

(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2015-166809

(P2015-166809A)

(43) 公開日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/113 (2006.01)	G03G 9/10 3 6 1	2 H 0 7 7
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 3 3 1	2 H 5 0 0
G03G 15/08 (2006.01)	G03G 9/10 3 5 1	
	G03G 9/10 3 5 2	
	G03G 15/08 5 0 7 X	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-41391 (P2014-41391)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成26年3月4日 (2014.3.4)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100107515
			弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	坂田 宏一
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	東松 宏
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	岩附 仁
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		最終頁に続く	

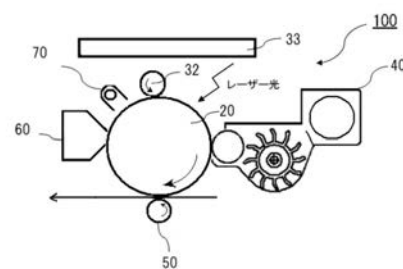
(54) 【発明の名称】 画像形成装置、画像形成方法、及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】 (修正有)

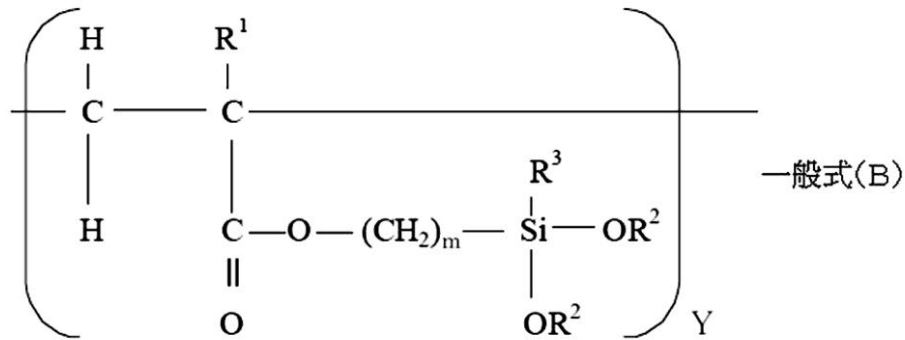
【課題】 正確なトナー濃度調整が可能であり、画像濃度が安定し、かぶりや飛散が無く、高精細、高画質な画像を形成できる画像形成装置の提供。

【解決手段】 静電潜像担持体20と、該形成手段と、静電潜像を初期用キャリア及びトナーを含む現像剤を有する現像剤を用いて現像し、トナー像を転写する転写手段とを有する画像形成装置100であって、現像手段が、補給用の現像剤を現像剤収容部へ補給させる補給部材を有し、初期用キャリア、補給用キャリアは、磁性の芯材と被覆層からなり、該被覆層は、体積平均粒径が340nm～910nmの微粒子を含み、トナーに対する初期用キャリアの帯電量をA(μC/g)とし、トナーに対する補給用キャリアの帯電量をB(μC/g)とし、補給用現像剤中の補給用キャリアの質量比率をCとした時、補給用キャリアの質量比率Cが、0.05～0.40であり、且つ、 $2.0 > (B-A) \times C > 0.95$ である画像形成装置。

【選択図】 図1



【化 2】



10

(式中において、 R^1 、 m 、 R^2 、 R^3 、 X 、及び Y は以下に該当するものを示す。

R^1 ：水素原子、及びメチル基のいずれか

m ：1～8の整数

R^2 ：炭素数1～4のアルキル基

R^3 ：炭素数1～8のアルキル基、及び炭素数1～4のアルコキシ基のいずれか

$X = 10 \text{ モル \%} \sim 90 \text{ モル \%}$

$Y = 10 \text{ モル \%} \sim 90 \text{ モル \%}$)

【請求項 8】

20

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、

前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、現像剤収容部に收容されている、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程と、

前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程とを含む画像形成方法であって、

前記現像工程が、補給用カートリッジから、補給用のキャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を、前記現像剤収容部へ補給させる補給処理を含み、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が340 nm～910 nmの微粒子を含み、

30

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量を A ($\mu\text{C/g}$)とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量を B ($\mu\text{C/g}$)とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率を C とした時、

前記補給用キャリアの質量比率 C が、0.05～0.40であり、

且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】

静電潜像担持体と、

前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を有する現像剤収容部に收容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像手段とが、一体に支持されているプロセスカートリッジであって、

40

前記現像手段が、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を有する補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる補給部材を有し、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が340 nm～910 nmの微粒子を含み、

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量を A ($\mu\text{C/g}$)とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量を B ($\mu\text{C/g}$)とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率を C とした時、

50

前記補給用キャリアの質量比率Cが、 $0.05 \sim 0.40$ であり、
且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法などに使用される二成分現像剤を用いた、画像形成装置、画像形成方法、及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

10

画像形成装置に使用される二成分現像装置においては、その現像剤収容部に収容されているトナーとキャリアとを含む二成分現像剤を、攪拌して摩擦帯電させた後、現像剤担持搬送体により静電潜像担持体に供給し、静電潜像担持体上の潜像を現像することになっているが、この際、トナーは消費されて減るのに対し、キャリアは消費されず装置（現像剤収容部）内に残る。このため、キャリアはトナーに比べ現像剤収容部での攪拌頻度が多くなり、それに伴って劣化しやすい。このようなキャリアの劣化は、例えばトナーの帯電量を不安定なものとし、画質の低下を生じさせる。

そこで、このキャリアの劣化を抑制するために、トナーのみならずキャリアも現像剤収容部に適宜補給するとともに、このキャリア補給により現像剤収容部内で徐々に過剰となる二成分現像剤を回収することにより、消費により減るトナーを補充すると同時に、現像剤収容部内の劣化したキャリアを、補給される新しいキャリアに置き換える方法、いわゆる「トリクル現像」が取り入れられるようになった。

20

【0003】

一方、前記二成分現像剤におけるトナーにおいては、出力画像の高品質化のための小粒径化、及び耐高温オフセット性、省エネルギー化のための低温定着性、並びに製造後の保管時や運搬時における高温高湿に耐えうる耐熱保存性が要求されている。特に、定着時における消費電力は、画像形成工程における消費電力の多くを占めるため、低温定着性の向上は非常に重要である。

そこで、高いレベルの低温定着性を得る目的で、結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂及び離型剤を含有するトナーの研究が進められている。

30

【0004】

しかし、これらの結晶性ポリエステル樹脂を含有するトナーは、低温定着性には優れるものの、定着後のトナー画像のブロッキング性に劣り、トナー画像が印刷されてなる印刷物を高温下で保管した際に、画像の融着、剥離が生じやすいという問題点がある。

したがって、キャリア、感光体、及びブレードへのトナーの付着（いわゆるフィルミング）がなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、耐熱保存性、及び定着後のトナー画像の耐ブロッキング性を有するトナーが求められている。

【0005】

また、前記二成分現像剤におけるキャリアとしては、トナーのフィルミングの防止、均一な表面の形成、表面の酸化の防止、感湿性の低下の防止、現像剤の寿命の延長、感光体の表面への付着の防止、感光体のキズあるいは摩耗からの保護、帯電極性の制御、帯電量の調節などの目的のため、キャリア芯材表面に、表面エネルギーの低い樹脂、例えばフッ素樹脂、シリコーン樹脂などをコートすることにより、長寿命化が図られたキャリアの研究が進められている。

40

【0006】

しかし、近年は消費電力低減の為にトナーの低温定着化を一段と進める傾向にあり、また、商業印刷に使用され、プリント速度の高速化も相まって、キャリアへのトナースペントやキャリア被覆膜の削れによるキャリア劣化が一段と生じ易くなっている。

そこで、より一層、画像形成の高速化の要求に対応したキャリアが求められている。

【0007】

50

近年のプリント速度の高速化は、トナーの劣化の問題を生じさせる要因となっている。特に、結晶性ポリエステルを含有するトナーは、キャリアとの摩擦などにより劣化しやすくなっており、印刷枚数を重ねていくと帯電量（ Q/M ）が低下する傾向にある。これに加えて、前述したキャリア劣化による Q/M 低下が生じると、現像剤としては印刷枚数を重ねたときの Q/M 低下が大きくなるという問題が発生する。

【0008】

この問題に対して、優れたプロセスコントロール技術によって、 Q/M 低下による現像能力の変動に対応する動きがある。しかし、 Q/M 低下は、現像剤の嵩密度を大きく変動させるという別の問題も抱えており、現像剤の嵩密度変動が大きいと、プロセスコントロールに必要なトナー濃度を調整するために使用されているトナー濃度センサの検知誤差が大きくなるという問題を生じる。トナー濃度は、プロセスコントロールにおいて、現像能力を調整するために必要不可欠な要素であり、この調整機構が狂うとプロセスコントロール全体が十分に機能せず、トナー濃度過多による地肌かぶりやトナー飛散、トナー濃度減少による現像能力不足（ID低下）などの問題が発生してしまう。

