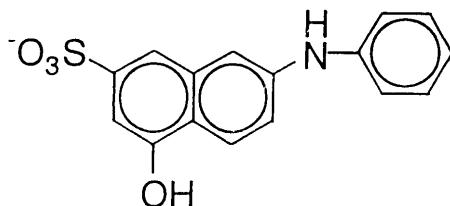
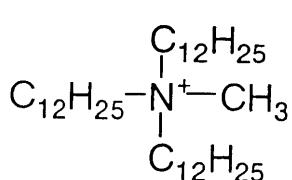
結果を表3～6に示す。表3～6に示されるように、本例の現像剤及び現像剤担持体 (現像スリーブ) を使用することにより、良好な結果が得られた。

【0132】

例2

本例では、(2-1)に代えて下記式(2-2)に示される第4級アンモニウム塩化合物を用いた以外は例1と同様に行った。まず、第4級アンモニウム塩化合物(2-2)の鉄粉との摩擦帶電量を測定したところ正極性であった。次に、第4級アンモニウム塩化合物(2-2)に、フェノール樹脂をヘキサメチレンテトラミンを触媒として製造されたものに代えたこと以外は例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3～6に示す。表3～6に示されるように、本例においても良好な結果が得られた。

【化19】

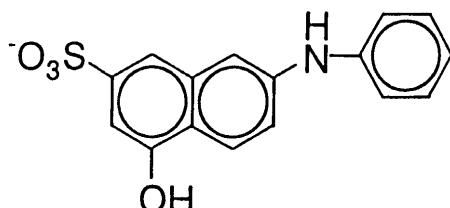
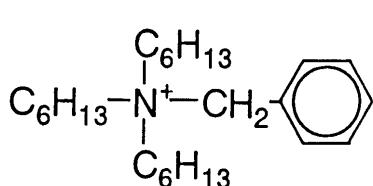


【0133】

例3

本例では、(2-1)に代えて下記式(2-3)に示される第4級アンモニウム塩化合物を用いた以外は例1と同様に行った。まず、第4級アンモニウム塩化合物(2-3)の鉄粉との摩擦帶電量を測定したところ正極性であった。次に、第4級アンモニウム塩化合物(2-3)に、フェノール樹脂をトリメチルアミンを触媒として製造されたものに代えたこと以外は例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3～6に示す。表3～6に示されるように、本例においても良好な結果が得られた。

【化20】



【0134】

例4

10

20

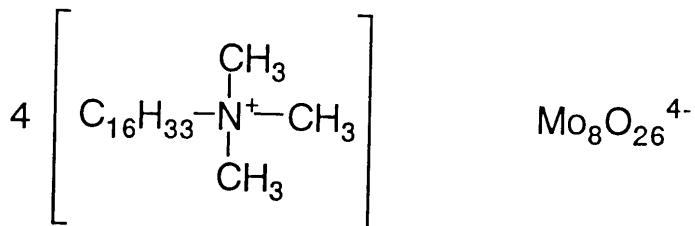
30

40

50

本例では、(2-1)に代えて下記式(2-4)に示される第4級アンモニウム塩化合物を用いたこと以外は例1と同様に行った。まず、第4級アンモニウム塩化合物(2-4)の鉄粉との摩擦帯電量を測定したところ正極性であった。次に、第4級アンモニウム塩化合物を(2-4)に、フェノール樹脂をピリジンを触媒として製造されたものに代えたこと以外は例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、本例において良好な結果が得られた。

【化21】



10

【0135】

<例5>

本例では、例1において、フェノール樹脂をポリアミド樹脂に代えたこと以外は例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、本例において良好な結果が得られた。

20

【0136】

<例6>

本例では、例1において、フェノール樹脂をウレタン樹脂に代えたこと以外は例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、本例において良好な結果が得られた。

20

【0137】

<実施例7>

本実施例では、例1において、塗料1に代えて塗料7を用いること以外は例1と同様に行った。塗料7の処方を以下に示す。なお、本実施例で使用した球状炭素粒子は、平均粒径が $5.0 \mu\text{m}$ であり、真密度が 1.45 g/cm^3 であり、体積抵抗値が $7.0 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ であり、長径/短径の比が1.18であった。