そこで、現像剤の Q/M 低下の影響のない画像形成プロセスの構築が望まれている。

【0009】

上記の問題に対し、トリクル現像を用いた画像形成において、各種の報告がされている。

例えば、帯電性を安定に保ち、長期にわたって安定画像を得るため、芯材に被覆層を形成したキャリアにおいて、被覆層に特定の導電性微粒子を含有させたキャリアや、特定の樹脂で被覆層を形成したキャリアを用いた現像方法が開示されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

また、例えば、長期にわたって安定画質を得るため、現像剤収容部内のキャリアより補給カートリッジ内のキャリアの帯電量を大きくすることを規定した現像方法が開示されている（例えば、特許文献3及び4参照）。

【0010】

しかし、近年のさらなる低温定着、高速画像形成の要求に対し、正確なトナー濃度調整が可能であり、十分な画像濃度を長期にわたり安定に実現し、地肌かぶりやトナー飛散を生じさせないという観点からは、これら開示の方法では、まだ満足のいくものとは言えず、改良の余地があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低温定着、高速画像形成の要求に対し、正確なトナー濃度調整が可能であり、十分な画像濃度を長期にわたり安定に実現し、地肌かぶりやトナー飛散を生じさせず、高精細、及び高画質な画像を形成できる画像形成装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を有する現像剤収容部に収容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像手段と、前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する転写手段とを有する画像形成装置であって、

前記現像手段が、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を有する補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる補給部材を有し、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が $340\text{ nm} \sim 910\text{ nm}$ の微粒子を含み、

10

20

30

40

50

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量 A ($\mu\text{C/g}$) とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量を B ($\mu\text{C/g}$) とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率を C とした時、

前記補給用キャリアの質量比率 C が、 $0.05 \sim 0.40$ であり、
且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、低温定着、高速画像形成の要求に対し、正確なトナー濃度調整が可能であり、十分な画像濃度を長期にわたり安定に実現し、地肌かぶりやトナー飛散を生じさせず、高精細、及び高画質な画像を形成できる画像形成装置を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の画像形成装置の一例を表す図である。

【図2】図2は、本発明のプロセカートリッジの一例を表す図である。

【図3】図3は、本発明における静電潜像現像用キャリアの体積固有抵抗を測定するセルを説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

(画像形成装置及び画像形成方法)

20

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段とを有し、更に必要に応じてその他の手段、例えば、定着手段、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段などを有してなる。

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程とを有し、更に必要に応じてその他の工程、例えば、定着工程、クリーニング工程、除電工程、リサイクル工程、制御工程などを含む。

本発明の画像形成方法は、本発明の画像形成装置により好適に実施することができ、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

30

【0016】

<静電潜像担持体>

前記静電潜像担持体としては、前記静電潜像形成手段により静電潜像が形成されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、支持体と、感光層と、表面保護層とを有し、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

前記静電潜像担持体の層構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、支持体と、該支持体上に少なくとも積層構造の感光層（電荷発生層、電荷輸送層）、及び表面保護層をこの順に有してなり、必要に応じて下引き層を有していてもよく、該表面保護層が、最表面にくる構成が挙げられる。なお、支持体上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする単層構造の感光層、該感光層上に表面保護層を有する態様であっても構わない。

40

【0017】

<静電潜像形成手段及び静電潜像形成工程>

前記静電潜像形成手段としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成させる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、帯電手段と露光手段とを合わせて静電潜像を形成させる手段が挙げられる。

前記静電潜像形成工程としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成させる工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、帯電工程と露光工程とを合わせて静電潜像を形成させる工程が挙げられる。

前記帯電手段としては、前記静電潜像担持体の表面を帯電させる手段であれば、特に制

50

限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、帯電器を用いて、前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加する手段が挙げられる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器などが挙げられる。

前記露光手段としては、前記帯電手段により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザ光学系、液晶シャッタ光学系、LED光学系などの各種露光器が挙げられる。

10

【0018】

<現像手段及び現像工程>

前記現像手段は、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を有する現像剤収容部に収容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する手段である。

前記現像工程は、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、現像剤収容部に収容されている、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程である。

前記現像手段は、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を有する補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる補給部材を有する。

20

前記現像工程は、補給用カートリッジから、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を、前記現像剤収容部へ補給させる補給処理を有する。

前記現像手段としては、前記静電潜像担持体上に形成された前記静電潜像を、トナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて選択することができ、例えば、前記現像剤を収容し、前記静電潜像に前記現像剤を接触又は非接触的に付与する機能を兼ね備えた現像装置を用いてトナー像を形成するのが好ましい。

【0019】

本発明の現像手段は、キャリア及びトナーを含む現像剤を収容する現像剤収容部を有している。

30

前記現像手段としては、乾式現像方式のものであっても、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像手段であっても、多色用現像手段であってもよい。

【0020】

また、前記現像手段には、前記現像剤収容部内の前記トナー及び前記キャリアを攪拌摩擦させ帯電させるための攪拌器、及び回転可能なマグネットローラを有しているのが好ましい。

前記現像剤収容部で、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により前記トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。前記マグネットローラは、前記静電潜像担持体近傍に配置されているため、前記マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって前記静電潜像担持体の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が前記トナーにより現像されて前記静電潜像担持体の表面に前記トナーによる可視像が形成される。

40

【0021】

また、本発明の現像手段は、補給用の現像剤を収容する補給用カートリッジを有しており、前記補給用カートリッジ内の前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部に補給させる補給部材を有している。

【0022】

本発明の現像手段は、前記現像剤収容部内で過剰の現像剤を回収する回収部材を有しているのが好ましい。トナーだけでなくキャリアも前記現像剤収容部に適宜補給することに

50

より、消費により減るトナーを補充すると同時に、劣化したキャリアを新しいキャリアに置き換えることができるが、一方、補充により前記現像剤収容部内は過剰の現像剤が存在することになるため、係る不要な現像剤を回収するためである。

【0023】

<<補給部材>>

前記補給部材としては、前記補給用カートリッジ内の前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部に補給させるものであれば、特に制限されず、目的に応じて選択される。

【0024】

<<現像剤>>

前記現像剤は、キャリアとトナーとを含有する、二成分現像剤である。

10

本発明で現像剤とは、前記補給用の現像剤、及び前記現像剤収容部に補給前から収容されている初期用の現像剤のいずれも含む。

また、本発明でキャリアとは、現像用キャリアをいい、前記補給用の現像剤に含まれる補給用キャリア（以下、「第2のキャリア」ともいう）、及び前記初期用の現像剤に含まれる初期用キャリア（以下、「第1のキャリア」ともいう）のいずれも含む。

本発明では、前記補給用の現像剤と、前記初期用の現像剤とは、トナーとキャリアの混合割合やキャリアの種類が異なっている。

【0025】

前記補給用キャリアと、前記初期用キャリアとは、以下の性質を有する。

20

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量をA ($\mu\text{C/g}$) とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量をB ($\mu\text{C/g}$) とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率をCとした時、

前記補給用キャリアの質量比率Cが、0.05～0.40であり、

且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ である

【0026】

前記A、前記B、及び前記Cの値が上記した関係となるよう、前記補給用キャリアと前記初期用キャリアを選択し、両者をトナーと組み合わせて、補給用の現像剤、初期用の現像剤として使用すると、良好な結果が得られ、本発明の課題を解決できることがわかった。

【0027】

30

印刷枚数が増加したときの嵩密度の上昇を抑えるため、補給剤用キャリアを一定以上補給する必要があるが、このとき、前記補給用キャリアの前記比率C（補給用の現像剤の総質量に対する補給用キャリア質量の比率である）が、0.05未満では補給されるキャリア量が少ないため、Q/M低下及び嵩密度上昇を十分に抑えることが出来ない。また、キャリアの前記比率Cが、0.40を超えると、補給用の現像剤中のキャリア比率が極端に高くなり、一時的に補給される二成分現像剤中のキャリア比率が100%となり、トナーが補給されない状態が発生する。このため、一時的にトナー濃度が大きく低下し、画像濃度が十分に得られない。

【0028】

40

また、前述したとおり、現像剤のQ/Mが印刷枚数と共に徐々に下がっていく場合、補給用キャリアの帯電量を、初期用キャリアよりも高く設定することがQ/M低下及び嵩密度上昇を抑えることに有効である。しかしながら、補給用キャリアの帯電量を初期用キャリアの帯電量よりも高く設定しすぎると今度はQ/M上昇、及び嵩密度低下が発生してしまい、トナー濃度を高めに誤検知する問題が発生する。その結果、トナー補給が十分に行われず、トナー濃度が低下し、十分な画像濃度を得られないという問題が発生する。補給用キャリアの比率を上げた場合にも同様の状況が発生する。これらの問題に対し、本発明者らが鋭意検討した結果、上記の条件内とすることが、本発明の課題を解決するにあたり、重要であることを見出した。

帯電量A ($\mu\text{C/g}$)、及びB ($\mu\text{C/g}$) の値は、下記のようにして求めることができる。

50

【0029】

[帯電量A、Bの測定]

前記キャリアの帯電量（A、B）は、Vブローオフ装置シングルモード法により測定することができる。

トナー濃度（トナー質量／（トナー質量＋キャリア質量））7質量％として、トナーとキャリアの6gの初期試料を作製する。この初期試料を、温度23℃、相対湿度55％に2時間放置し、回転数285rpmのマグロールで90秒攪拌混合する、次に、初期試料から1gを計量し測定試料とする。Vブローオフ装置（リコー創造開発株式会社製）シングルモード法により、この1gの測定試料におけるキャリアの帯電量を測定する。ブロー時、795メッシュ（目開き0.016mm、メッシュ数（inch）795）を用いる。シングルモード法の測定条件は、高さ5mm、吸い込み100、2回ブローである。なお、ブランクトナーにはRICOH Pro C901のシアントナーを使用する。その他の測定条件の詳細は、特許第3487464号公報記載の条件に準じる。

10

【0030】

前記補給用カートリッジに収容する前記補給用の現像剤におけるトナーと補給用キャリアとの配合割合としては、キャリア1質量部に対して、トナーが2質量部～50質量部が好ましい。トナーが2質量部未満の場合には、補給キャリア量が多すぎ、キャリア供給過多となり現像装置中のキャリア濃度が高くなりすぎるため、現像剤の帯電量が増加しやすいほか、搬送経路でのトルクが上がり、トナーが熱で溶解し、トナースペントを生じやすくなる。又、現像剤帯電量が上がる事により、現像能力が下がり画像濃度が低下してしまう。一方、50質量部を超えると、補給用現像剤中のキャリア割合が少なくなるため、画像形成装置中のキャリアの入れ替わりが少なくなり、もともとの目的であったキャリア劣化に対する効果が期待できなくなる。

20

前記現像剤収容部に収容する前記初期用の現像剤におけるトナーと初期用キャリアとの配合割合としては、キャリア1質量部に対して、0.05質量部～0.1質量部が好ましい。

【0031】

本発明では、前記A値、前記B値、及び前記C値を、所望の値とし、本発明で規定する関係となるよう調整するうえで、以下で記載するキャリアを用いるのが好ましい。

【0032】

<<<キャリア>>>

本発明でキャリアとは、補給用キャリア、及び初期用キャリアのいずれも含む。

前記キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とを含み、更に必要に応じてその他の成分を含む。

本発明では、後述するとおり、キャリアの前記被覆層に微粒子を含有させており、該微粒子の体積平均粒径が特定の範囲の微粒子を用いることで、前記初期用キャリアの帯電量A、及び前記補給用キャリアの帯電量Bの調整を有効に行っている。

30

【0033】

本発明においては、前記キャリアの体積平均粒径が、20μm以上45μm以下であるとよい。キャリアの体積平均粒径が20μm未満であると、一粒子あたりの磁化が弱くなる為にキャリア付着が発生することがある。また、45μmを超えると、キャリア同士が衝突した時の衝撃力が大きくなり、キャリア表層の凸部へのストレスが大きくなるために、微粒子の埋まりこみや微粒子の削れによってキャリア表層の凸部が十分な帯電能力を持つことが出来ず、トナースペント時に現像剤の帯電量を一定に保つことが難しくなる。

40

【0034】

[キャリアの体積平均粒径の測定]

上記キャリアの体積平均粒径は、マイクロトラック粒度分析計（日機装社製）のSRAタイプを用いて測定することができる。0.7μm以上、125μm以下のレンジ設定で行ったものを用いる。また、分散液にはメタノールを使用し屈折率1.33、キャリアおよび芯材の屈折率は2.42に設定する。

50

【0035】

前記キャリアの体積固有抵抗は、 $8 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm}) \sim 14 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm})$ が好ましい。前記体積固有抵抗が、 $8 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm})$ 未満であると、非画像部でキャリア付着が発生することがあり、 $14 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm})$ を超えると、エッジ効果が許容できないレベルになることがある。

また実際の使用状況下においては、トナー濃度、芯材粒子の磁化特性、使用環境など体積固有抵抗以外の要因も絡んでくる。このことを考慮すると、前記体積固有抵抗は、 $9.5 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm}) \sim 12.1 (\text{Log } \Omega \cdot \text{cm})$ がより好ましい。

【0036】

なお、体積固有抵抗は、図3に示すセルを用いて測定することができる。具体的には、まず、表面積 $2.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の電極 (1a) 及び電極 (1b) を、 0.16 cm の距離を隔てて収容したフッ素樹脂製容器 (2) からなるセルに、キャリア (3) を充填し、落下高さ 1 cm 、タッピングスピード 30 回／分間で、10 回のタッピングを行う。次に、電極 (1a) 及び (1b) の間に $1,000 \text{ V}$ の直流電圧を印加して 30 秒後の抵抗値 $r [\Omega]$ を、ハイレジスタンスメーター 4329A (横河ヒューレットパカード社製) を用いて測定し、下記式 1 から、体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を算出することができる。

【0037】

$$r \times (2.5 \times 4) / 0.16 \quad \cdots \text{式 1}$$

【0038】

— 芯材粒子 —

前記芯材粒子としては、磁性体であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄、コバルト等の強磁性金属、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、各種合金、化合物等の磁性体を樹脂中に分散させた樹脂粒子などが挙げられる。これらの中でも、環境面への配慮の点で、Mn 系フェライト、Mn—Mg 系フェライト、Mn—Mg—Sr フェライトなどが好ましい。

【0039】

— 被覆層 —

前記被覆層は、芯材表面を被覆するものであり、樹脂と、微粒子とを含む。

本発明において、前記微粒子の体積平均粒径は、 $340 \text{ nm} \sim 910 \text{ nm}$ である。

【0040】

— 微粒子 —

本発明では、被覆層中に含有させる前記微粒子の体積平均粒径は、 340 nm 以上 910 nm 以下であることが極めて重要である。

前記被覆層中に前記微粒子が含有されている場合、前記被覆層表面に前記微粒子による凹凸が出現する。この凹凸の高さは、前記微粒子の大きさによって決定され、前記微粒子が大きいほど表面の凹凸が大きくなる。前述したように、近年のトナーは低温定着化によってトナーがキャリアとの摩擦などによるストレスによって変形、溶融しやすくなっており、キャリアへのトナースペントが起りやすい。キャリアへのトナースペントが進むとキャリア表層の露出面積が減少し、トナーを帯電させる能力が減少してしまう。結果として、現像剤全体の Q/M が低下するため現像剤の嵩密度が上昇する。嵩密度が上昇するとトナー濃度センサはトナー濃度が低下したと誤検知を起し、トナーが過剰に補給される。この結果、トナー濃度が必要以上に上昇し、地肌かぶりやトナー飛散といった問題を引き起こしてしまう。しかしながら、キャリア表層に凹凸を持たせることによって、トナースペントは、キャリア表層の凹部に付着しやすくなり、凸部はキャリア同士の摩擦などにより、トナースペントしにくくなる。このため、凸部の高さが十分な場合にはトナースペントが起こってもキャリア表層の露出部分が確保できるため、現像剤の Q/M 低下及び嵩密度上昇を最小限に抑えることが出来る。

【0041】

本発明において、前記微粒子の前記体積平均粒径が 340 nm 未満であると、キャリア表層の凹凸が十分ではなく、キャリア表層全体がトナースペントによって覆われてしまい

現像剤の Q/M 低下及び嵩密度上昇を十分に抑えることが出来ない。また、前記体積平均粒径が 910 nm を超えた場合、キャリアの平均粒子径に対して微粒子の平均粒子径が大きくなりすぎる為に、微粒子がキャリアから離脱しやすくなり、キャリアの抵抗低下などによるキャリア付着などの問題が起こりやすくなってしまう。

前記微粒子の体積平均粒径は、下記のようにして求めることができる。

【0042】

[微粒子の体積平均粒径の測定]

前記微粒子の体積平均粒径は、自動粒度分布測定装置CAPA-700（堀場製作所製）にて測定することができる。測定の前処理として、ジューサーミキサーにアミノシラン（SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコン社製） 30 mL にトルエン溶液 300 mL を入れる。試料を 6.0 g 加え、ミキサー回転速度を（low）にセットし、3分間分散する。 $1,000\text{ mL}$ ビーカーに予め用意されたトルエン溶液 500 mL の中に分散液を適量加えて希釈する。希釈液はホモジナイザーにて常に攪拌を続ける。この希釈溶液を、超遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-700にて測定する。