30

カーボン 20 質量部

グラファイト 80 質量部

アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂(固形分50%) 800 質量部

ベンジル酸2molとアルミニウム原子1molからなるベンジル酸アルミニウム化合物 80 質量部

球状炭素粒子(平均粒径 $5.0 \mu\text{m}$) 120 質量部

メタノール 300 質量部

40

【0138】

上記材料を例1と同様の操作にて調整し塗料7(c (カーボン)/GF(グラファイト)/B(フェノール樹脂)/P(荷電制御剤)/R(導電性球状粒子)=0.2/0.8/4/0.8/1.2)を得た。

【0139】

これを用い例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、本実施例において良好な結果が得られた。

【0140】

<実施例8>

50

本実施例では、実施例 7 において、フェノール樹脂をポリアミド樹脂に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、本実施例においても良好な結果が得られた。

【 0 1 4 1 】

< 実施例 9 >

本実施例では、実施例 7 において、フェノール樹脂をウレタン樹脂に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、本実施例においても良好な結果が得られた。

10

【 0 1 4 2 】

< 実施例 10 >

本実施例では、実施例 7 において、フェノール樹脂をシリコーン樹脂に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、本実施例においても良好な結果が得られた。

【 0 1 4 3 】

< 実施例 11 >

本実施例では、実施例 7 において、フェノール樹脂を PMMA 樹脂に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、本実施例においても良好な結果が得られた。

20

【 0 1 4 4 】

< 実施例 12 >

本実施例では、実施例 7 において、フェノール樹脂をポリカーボネート樹脂に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、本実施例においても良好な結果が得られた。

【 0 1 4 5 】

< 例 13 >

30

本例では、実施例 7 において、ベンジル酸アルミニウム化合物を添加しないこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、H / H で軽微なスリープ汚染、N / L で軽微なプロッチが見られたが、全く問題無いレベルであった。その他の評価結果も良好であった。

【 0 1 4 6 】

< 例 14 >

本例では、実施例 7 において、ベンジル酸アルミニウム化合物を 3 , 5 - ジ - t - プチルサリチル酸の Cr 錯体に代えたこと以外は実施例 7 と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、H / H で軽微なスリープ汚染、N / L で軽微なプロッチが見られたが、全く問題無いレベルであった。その他の評価結果も良好であった。但し耐久での膜削れが若干悪かった。

40

【 0 1 4 7 】

< 比較例 1 >

本比較例では、20 mm のアルミスリープ表面を、F G B # 100 の砥粒を用い、サンドblast 处理し、Ra = 2 . 32 μm の表面粗さを得、これを現像剤担持体とした。その他については、例 1 と同様にして画出し評価を行った。現像剤担持体の処方及び物性を表 1 及び表 2 に、評価結果を表 3 ~ 6 に示す。表 3 ~ 6 に示されるように、初期画像は良好であったが、耐久でスリープ表面の摩耗により M / S が低下し、画像濃度低下及びカ

50

ブリ悪化及びプロッチが発生した。また現像剤担持体表面にトナー融着が見られた。

【0148】

<比較例2>

本比較例では、例1において、塗料1に代えて塗料2'を用いること以外は例1と同様に行つた。塗料2'の処方を以下に示す。

カーボン	40 質量部
グラファイト	160 質量部
アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂(固形分50%)	200 質量部
イソプロピルアルコール	200 質量部

【0149】

10

上記材料を例1と同様の操作にて調整し塗料2'(c(カーボン)/GF(グラファイト)/B(結着樹脂)=0.4/1.6/1)を得た。この塗料2'には、粗し材粒子を添加する代わりに、カーボン・グラファイトの添加量を増加することで、所定の粗さを持たせてみた。これを例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行つた。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、初期画像は良好であったが、耐久でスリープ表面の摩耗によりM/Sが低下し、画像濃度の低下、及びカブリの悪化が見られた。但し顕著なスリープ汚染・融着及びプロッチは見られなかった。

【0150】

<比較例3>

20

本比較例では、例1において、塗料1に代えて塗料3'を用いること以外は例1と同様に行つた。塗料3'の処方を以下に示す。

カーボン	20 質量部
グラファイト	80 質量部
アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂(固形分50%)	800 質量部
懸濁重合により得られた、高抵抗の5μm球状PMMA粒子	120 質量部

イソプロピルアルコール

220 質量部

【0151】

上記材料を例1と同様の操作にて調整し塗料3'(c(カーボン)/GF(グラファイト)/B(結着樹脂)/R(球状粒子)=0.2/0.8/4/1.2)を得た。これを例1と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行つた。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、初期画像は良好であったが、耐久でスリープ表面の摩耗によりM/Sが低下し、画像濃度の低下、カブリの悪化及びプロッチの発生が見られた。また現像剤担持体表面にトナー融着が見られた。但し現像剤担持体表面の摩耗はあまりみられなかった。

30

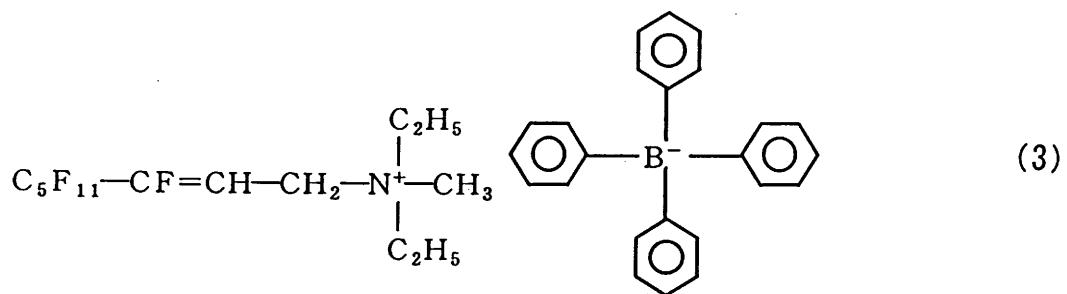
【0152】

<比較例4>

本比較例では、ベンジル酸アルミニウム化合物に代えて下記式(3)に示される第4級アンモニウム塩化合物を用い、球状炭素粒子に代えて比較例3で用いた球状PMMA粒子を用いた以外は実施例7と同様に行つた。まず第4級アンモニウム塩化合物(3)の鉄粉との摩擦帯電量を測定したところ、負極性であった。次に、ベンジル酸アルミニウム化合物を第4級アンモニウム塩化合物(3)に代え、球状炭素粒子を球状PMMA粒子に代えたこと以外は実施例7と同様にして現像剤担持体を作製、画出し評価を行つた。現像剤担持体の処方及び物性を表1及び表2に、評価結果を表3~6に示す。表3~6に示されるように、初期画像は良好であったが、耐久でスリープ表面の摩耗によりM/Sが低下し、画像濃度の低下、カブリの悪化及びプロッチの発生が見られた。また現像剤担持体表面にトナー融着が見られた。但し現像剤担持体表面の摩耗はあまりみられなかった。

40

【化22】



【0153】

10

【表1】

表1 現像剤担持体処方例(1)

		被覆層中の主たる添加剤		
	被覆層の組成比	粗し材粒子	種類	鉄粉に対する4級アンモニウム塩の帶電極性
例1	c/GF/B/P/R=0.2/0.8/3/1.2/0.8	10 μm 球状炭素粒子	4級アンモニウム塩(2-1)	+
例2			4級アンモニウム塩(2-2)	+
例3			4級アンモニウム塩(2-3)	+
例4			4級アンモニウム塩(2-4)	+
例5			4級アンモニウム塩(2-1)	+
例6			↑	+
実施例7	c/GF/B/P/R=0.2/0.8/4/0.8/1.2	5 μm 球状炭素粒子	ヘンジバール酸アルミニウム化合物	
実施例8				↑
実施例9				↑
実施例10				↑
実施例11				↑
実施例12				↑
例13	c/GF/B/R=0.2/0.8/4/2	↑		
例14	c/GF/B/P/R=0.2/0.8/4/0.8/1.2		3,5-ジ-1-ブチルサリチ酸のCr錯体	
比較例1	Alスリーブプラスチ			
比較例2	c/GF/B=0.4/1.6/1			
比較例3	c/GF/B/R=0.2/0.8/4/1.2	5 μm PMMA粒子		
比較例4	c/GF/B/P/R=0.2/0.8/4/0.8/1.2		4級アンモニウム塩(3)	-