—測定条件—

回転速度： 2000 rpm

最大粒度： $2.0\text{ }\mu\text{m}$

最小粒度： $0.1\text{ }\mu\text{m}$

粒度間隔： $0.1\text{ }\mu\text{m}$

分散媒粘度： $0.59\text{ mPa}\cdot\text{s}$

分散媒密度： $0.87\text{ g}/\text{cm}^3$

粒子密度：微粒子の密度は、乾式自動嵩密度計アキュピック1330（島津製作所社製）を用い測定した真比重値を入力

【0043】

前記被覆層中の前記微粒子の含有比率 a が、 $50\text{ 質量}\%$ 以上 $70\text{ 質量}\%$ 以下であるとよい。前記微粒子の含有量が $50\text{ 質量}\%$ 未満である場合、キャリア表層の凸部の面積が十分でない為にトナースペント時にキャリアの帯電能力を一定に保つことが難しくなる。また、前記微粒子の含有量が $70\text{ 質量}\%$ を超える場合、前記被覆層中の前記微粒子が多すぎるために、前記微粒子が剥離しやすくなってしまい、結果として芯材露出してしまいキャリア付着等の問題が発生してしまう。

【0044】

本発明においては、前記微粒子の体積平均粒径 $D\text{ (nm)}$ と前記被覆層の膜厚 $h\text{ (nm)}$ との比 (D/h) が、 $1.5 < (D/h) < 2.0$ であるとよい。前述したように、前記被覆層中に前記微粒子が含有されている場合、前記被覆層表面に前記微粒子による凹凸が出現する。この凹凸の大きさは前記微粒子径によって決まるが、一方で前記被覆層の膜厚が大きいと前記被覆膜中に埋まる前記微粒子量が多くなり、キャリア表層の凹凸量が十分ではなくなる。 D/h が 1.5 以下の場合、キャリアの前記被覆層に埋もれた前記微粒子が増加するため、キャリア表層の凹凸による Q/M 低下や嵩密度上昇を抑制する効果が十分に得られない。 D/h が 2.0 以上の場合、前記微粒子をキャリア被覆層中に十分に固定することが困難となり、多くの前記微粒子がキャリアの前記被覆層から離脱してしまう。その結果、芯材露出してしまいキャリア付着等の問題が発生してしまう。

【0045】

本発明においては、前記微粒子として導電性微粒子を使用することが望ましい。

前記導電性微粒子としては特に限定されないが、基体粒子を酸化スズ、ITOなどの導電層である程度量覆うのが適している。

前記導電性微粒子の基体粒子となる白色無機顔料としては、例えば、市販の二酸化チタン、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルカリ金属塩、白雲母などが挙げられる。二酸化チタンを例にとりより詳細に説明すると、粒子の大きさには制限がなく、また球状、針状などの様な形状のものでも、更には結晶形として、アナターゼ型、ルチル型及び非晶質のものも使用することができる。

上記の例の中でも、導電性微粒子の前記基体粒子として、酸化アルミニウムがより好ましい。他の白色無機顔料に比べ、酸化アルミニウムは過不足のない帯電を供給することが可能であり、高速機における低画像面積率の印字密度時の帯電上昇から低速機における高画像面積率の印字密度時の帯電低下までの幅広い領域において最適な帯電を得ることが出来る。

【0046】

本発明における前記導電性微粒子は、種々の方法によって製造することができ、例えば、基体粒子（白色無機顔料粒子）表面に、リン又はタングステン塩の水和物を含むスズ塩水和物層を均一に沈着させ、得られた被覆層を焼成することにより製造することができる。

10

【0047】

前記基体表面にリン又はタングステン塩の水和物を含むスズ塩水和物層を均一に沈着させるには、例えば、リン塩（例えば、五酸化リンや POCl_3 等）又はタングステンの塩（例えば、塩化タングステン、オキシ塩化タングステン、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸塩等）と、更にスズ化合物（例えば、塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズ等のスズ塩、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム等のスズ酸塩、スズアルコキシドのような有機スズ化合物）とを溶解・含有する酸性水性液を、滴下されたリン又はタングステン、及びスズに対し水和物の形で基体粒子表面上に析出・沈着させるためのpH調整剤（例えば塩基の水性液）と合わせて、基体粒子を分散した水性液中に同時に滴下することにより、酸又はアルカリによる基体粒子の溶解や表面変質を防ぎつつ遂行することができる。この際、リン又はタングステンの滴下量と塩化スズ溶液の滴下量を調整することにより、 SiO_2 へのリン又はタングステンのドーブ割合を調節することができる。但し、スズ水和物即ち水酸化スズ又はスズ酸の等電点と、リンやタングステン成分の等電点は必ずしも同一ではなく、また特定pHにおけるそれらの溶解度に差がない訳ではないので、そのことにも留意する。

20

【0048】

また、滴下操作時の基体への攻撃性やリン又はタングステン、及びスズの過激な水和化反応を緩和し基体粒子を被覆する被覆層の均質化を図るなどの目的で、例えばメタノールやメチルエチルケトン等の水溶性有機溶剤を混合し使用することができる。得られた水和物の焼成は、 $300^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で非酸化性雰囲気にて行うのが好ましい。これにより、空气中で加熱処理したものと比べ、導電性微粒子の体積固有抵抗を非常に低く抑えることができる。

30

【0049】

導電性微粒子の粉体比抵抗は、 $2 (\Omega \text{cm}) \sim 15 (\Omega \text{cm})$ であるとよい。キャリア化するときには、その抵抗値の狙いに対して導電性微粒子の処方量を定めていくが、粉体比抵抗が $2 (\Omega \text{cm})$ 以下になると、処方量が少なくなり、キャリア膜の強度が低下し、もろくなってしまう。一方、粉体比抵抗が $15 (\Omega \text{cm})$ 以上であると、処方量が増えるために樹脂層中の導電性微粒子が多すぎるために、導電性微粒子が剥離しやすくなってしまう。導電性微粒子の粉体比抵抗は、例えば、LCRメーター（横河ヒューレットパカード社製）を用いて測定できる。

40

【0050】

—樹脂—

前記樹脂としては、芯材粒子表面を被覆する樹脂層が形成できれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（A）で表されるA部分（及びそのためのモノマーA成分；以下同じ）と、下記一般式（B）表されるB部分（及びそのためのモノマーB成分；以下同じ）とを含み、ラジカル共重合して得られるアクリル系共重合体を被覆した後、加熱処理して得られる樹脂が挙げられる。

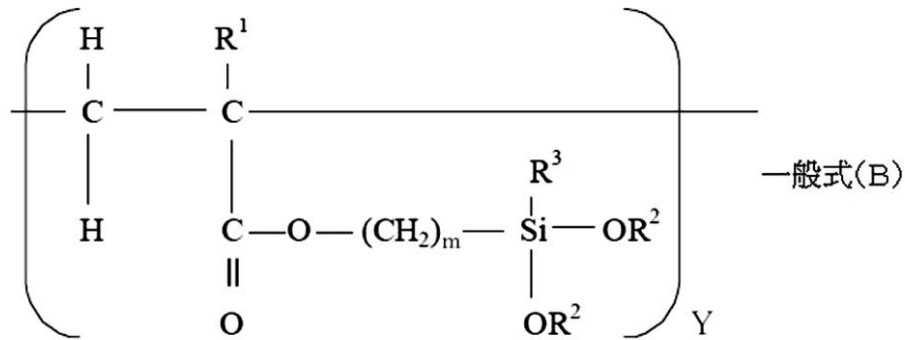
【0051】

A部分（及びそのためのモノマーA成分）：

$$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{R}^1 \\ | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}-\text{OSiR}_3^2 \\ || & | \\ \text{O} & \text{OSiR}_3^2 \end{array} \right]_X \quad \text{一般式(A)}$$

B 部分（及びモノマー B 成分/前駆体モノマー B）：（架橋成分）

【化 2】



10

式中、

R^1 : 水素原子、及びメチル基のいずれか

m : 1 ~ 8 の整数

R^2 : 炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基

R^3 : 炭素数 1 ~ 8 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）、又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）。

20

即ち、B 部分のためのモノマー B 成分（前駆体を含む）は、ラジカル重合性の 2 官能（ R^3 がアルキル基の場合）、又は 3 官能性（ R^3 もアルコキシ基の場合）のシラン化合物であり、 $Y = 10 \text{ モル} \% \sim 90 \text{ モル} \%$ が好ましく、 $10 \text{ モル} \% \sim 80 \text{ モル} \%$ がより好ましく、 $15 \text{ モル} \% \sim 70 \text{ モル} \%$ が特に好ましい。