20

30

40

50

【0154】

【表2】

表2 現像剤担持体処方例(2)

	接着樹脂	Ra	体積抵抗値
例1	アンモニアを触媒として 製造されたフェノール樹脂	2.15 μm	8.4 $\Omega \cdot \text{cm}$
例2	ヘキサメチレントラミンを触媒として 製造されたフェノール樹脂	2.34 μm	7.2 $\Omega \cdot \text{cm}$
例3	トリメチルアミンを触媒として 製造されたフェノール樹脂	2.43 μm	9.5 $\Omega \cdot \text{cm}$
例4	ピリジンを触媒として 製造されたフェノール樹脂	2.17 μm	8.6 $\Omega \cdot \text{cm}$
例5	ポリアミド	1.89 μm	$8.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$
例6	ウレタン	2.55 μm	$5.6 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
実施例7	フェノール	1.84 μm	6.2 $\Omega \cdot \text{cm}$
実施例8	ポリアミド	1.66 μm	$6.7 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
実施例9	ウレタン	1.75 μm	$4.2 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
実施例10	シリコーン	1.89 μm	$3.4 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
実施例11	PMMA	1.66 μm	$1.2 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
実施例12	ポリカーボネート	1.78 μm	$7.7 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$
例13	アンモニアを触媒として 製造されたフェノール樹脂	1.88 μm	4.5 $\Omega \cdot \text{cm}$
例14	↑	1.91 μm	7.4 $\Omega \cdot \text{cm}$
比較例1		2.32 μm	
比較例2	アンモニアを触媒として 製造されたフェノール樹脂	2.12 μm	0.75 $\Omega \cdot \text{cm}$
比較例3	↑	1.80 μm	7.0 $\Omega \cdot \text{cm}$
比較例4	↑	1.89 μm	6.5 $\Omega \cdot \text{cm}$

【0155】

【表3】

表3 評価結果1

サンプル	環境	画像濃度				カブリ(%)			
		初期	5千枚	3万枚	6万枚	初期	5千枚	3万枚	6万枚
例1	N/L	1.60	1.55	1.56	1.53	1.1	1.0	1.1	1.2
	H/H	1.52	1.48	1.44	1.42	0.7	0.6	0.9	0.8
例2	N/L	1.55	1.56	1.57	1.54	1.2	1.3	1.0	1.2
	H/H	1.46	1.47	1.44	1.42	0.9	1.0	1.1	0.7
例3	N/L	1.57	1.51	1.49	1.55	1.3	1.2	0.9	1.1
	H/H	1.47	1.44	1.46	1.42	0.9	1.1	0.7	0.8
例4	N/L	1.52	1.56	1.57	1.49	1.5	1.4	1.3	1.4
	H/H	1.41	1.37	1.36	1.32	0.8	0.9	1.0	0.7
例5	N/L	1.56	1.54	1.49	1.47	1.4	1.6	1.2	1.0
	H/H	1.39	1.37	1.41	1.35	1.1	0.9	1.3	0.9
例6	N/L	1.52	1.49	1.47	1.50	1.7	1.5	1.2	1.1
	H/H	1.39	1.42	1.44	1.37	1.2	1.3	0.9	1.1
実施例7	N/L	1.56	1.57	1.49	1.47	1.1	1.4	1.1	0.9
	H/H	1.33	1.35	1.29	1.28	0.9	1.0	0.7	1.0
実施例8	N/L	1.52	1.49	1.45	1.47	1.3	1.0	1.2	0.9
	H/H	1.32	1.29	1.31	1.30	1.0	0.7	0.9	0.7
実施例9	N/L	1.46	1.47	1.42	1.44	1.2	0.9	1.3	1.4
	H/H	1.29	1.31	1.33	1.29	0.9	1.1	0.9	0.7
実施例10	N/L	1.47	1.45	1.49	1.44	0.9	0.9	1.1	1.0
	H/H	1.33	1.29	1.30	1.31	0.7	0.5	0.4	0.5
実施例11	N/L	1.40	1.42	1.44	1.42	1.2	1.4	1.3	1.4
	H/H	1.34	1.39	1.40	1.37	0.7	0.9	0.9	1.1
実施例12	N/L	1.45	1.44	1.42	1.43	0.9	0.7	1.2	1.1
	H/H	1.32	1.34	1.35	1.32	0.5	0.6	0.7	0.9
例13	N/L	1.30	1.29	1.26	1.25	1.7	1.8	1.9	1.6
	H/H	1.26	1.25	1.21	1.18	0.7	0.8	0.6	0.6
例14	N/L	1.29	1.26	1.25	1.22	1.8	1.9	2.0	1.7
	H/H	1.24	1.22	1.20	1.17	0.9	0.7	0.8	0.6
比較例1	N/L	1.48	1.32	1.14	1.06	3.4	3.0	2.6	2.4
	H/H	1.30	1.26	1.09	1.00	2.4	2.0	1.6	1.4
比較例2	N/L	1.33	1.30	1.26	1.14	3.4	3.2	2.8	2.4
	H/H	1.26	1.22	1.19	1.02	2.4	1.8	1.4	1.4
比較例3	N/L	1.45	1.35	1.27	1.18	3.4	3.0	3.2	3.0
	H/H	1.33	1.27	1.24	1.12	2.2	2.0	1.8	2.0
比較例4	N/L	1.46	1.37	1.29	1.19	3.7	3.8	3.0	2.8
	H/H	1.39	1.32	1.20	1.12	2.1	1.9	1.2	2.0

【0156】

【表4】

10

20

30

表4 評価結果2

サンプル	環境	Q/M (mC/kg)				M/S (dg/m ²)			
		初期	5千枚	3万枚	6万枚	初期	5千枚	3万枚	6万枚
例1	N/L	-27.0	-26.0	-26.0	-25.0	21.0	22.0	23.0	22.0
	H/H	-22.0	-21.4	-21.2	-20.9	20.8	21.7	22.6	22.1
例2	N/L	-27.3	-25.6	-26.1	-26.0	21.0	20.5	21.2	22.0
	H/H	-22.1	-20.6	-20.7	-21.0	21.5	20.7	21.4	21.2
例3	N/L	-27.2	-27.5	-28.0	-26.4	22.2	21.9	20.8	21.1
	H/H	-20.5	-20.1	-22.0	-21.6	20.8	21.5	20.9	21.4
例4	N/L	-25.1	-26.3	-25.4	-26.1	21.6	21.1	20.9	21.3
	H/H	-20.5	-20.6	-21.0	-20.1	20.9	20.7	21.3	21.5
例5	N/L	-27.3	-26.8	-27.8	-27.5	22.0	21.6	21.9	22.0
	H/H	-20.1	-20.9	-21.4	-20.7	20.4	20.7	20.1	20.0
例6	N/L	-29.5	-29.1	-28.7	-29.0	21.9	22.0	21.7	21.9
	H/H	-21.8	-22.0	-21.4	-21.0	21.5	21.7	22.0	21.7
実施例7	N/L	-25.7	-26.1	-26.4	-25.4	22.0	21.5	21.7	21.4
	H/H	-20.6	-20.1	-20.4	-20.2	21.6	21.9	21.5	20.9
実施例8	N/L	-25.4	-25.0	-26.1	-25.7	21.0	21.5	21.3	21.0
	H/H	-20.1	-20.2	-20.5	-20.1	20.5	21.1	21.2	21.0
実施例9	N/L	-24.9	-25.4	-25.1	-25.0	20.9	21.5	21.4	21.1
	H/H	-20.0	-20.6	-20.3	-20.5	20.7	21.2	21.4	21.1
実施例10	N/L	-24.6	-25.1	-25.4	-25.3	20.9	21.4	21.6	21.3
	H/H	-20.4	-20.8	-21.0	-20.4	20.5	21.0	21.1	21.3
実施例11	N/L	-26.9	-27.4	-26.5	-26.1	20.5	20.9	20.7	20.4
	H/H	-21.2	-21.0	-20.9	-21.3	20.1	20.4	20.3	20.2
実施例12	N/L	-26.0	-25.4	-26.4	-25.9	21.2	20.8	20.7	21.3
	H/H	-20.4	-21.0	-21.1	-20.5	20.6	20.5	20.8	21.0
例13	N/L	-29.6	-28.8	-29.0	-28.7	22.2	21.8	21.6	21.4
	H/H	-25.5	-24.3	-23.7	-24.2	22.3	22.0	21.9	21.2
例14	N/L	-29.0	-28.5	-28.7	-28.3	22.5	20.1	19.6	19.4
	H/H	-25.6	-25.2	-23.3	-24.1	22.6	19.8	19.0	18.9
比較例1	N/L	-31.2	-28.6	-26.0	-23.4	29.0	22.0	15.0	10.0
	H/H	-20.0	-19.0	-16.0	-15.0	29.0	23.0	16.0	12.0
比較例2	N/L	-28.6	-27.3	-24.7	-20.8	28.0	21.0	13.0	9.0
	H/H	-19.0	-18.0	-15.0	-14.0	28.0	20.0	12.0	9.6
比較例3	N/L	-33.8	-28.6	-26.0	-23.4	30.0	27.0	16.0	10.0
	H/H	-24.0	-22.5	-18.7	-16.9	29.5	26.5	14.3	10.1
比較例4	N/L	-33.5	-28.7	-26.3	-23.1	31.0	28.0	15.7	10.9
	H/H	-23.3	-22.7	-18.6	-15.7	29.6	26.1	13.9	10.2