B 成分が $10 \text{ モル} \%$ 未満だと、強靭さが十分得られない。一方、 $90 \text{ モル} \%$ より多いと、被膜は固くて脆くなり、膜削れが発生し易くなる。また、環境特性が悪化する。加水分解した架橋成分がシラノール基として多数残り、環境特性（湿度依存性）を悪化させていることも考えられる。

【0055】

このようなモノマー B 成分としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリトキシプロピルトリ（イソプロペキシ）シラン、3-アクリロキシプロピルトリ（イソプロペキシ）シランが挙げられる。

30

【0056】

架橋した樹脂を用い前記被覆層を高耐久化する技術としては、例えば、特許第 3691115 号公報に開示がある。

特許第 3691115 号公報には、磁性粒子表面を、少なくとも末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサンと、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、及びイミド基からなる群から選択される少なくとも 1 つの官能基を有するラジカル共重合性単量体との共重合体を、イソシアネート系化合物により架橋させた熱硬化性樹脂で被覆した静電荷像現像用キャリアが記載されているが、被膜の剥がれ・削れにおいて十分な耐久性が得られていないのが現状である。その理由は十分明らかになっているとは言えないが、上記の共重合体をイソシアネート系化合物により架橋させた熱硬化性樹脂の場合、構造式からも分かるように、共重合体樹脂中のイソシアネート化合物と反応（架橋）する単位重量当りの官能基（アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカプト基等の活性水素含有基）が少なく、架橋点において、二次元、あるいは三次元的な緻密な架橋構造を形成することができず、そのために長時間使用すると、被膜剥がれ・削れなどが生じ（被膜の耐磨耗性が小さく）易く、十分な耐久性が得られていないと推察される。

40

50

被膜の剥がれ・削れが生じると、キャリア抵抗低下による画像品質の変化、キャリア付着が起こる。また、被膜の剥がれ・削れは、現像剤の流動性を低下させ、汲み上げ量低下を引き起こし、画像濃度低下、TCアップに伴う時汚れ、トナー飛散の原因となっている。

【0057】

本発明は、樹脂単位重量当たりでみても、二官能、あるいは三官能の架橋可能な官能基（点）を多数（重量当り、2倍～3倍多い）有した共重合樹脂であり、これを更に、縮重合により架橋させたものであるため、被膜が極めて強靱で削れ難く、高耐久化が図られていると考えられる。

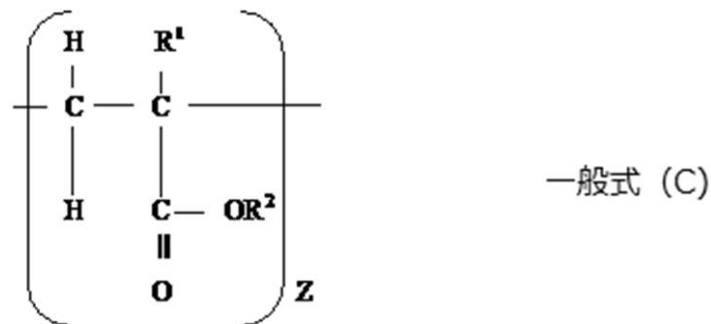
また、イソシアネート化合物による架橋より、本発明のシロキサン結合による架橋の方が、結合エネルギーが大きく熱ストレスに対しても安定しているため、被膜の経時安定性が保たれていると推察される。

本発明においては、十分に可とう性を付与し、かつ、前記芯材粒子と前記樹脂の層、及び前記樹脂の層と前記導電性微粒子との接着性を良好にするため、さらに下記一般式（C）で表されるC成分を含むことができる。

【0058】

C部分（及びモノマーC成分）：（アクリル成分）

【化3】



式中、

R^1 ：水素原子、及びメチル基のいずれか

R^2 ：炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基であるアクリロイル基、またはメタアクリロイル基を有するラジカル重合性アクリル系化合物である。

前記C成分を含む場合の前記A成分及び前記B成分の含有量としては、 $X = 10 \text{ モル\%} \sim 40 \text{ モル\%}$ 、 $Y = 10 \text{ モル\%} \sim 40 \text{ モル\%}$ であり、C成分の含有量は、 $Z = 30 \text{ モル\%} \sim 80 \text{ モル\%}$ が好ましく、 $35 \text{ モル\%} \sim 75 \text{ モル\%}$ がより好ましい。且つ、 $60 \text{ モル\%} < Y + Z < 90 \text{ モル\%}$ が好ましく、 $70 \text{ モル\%} < Y + Z < 85 \text{ モル\%}$ がより好ましい。

C部分（モノマーC成分）が80モル%より大きくなると、X、およびYのいずれかが10以下となるため、キャリア被膜の撥水性、硬さと可とう性（膜削れ）を両立させることが難しくなる。

【0059】

C部分のためのモノマーC成分のアクリル系化合物（モノマー）としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましく、具体的には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチルアクリレート、3-（ジメチルアミノ）プロピルメタクリレート、3-（ジメチルアミノ）プロピルアクリレート、2-（ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（ジエチルアミノ）エチルアクリレートが挙げられる。これらの中では、アルキルメタクリレートが好ましく、メチルメタクリレートがより好ましい。また、これらの化合物

は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上の混合物を使用してもよい。

【0060】

上記の共重合樹脂は、A成分及びB成分を含む各モノマーをラジカル共重合して得られたアクリル系共重合体であり、樹脂単位重量当たりの架橋可能な官能基が多いものであるのに加えて、加熱処理により架橋成分Bを縮重合させ架橋させたものであるため、樹脂層が極めて強靱で削れ難く、高耐久化がはかれていると考えられる。

また、イソシアネート化合物による架橋より、本発明におけるシロキサン結合による架橋の方が、結合エネルギーが大きく熱ストレスに対しても安定しているため、樹脂層の経時安定性が保たれていると推察される。

【0061】

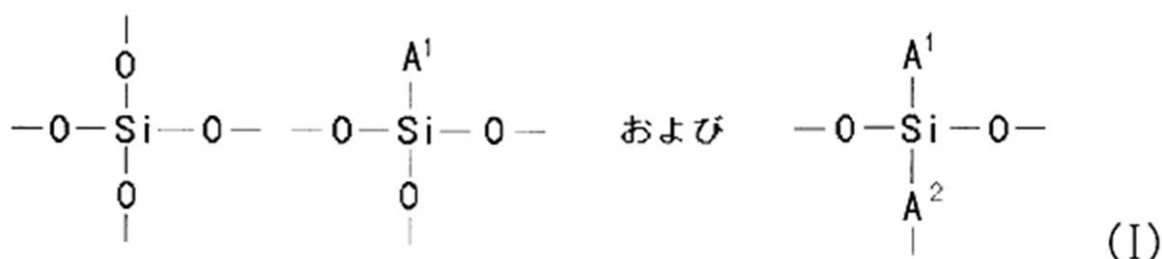
前記樹脂には、シラノール基、及び／又は加水分解によりシラノール基を生成することが可能な官能基を有するシリコーン樹脂を含むことが好ましい。

シラノール基、及び／又は加水分解によりシラノール基を生成することが可能な官能基（例えば、アルコキシ基やSi原子に結合するハロゲン基等の陰性基）を有するシリコーン樹脂は、前記共重合体の架橋成分Bと直接的に、あるいはシラノール基に変化した状態の架橋成分Bと縮重合することができる。そして、前記共重合体に、シリコーン樹脂成分を含有させることにより、トナースペント性を更に改善される。

本発明において、前記樹脂層を形成する際に用いられる、シラノール基、及び／又は加水分解によりシラノール基を生成することが可能な官能基を有するシリコーン樹脂は、下記一般式（I）で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有することが好ましい。

【0062】

【化4】



ここで、上記式（I）中、 A^1 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数1～4の低級アルキル基、またはアリール基（フェニル基、トリル基など）であり、 A^2 は炭素数1～4のアルキレン基、またはアリーレン基（フェニレン基など）である。

上記式のアリール基において、その炭素数は6～20が好ましく、6～14がより好ましい。このアリール基には、ベンゼン由来のアリール基（フェニル基）の他、ナフタレンやフェナントレン、アントラセン等の縮合多環式芳香族炭化水素由来のアリール基、及びビフェニルやターフェニル等の鎖状多環式芳香族炭化水素由来のアリール基などが含まれる。なお、アリール基は、各種の置換基で置換されていてもよい。

アリーレン基の炭素数は、6～20が好ましく、6～14がより好ましい。このアリーレン基としては、ベンゼン由来のアリーレン基（フェニレン基）の他、ナフタレンやフェナントレン、アントラセン等の縮合多環式芳香族炭化水素由来のアリーレン基、及びビフェニルやターフェニル等の鎖状多環式芳香族炭化水素由来のアリーレン基などが含まれる。なお、アリーレン基は、各種の置換基で置換されていてもよい。

【0063】

本発明に使用できるシリコーン樹脂の市販品としては、特に限定されないが、KR251、KR271、KR272、KR282、KR252、KR255、KR152、KR155、KR211、KR216、KR213（以上、信越シリコーン社製）、AY42-170、SR2510、SR2400、SR2406、SR2410、SR2405、SR2411（東レ・ダウコーニング株式会社製）（東レ・シリコーン社製）などが挙げ

られる。

上記のように、種々のシリコーン樹脂が使用可能であるが、中でも、メチルシリコーン樹脂は、低トナースペント性、帯電量の環境変動が小さいことなどの理由から、特に好ましい。

【0064】

シリコーン樹脂の重量平均分子量としては、1,000～100,000が好ましく、1,000～30,000がより好ましい。用いる樹脂の分子量が100,000より大きい場合、塗布時に塗布液の粘度が上昇しすぎ、塗膜の均一性が十分得られなかったり、硬化後に樹脂層の密度が十分上がらない場合がある。1,000より小さいと硬化後の樹脂層がもろくなるなどの不具合が生じやすい。

シリコーン樹脂の含有比率としては、前記共重合体に対して、5質量%～95質量%が好ましく、10質量%～60質量%がより好ましい。5質量%より少ないとスペント性などの改良効果が得られず、95質量%より多いと樹脂層の強靱性が不足して、膜削れし易くなる。

【0065】

また、前記樹脂には、前記シラノール基及び／又は加水分解性官能基を有するシリコーン樹脂以外の樹脂も含有することができ、そのような樹脂としては、特に限定されないが、アクリル樹脂、アミノ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体のターポリマー等のフルオロターポリマー、シラノール基又は加水分解性官能基を有さないシリコーン樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、芯材粒子及び導電性微粒子との密着性が強く、脆性が低いことから、アクリル樹脂が好ましい。

【0066】

前記アクリル樹脂は、ガラス転移点が20℃～100℃でが好ましく、25℃～80℃がより好ましい。このようなアクリル樹脂は、適度な弾性を有しているため、現像剤を摩擦帯電させる際に、トナーとキャリアの摩擦あるいはキャリア同士の摩擦による樹脂層への強い衝撃を伴う場合に、衝撃を吸収することができ、樹脂層及び導電性微粒子の劣化を防止できる。

【0067】

また、前記樹脂には、アクリル樹脂とアミノ樹脂の架橋物を含有することがさらに好ましい。これにより、適度な弾性を維持したまま、樹脂層同士の融着を抑制することができる。アミノ樹脂としては、特に限定されないが、キャリアの帯電付与能力を向上させることができるため、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。また、適度にキャリアの帯電付与能力を制御する必要がある場合には、メラミン樹脂及び／又はベンゾグアナミン樹脂と、他のアミノ樹脂を併用してもよい。

アミノ樹脂と架橋し得るアクリル樹脂としては、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有するものが好ましく、ヒドロキシル基を有するものがさらに好ましい。これにより、芯材粒子や導電性微粒子との密着性を向上させることができ、導電性微粒子の分散安定性も向上させることができる。このとき、アクリル樹脂は、水酸基価が10mg KOH/g以上であることが好ましく、20mg KOH/g以上がさらに好ましい。

【0068】

また、前記架橋成分Bの縮合反応を促進するために、チタン系触媒、スズ系触媒、ジルコニウム系触媒、アルミニウム系触媒を使用できる。これら各種触媒のうち、優れた結果をもたらすチタン系触媒の中でも、特にチタンアルコキシドとチタンキレートが好ましい。

これは、前記架橋成分Bに由来するシラノール基の縮合反応を促進する効果が大きく、且つ触媒が失活しにくいためであると考えられる。前記チタンアルコキシド系触媒の例としては、下記構造式IIで表されるチタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセター

10

20

30

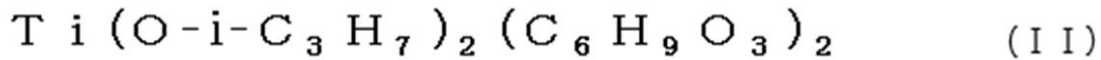
40

50

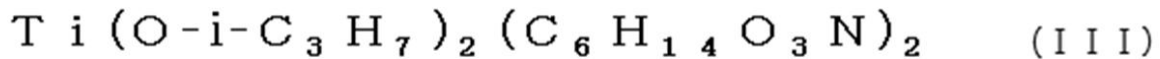
ト)が挙げられ、また、チタンキレート系触媒の例としては、下記構造式 I I I で表されるチタンジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)が挙げられる。

【0069】

【化5】



【化6】



10

【0070】

本発明において、前記樹脂には、アミノシランカップリング剤が含有されていると好ましい。

【0071】

前記アミノシランカップリング剤としては、特に限定されないが、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

20

【0072】

前記アミノシランカップリング剤の添加量としては、前記樹脂に対して、帯電能力や被覆膜強度の観点から、3質量%~15質量%であることが好ましい。

【0073】

前記樹脂からなる層は、前記A成分及び前記B成分を含む共重合体、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)触媒、必要に応じて、前記A成分及び前記B成分を含む共重合体以外の樹脂、アミノシランカップリング剤、溶媒を含む樹脂層用組成物を用いて形成することができる。

30

具体的には、樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆しながら、シラノール基を縮合させることにより形成してもよいし、樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆した後に、シラノール基を縮合させることにより形成してもよい。

樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆しながら、シラノール基を縮合させる方法としては、特に限定されないが、熱、光等を付与しながら、樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆する方法等が挙げられる。また、樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆した後に、シラノール基を縮合させる方法としては、特に限定されないが、樹脂層用組成物で芯材粒子を被覆した後に加熱する方法等が挙げられる。

【0074】

また、通常は分子量の大きな樹脂は粘度が非常に高く、粒径の小さな基体に塗布する場合、粒子の凝集、樹脂層の不均一化などが生じ易く、コートキャリアを製造することが極めて難しい。

40

したがって、本発明の共重合樹脂は、重量平均分子量が5,000~100,000であることが好ましく、10,000~70,000であることがより好ましく、30,000~40,000であることが特に好ましい。5,000より小さいと、樹脂層の強度が不足し、100,000であると、液粘度が高くなり、キャリア製造性が悪くなる。

【0075】

本発明において、被覆層は、膜の欠損箇所がないものであり、平均膜厚は300nm~900nmであることが好ましい。平均膜厚が300nm未満であると、使用により被覆層が破壊されやすくなり、膜が削れてしまうことがあり、900nmを超えると、被覆層

50

は磁性体でないため、画像にキャリア付着が発生する虞があり、また後述する抵抗調節効果が充分発揮され難くなる。

被覆層の膜厚 h (nm) は、下記の方法により測定することができる。

【0076】

[被覆層の膜厚の測定]

前記被覆層における樹脂部の厚み h の測定方法としては、特に制限はなく、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、キャリア断面を観察し、キャリア表面を覆う被覆層の樹脂部の厚みを測定し、その平均値からを求めることができる。具体的には、芯材表面と粒子との間に存在する樹脂部の厚みのみを測定する。粒子間に存在する樹脂部の厚みや、無機微粒子上の樹脂部の厚みは測定には含めない。前記キャリア断面の任意の 50 点測定の平均を求め厚み h (μm) とすることができる。

10

【0077】

<<<トナー>>>

前記トナーとしては、結着樹脂、及び着色剤を含み、更に必要に応じてその他の成分を含む。

前記トナーは、モノクロトナー及びカラートナーのいずれであってもよい。

また、定着ローラにトナー固着防止用オイルを塗布しないオイルレスシステムに適用するため、前記トナー粒子は、離型剤を含有してもよい。このようなトナーは、一般に、フィルムリングが発生しやすいが、前述した本発明のキャリアは、フィルムリングを抑制することができるため、本発明の現像剤は、長期に亘り、良好な品質を維持することができる。

20

さらに、カラートナー、特に、イエロートナーは、一般に、キャリアを被覆する層 (樹脂層) の削れによる色汚れが発生するという問題があるが、本発明に用いられる現像剤は、色汚れの発生を抑制することができる。

【0078】

前記トナーは、粉碎法、重合法などの公知の方法を用いて製造することができる。例えば、粉碎法を用いてトナーを製造する場合、まず、トナー材料を混練することにより得られる溶融混練物を冷却した後、粉碎し、分級して、母体粒子を作製する。次に、転写性、耐久性をさらに向上させるために、母体粒子に外添剤を添加し、トナーを作製する。