【0157】

【表5】

10

20

30

40

表5 評価結果3

サンプル	環境	スリープRa		削れ量
		初期	6万枚後	
例1	N/L	2.15	2.03	-1.2
	H/H	2.15	2.02	-1.1
例2	N/L	2.34	2.15	-1.3
	H/H	2.34	2.16	-1.2
例3	N/L	2.43	2.34	-1.0
	H/H	2.43	2.31	-1.0
例4	N/L	2.17	2.04	-1.3
	H/H	2.17	2.02	-1.2
例5	N/L	1.89	1.74	-1.7
	H/H	1.89	1.72	-1.6
例6	N/L	2.55	2.35	-1.5
	H/H	2.55	2.32	-1.5
実施例7	N/L	1.84	1.77	-1.6
	H/H	1.84	1.75	-1.7
実施例8	N/L	1.66	1.52	-1.8
	H/H	1.66	1.51	-1.5
実施例9	N/L	1.75	1.62	-1.1
	H/H	1.75	1.63	-1.3
実施例10	N/L	1.89	1.69	-1.4
	H/H	1.89	1.71	-1.2
実施例11	N/L	1.66	1.54	-1.6
	H/H	1.66	1.57	-1.5
実施例12	N/L	1.78	1.64	-1.7
	H/H	1.78	1.62	-1.6
例13	N/L	1.88	1.68	-1.5
	H/H	1.88	1.70	-1.6
例14	N/L	1.91	1.65	-3.2
	H/H	1.91	1.62	-3.0
比較例1	N/L	2.32	1.22	-5.7
	H/H	2.32	1.16	-5.5
比較例2	N/L	2.12	0.89	-7.9
	H/H	2.12	0.87	-7.7
比較例3	N/L	1.80	1.54	-2.0
	H/H	1.80	1.53	-2.1
比較例4	N/L	1.89	1.55	-2.2
	H/H	1.89	1.56	-2.3

10

20

30

【0158】

【表6】

表 6 評価結果 4

サンプル	環境	スリープ汚染・融着			プロッチ		
		5千枚	3万枚	6万枚	5千枚	3万枚	6万枚
例1	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例2	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例3	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例4	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例5	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例6	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	N/L	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H/H	◎	◎	◎	◎	◎	◎
例13	N/L	◎	◎	◎	○	○	○
	H/H	○	○	○	◎	◎	◎
例14	N/L	◎	◎	○	○	○	○
	H/H	○	○	○	◎	◎	◎
比較例1	N/L	△×	△×	×	△	△×	△×
	H/H	△×	△×	×	○	△	△
比較例2	N/L	○△	△	△	△	△	△
	H/H	○△	△	△	○	△	△
比較例3	N/L	○△	△×	△×	△×	×	×
	H/H	○△	△×	△×	△	△×	△×
比較例4	N/L	○△	△×	△×	△×	×	×
	H/H	○△	△×	△×	△	△×	△×