このとき、トナー材料を混練する装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、バッチ式の 2 本ロール、バンバリーミキサー、KTK 型 2 軸押出し機 (神戸製鋼所社製)、TEM 型 2 軸押出し機 (東芝機械社製)、2 軸押出し機 (KCK 社製)、PCM 型 2 軸押出し機 (池貝鉄工社製)、KEX 型 2 軸押出し機 (栗本鉄工所社製) 等の連続式の 2 軸押出し機、コ・ニーダ (ブッス社製) 等の連続式の 1 軸混練機などが挙げられる。

30

【0079】

また、冷却した溶融混練物を粉碎する際には、ハンマーミル、ロートプレックスなどを用いて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機、機械式の微粉碎機などを用いて微粉碎することができる。なお、平均粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ となるように粉碎することが好ましい。

さらに、粉碎された溶融混練物を分級する際には、風力式分級機などを用いる。なお、母体粒子の平均粒径が、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ となるよう分級することが好ましい。

40

また、母体粒子に外添剤を添加する際には、ミキサー類を用いて混合攪拌することにより、外添剤が解砕されながら母体粒子の表面に付着する。

【0080】

ー結着樹脂ー

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、スチレン及びその置換体の単独重合体、スチレン系共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂

50

脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられる。これらは二種以上併用してもよい。

【0081】

但し、本発明では、結着樹脂として結晶性ポリエステル樹脂を含有することが好ましい。該結晶性ポリエステル樹脂が含有されたトナーを使用すると、低温定着を目的とした高速機に対しても、正確なトナー濃度調整が可能であり、十分な画像濃度を長期にわたり安定に実現し、地肌かぶりやトナー飛散を生じさせず、高精細、及び高画質な画像を形成できる。

【0082】

前記スチレン及びその置換体の単独重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエンが挙げられる。

前記スチレン系共重合体としては、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロ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-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0083】

特に、圧力定着を考慮した結着樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、オレフィン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などが挙げられる。

前記ポリオレフィンとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンが挙げられる。

前記オレフィン共重合体としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂などが挙げられる。

これら樹脂は、二種以上併用してもよい。

【0084】

—着色剤—

前記着色剤（顔料又は染料）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黄色顔料、橙顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、黒色顔料などが挙げられる。

前記黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどが挙げられる。

前記橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGKなどが挙げられる。

前記赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどが挙げられる。

【0085】

前記紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

前記青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、

10

20

30

40

50

フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCなどが挙げられる。

前記緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキなどが挙げられる。

前記黒色顔料としては、アジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物が挙げられ、より具体的には、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラックが挙げられる。

上記顔料は、二種以上を併用してもよい。

【0086】

—その他の成分—

トナーには、離型剤、帯電制御剤、外添剤が含有されていてもよい。

前記離型剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス、カルナウバワックス、エステルワックスなどが挙げられる。

前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

前記離型剤は、二種以上併用してもよい。

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン、炭素数が2～16のアルキル基を有するアジン系染料（特公昭42-1627号公報参照）、塩基性染料、塩基性染料のレーキ顔料、4級アンモニウム塩、ジアルキルスズ化合物、ジアルキルスズボレート化合物、グアニジン誘導体、ポリアミン樹脂、モノアゾ染料の金属錯塩、サルチル酸、金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、有機ホウ素塩類、含フッ素4級アンモニウム塩、カリックスアレン系化合物などが挙げられる。

【0087】

前記塩基性染料としては、C. I. Basic Yellow 2 (C. I. 41000)、C. I. Basic Yellow 3、C. I. Basic Red 1 (C. I. 45160)、C. I. Basic Red 9 (C. I. 42500)、C. I. Basic Violet 1 (C. I. 42535)、C. I. Basic Violet 3 (C. I. 42555)、C. I. Basic Violet 10 (C. I. 45170)、C. I. Basic Violet 14 (C. I. 42510)、C. I. Basic Blue 1 (C. I. 42025)、C. I. Basic Blue 3 (C. I. 51005)、C. I. Basic Blue 5 (C. I. 42140)、C. I. Basic Blue 7 (C. I. 42595)、C. I. Basic Blue 9 (C. I. 52015)、C. I. Basic Blue 24 (C. I. 52030)、C. I. Basic Blue 25 (C. I. 52025)、C. I. Basic Blue 26 (C. I. 44045)、C. I. Basic Green 1 (C. I. 42040)、C. I. Basic Green 4 (C. I. 42000)などが挙げられる。

【0088】

前記4級アンモニウム塩としては、C. I. Solvent Black 8 (C. I. 26150)、ベンゾイルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルクロライドなどが挙げられる。

【0089】

前記ジアルキルスズ化合物としては、ジブチルスズ化合物、ジオクチルスズ化合物が挙げられる。

前記ポリアミン樹脂としては、アミノ基を有するビニル系ポリマー、アミノ基を有する縮合系ポリマーなどが挙げられる。

【0090】

前記モノアゾ染料の金属錯塩としては、特公昭41-20153号公報、特公昭43-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報に記載されているモノアゾ染料の金属錯塩が挙げられる。

前記サルチル酸としては、特公昭55-42752号公報、特公昭59-7385号公報に記載されているサルチル酸が挙げられる。

前記金属錯体としては、ジアルキルサルチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のZn、Al、Co、Cr、Feが挙げられる。

【0091】

前記帯電制御剤は、二種以上併用してもよい。なお、ブラック以外のカラートナーにおいては、白色のサルチル酸誘導体の金属塩を用いるのが好ましい。

10

【0092】

前記外添剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無機粒子、樹脂粒子などが挙げられる。

前記無機粒子としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素などが挙げられる。

前記樹脂粒子としては、ソープフリー乳化重合法により得られる平均粒径が0.05 μm～1 μmのポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子などが挙げられる。

前記外添剤は、二種以上併用してもよい。

これらの中でも、表面が疎水化処理されているシリカ、酸化チタンなどの金属酸化物粒子が好ましい。さらに、疎水化処理されているシリカ及び疎水化処理されている酸化チタンを併用し、疎水化処理されているシリカよりも疎水化処理されている酸化チタンの添加量を多くして用いると、湿度に対する帯電安定性に優れるトナーが得られる。

20

【0093】

<転写手段及び転写工程>

前記転写手段としては、前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記静電潜像担持体表面から記録媒体にトナー像を直接転写する方法と、中間転写体を用い、前記中間転写体上にトナー像を一次転写した後、該トナー像を前記記録媒体上に二次転写する方法がある。

前記転写工程としては、前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する工程である。

30

前記転写手段に用いる転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器などが挙げられる。

なお、記録媒体としては、代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、OHP用のPETベース等も用いることができる。

【0094】

<その他の手段及びその他の工程>

本発明の画像形成装置には、必要に応じて定着手段、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段などを有してもよい。

40

本発明の画像形成方法には、必要に応じて定着工程、クリーニング工程、除電工程、リサイクル工程、制御工程などを有してもよい。

【0095】

<<定着手段>>

前記定着手段としては、前記記録媒体に転写された前記トナー像を定着させる手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の加熱加圧手段を用いることができる。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組み合わせなどが挙げられる。前記加熱加圧手段における加熱は、80℃～200℃が好ましい。なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着手段と共に、あるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器

50

を用いてもよい。

また、定着は、各色のトナーに対し前記記録媒体に各色毎に転写を行ってもよいし、各色のトナーを積層した状態で一度に転写を行ってもよい。

【0096】

<画像形成装置の実施態様>

本発明の画像形成装置の実施形態について、図1を用いて説明する。

図1に示されるように、まず、静電潜像担持体20が所定の周速度で回転駆動され、帯電装置32により、静電潜像担持体20の周面が正又は負の所定電位に均一に帯電される。次に、露光装置33により静電潜像担持体20の周面が露光され、静電潜像が順次形成される。更に、静電潜像担持体20の周面に形成された静電潜像は、現像装置40により、本発明のキャリア及びトナーを含む現像剤を用いて現像され、トナー像が形成される。次に、静電潜像担持体20の周面に形成されたトナー像は、静電潜像担持体20の回転と同期され、給紙部から静電潜像担持体20と転写装置50との間に給紙された転写紙に、順次転写される。更に、トナー像が転写された転写紙は、静電潜像担持体20の周面から分離されて定着装置に導入されて定着された後、複写物（コピー）として、画像形成装置100の外部へプリントアウトされる。一方、トナー像が転写された後の静電潜像担持体20の表面は、クリーニング装置60により、残留したトナーが除去されて清浄化された後、除電装置70により除電され、繰り返し画像形成に使用される。

【0097】

なお、前記現像装置40をより詳しく説明すると、前記現像装置40は、現像剤収容部と補給用カートリッジを有しており、補給用カートリッジ内の補給用キャリアとトナーとからなる補給用の現像剤は、補給手段により現像剤収容部へと補給される。現像剤収容部内の初期用キャリアとトナーとからなる初期用現像剤は、随時補給される補給用現像剤により置き換えられ、置き換えられた現像剤収容部内の現像剤によりトナー像が形成される。