【0159】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた二成分現像剤を担持搬送する現像剤担持体として、少なくとも結着樹脂と、導電性の球状粒子とを含有する樹脂組成物により形成される被覆層を基体上に設けた構成の現像剤担持体を用いることから、あらゆる環境下での長期画出し耐久において常に現像領域へ安定した現像剤の搬送を行うことが出来る。またこの現像剤担持体は、耐摩耗性、耐汚染性に優れているため、長期の繰り返し使用に対しても、良好な画像を提供しつづけることができる。

【0160】

さらに本発明によれば、該被覆層の樹脂組成物中に、荷電制御性の含窒素化合物、またはベンジル酸の金属化合物を含有することにより、磁性体分散型樹脂微粒子キャリアを用いた二成分現像剤のチャージアップを防ぎプロッチの発生を抑えることができる。さらに、現像剤に対する帶電付与性が良好であるため、現像性が良好であり、高精細、高画質の電

10

20

30

40

50

子写真画像を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤担持体の一実施形態における一部分の断面の概略を示す断面概略図である。

【図2】本発明の現像装置における一実施形態の概略を示す概略図である。

【図3】第4級アンモニウム塩化合物の樹脂中への添加量に対する、モデルネガトナーの帯電量を示す図である。

【図4】本発明の実施例で用いた交番電界を示す図である。

【図5】本発明の実施例で用いた磁気ブラシ帯電器の概略を示す概略図である。

【図6】本発明の現像装置における他の実施形態の概略を示す概略図である。

【図7】本発明の画像形成装置における一実施形態の概略を示す概略図である。

【図8】本発明に使用される第4級アンモニウム塩化合物の帯電極性の測定器を示す概略図である。

【符号の説明】

1、61、90、101 感光ドラム(潜像担持体)

4、40、140 現像装置

11、111 現像スリーブ(現像剤担持体)

12、112 マグネットローラ

13、14、113、114 搅拌部材

15、115 弹性ブレード(現像剤層厚規制部材)

16、63、116 ハウジング

17、117 壁部

18、118 補給用トナー

19、119 現像剤

19a トナー(非磁性トナー)

19b キャリア(磁性体分散型キャリア)

20、120 開閉装置

21、96 帯電スリーブ

22、97 磁性粒子

41 スクリーン

42 測定容器

43 フタ

44 吸引機

45 吸引口

46 風力調節弁

47 真空計

48 電位計

49 コンデンサ

60 転写バイアス印加手段

62 一次帯電器

63 現像器

64 転写ブレード

65、R₃、R₁₀₃ トナーホッパ

66 補給ローラ

67 露光装置

68 転写材担持体

69 分離帯電器

70 定着器

71 定着ローラ

72 加圧ローラ

10

20

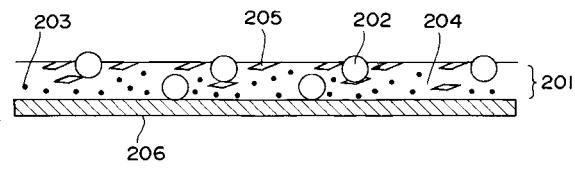
30

40

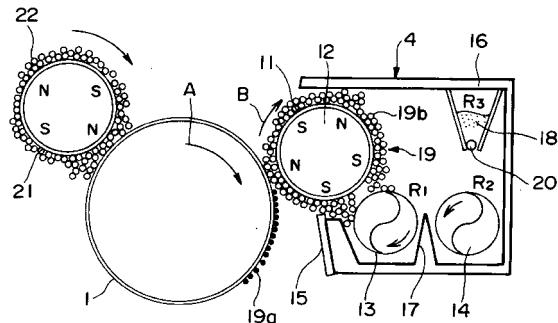
50

- 7 3 ウエップ
 7 5、7 6 加熱手段
 7 8 温度検知手段
 7 9 転写ベルトクリーニング装置
 8 0 駆動ローラ
 8 1 ベルト従動ローラ
 8 2 ベルト除電器
 8 3 レジストローラ
 8 4 給紙ローラ
 9 1 ドラム基体
 9 2 感光層
 9 3 電荷注入層
 9 4 磁気ブラシ帶電器
 9 5 マグネットロール
 1 3 0 現像バイアス印加手段
 1 3 1、1 3 2 トナー飛散抑制部材
 2 0 1 被覆層
 2 0 2 導電性球状粒子
 2 0 3 導電性微粒子
 2 0 4 被覆層用接着樹脂
 2 0 5 固体潤滑材
 2 0 6 基体
 R₁、R₁₀₁、R₂、R₁₀₂ 収容部
- 10
- 20

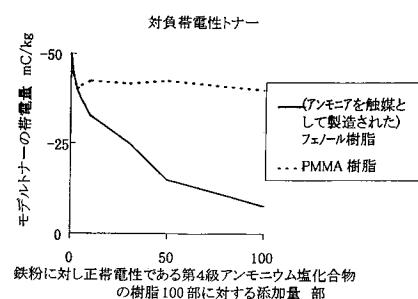
【図1】



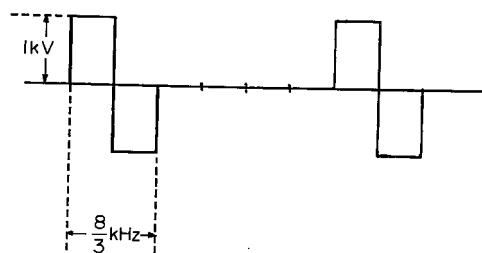
【図2】



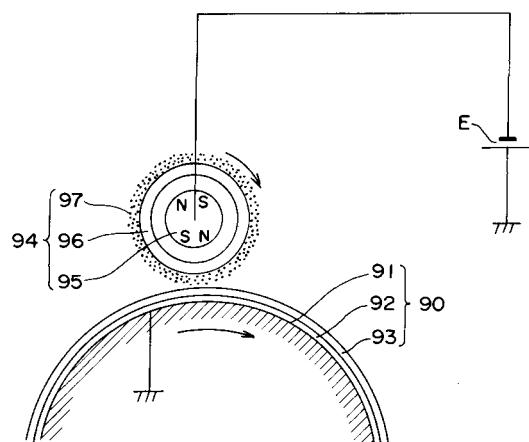
【 図 3 】



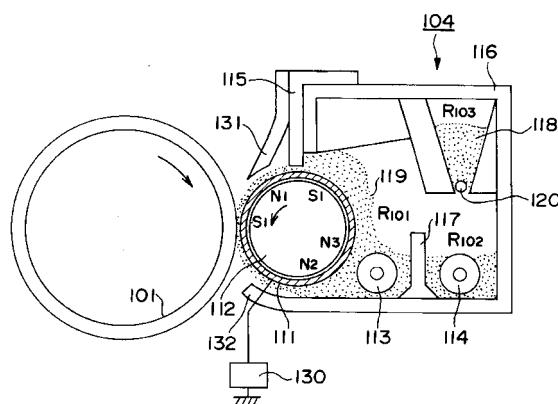
【 四 4 】



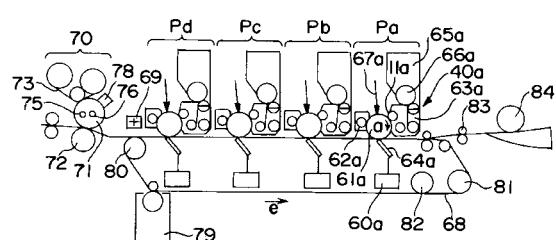
【 四 5 】



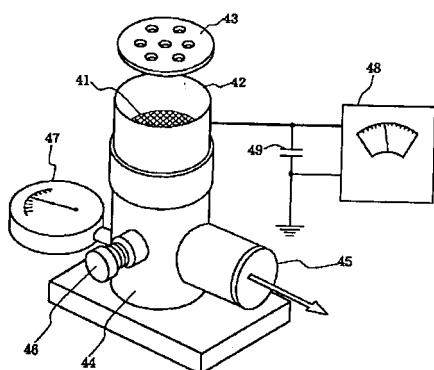
【 四 6 】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(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

(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 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

審査官 六車 江一

(56)参考文献 特開2000-105488 (JP, A)
特開平10-293454 (JP, A)
特開平11-249414 (JP, A)
特開2000-003091 (JP, A)
特開2000-010345 (JP, A)
特開2000-066454 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 15/08