【0098】

(プロセスカートリッジ)

本発明のプロセスカートリッジは、前記静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、前記初期用キャリアを少なくとも含む前記キャリア、及び前記トナーを含む前記現像剤を有する前記現像剤収容部に収容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する前記現像手段とが、一体に支持されてなる。

前記現像手段には、前記補給用キャリアを少なくとも含む前記補給用の現像剤を有する前記補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる前記補給部材を有している。

本発明のプロセスカートリッジは、本発明の前記現像剤を含み、各種電子写真方式の画像形成装置、ファクシミリ、プリンタに着脱可能に備えさせることができ、本発明の前記画像形成装置に着脱可能に備えさせるのがより好ましい。

【0099】

<プロセスカートリッジの実施形態>

本発明のプロセスカートリッジの実施形態について、図2を用いて説明する。

プロセスカートリッジ10は、静電潜像担持体である感光体11、感光体11を帯電する帯電装置12、感光体11上に形成された静電潜像を本発明のキャリアおよびトナーを含む現像剤を用いて現像してトナー像を形成する現像装置13、及び感光体11上に形成されたトナー像を記録媒体に転写した後、感光体11上に残留したトナーを除去するクリーニング装置14が一体に支持されており、プロセスカートリッジ10は、複写機、プリンタ等の画像形成装置の本体に対して着脱可能である。

なお、本発明に係るプロセスカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、本発明のキャリアおよびトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像手段と、が少なくとも一体に支持されているものである。従って、本発明に係るプロセスカートリッジは、上述した他の構成については必ずしも備えることを要しない。

【0100】

以下、プロセスカートリッジ10を搭載した画像形成装置を用いて画像を形成する方法について説明する。まず、感光体11が所定の周速度で回転駆動され、帯電装置12により、感光体11の周面が正又は負の所定電位に均一に帯電される。次に、スリット露光方式の露光装置、レーザービームで走査露光する露光装置等の露光装置（不図示）から感光体11の周面に露光光が照射され、静電潜像が順次形成される。さらに、感光体11の周面に形成された静電潜像は、現像装置13により、本発明のキャリアおよびトナーを含む現像剤を用いて現像され、トナー像が形成される。次に、感光体11の周面に形成されたトナー像は、感光体11の回転と同期されて、給紙部（不図示）から感光体11と転写装置（不図示）の間に給紙された記録媒体である転写紙に、順次転写される。さらに、トナー像が転写された転写紙は、感光体11の周面から分離されて定着装置（不図示）に導入されて定着された後、複写物（コピー）として、画像形成装置の外部へプリントアウトされる。一方、トナー像が転写された後の感光体11の表面は、クリーニング装置14により、残留したトナーが除去されて清浄化された後、除電装置（不図示）により除電され、繰り返し画像形成に使用される。

10

【実施例】

【0101】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、「部」は、質量部を表わす。

【0102】

20

<導電性微粒子製造例1>

酸化アルミニウム（住友化学製AKP-30）100gを水1リットルに分散させ懸濁液とし、この液を65℃に加温した。その懸濁液に塩化第二錫155gと五酸化りん4.65gを2N塩酸1リットルに溶かした溶液と12質量%アンモニア水とを懸濁液のPHが7～8になるように3時間6分かけて滴下した。滴下後、懸濁液を濾過、洗浄して得られたケーキを110℃で乾燥した。次にこの乾燥粉末を窒素気流中で500℃、5時間処理し導電性微粒子1を得た。得られた導電性微粒子の体積平均粒径は、前述した測定方法をもとに測定したところ600nmであった。

【0103】

30

<導電性微粒子製造例2>

酸化アルミニウム（住友化学製AKP-50）100gを水1リットルに分散させ懸濁液とし、この液を65℃に加温した。その懸濁液に塩化第二錫29gと五酸化りん0.87gを2N塩酸1リットルに溶かした溶液と12質量%アンモニア水とを懸濁液のPHが7～8になるように35分かけて滴下した。滴下後、懸濁液を濾過、洗浄して得られたケーキを110℃で乾燥した。次にこの乾燥粉末を窒素気流中で500℃、5時間処理し導電性微粒子2を得た。得られた導電性微粒子の体積平均粒径は350nmであった。

【0104】

<導電性微粒子製造例3>

酸化アルミニウム（住友化学製AKP-20）100gを水1リットルに分散させ懸濁液とし、この液を65℃に加温した。その懸濁液に塩化第二錫498gと五酸化りん14.94gを2N塩酸1リットルに溶かした溶液と12質量%アンモニア水とを懸濁液のPHが7～8になるように9時間58分かけて滴下した。滴下後、懸濁液を濾過、洗浄して得られたケーキを110℃で乾燥した。次にこの乾燥粉末を窒素気流中で500℃、5時間処理し導電性微粒子3を得た。得られた導電性微粒子の体積平均粒径は900nmであった。

40

【0105】

<導電性微粒子製造例4>

酸化アルミニウム（住友化学製AKP-50）100gを水1リットルに分散させ懸濁液とし、この液を65℃に加温した。その懸濁液に塩化第二錫23gと五酸化りん0.69gを2N塩酸1リットルに溶かした溶液と12質量%アンモニア水とを懸濁液のPHが

50

7～8になるように28分かけて滴下した。滴下後、懸濁液を濾過、洗浄して得られたケーキを110℃で乾燥した。次にこの乾燥粉末を窒素気流中で500℃、5時間処理し導電性微粒子4を得た。得られた導電性微粒子の体積平均粒径は330nmであった。

【0106】

<導電性微粒子製造例5>

酸化アルミニウム（住友化学製AKP-20）100gを水1リットルに分散させ懸濁液とし、この液を65℃に加温した。その懸濁液に塩化第二錫537gと五酸化りん16.11gを2N塩酸1リットルに溶かした溶液と12質量%アンモニア水とを懸濁液のPHが7～8になるように10時間44分かけて滴下した。滴下後、懸濁液を濾過、洗浄して得られたケーキを110℃で乾燥した。次にこの乾燥粉末を窒素気流中で500℃、5時間処理し導電性微粒子5を得た。得られた導電性微粒子の体積平均粒径は920nmであった。

【0107】

<樹脂合成例1>

攪拌機付きフラスコにトルエン300gを投入して、窒素ガス気流下で90℃まで昇温した。

次いでこれに、 $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$ （式中、Meはメチル基である）で示される3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン84.4g（200ミリモル：サイラプレーン TM-0701T/チッソ株式会社製）、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン 39g（150ミリモル）、メタクリル酸メチル65.0g（650ミリモル）、および、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.58g（3ミリモル）の混合物を1時間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.06g（0.3ミリモル）をトルエン15gに溶解した溶液を加えて（2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルの合計量0.64g＝3.3ミリモル）、90℃～100℃で3時間混合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体1を得た。

得られたメタクリル系共重合体の重量平均分子量は33,000であった。

次いで、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が25質量%になるようにトルエンで希釈した。このようにして得られた共重合体溶液の粘度は $8.8\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、比重は0.91であった。

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて標準ポリスチレン換算で求めた。粘度は25℃でJIS-K2283に準じて測定した。また、不揮発分はコーティング剤組成物1gをアルミ皿に秤取り、150℃で1時間加熱した後の質量を測定して、次式に従って算出した。

$$\text{不揮発分}(\%) = (\text{加熱前の質量} - \text{加熱後の質量}) \times 100 / \text{加熱前の質量}$$

【0108】

<キャリア製造例1>

[キャリア被覆層]

・メタクリル系共重合体1（固形分25質量%）	173.2質量部	40
・シリコーン樹脂溶液〔固形分20質量%〕 （SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）	216.6質量部	
・チタン触媒〔固形分95質量%〕 （TC-750：マツモトファインケミカル社製）	11.0質量部	
・アミノシラン〔固形分100質量%〕 （SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）	7.2質量部	
・導電性微粒子1	150.0質量部	
・トルエン	600.0質量部	

【0109】

チタン触媒を除く原材料を加えて、0.5mmZrビーズ1,000部とともに、ペイ

10

20

30

40

50

ントシェイカーで1時間分散した後、メッシュでビーズを除去し、10分静置させ、樹脂被覆膜形成溶液を得た。芯材として平均粒径；35 μm 焼成フェライト粉（真比重5.5）：5，000質量部を用い、上記被覆膜形成溶液にチタン触媒を加えた溶液を芯粒子表面にスピラコーター（岡田精工社製）によりコーター内温度60℃で塗布し乾燥した。得られたキャリアを窒素雰囲気下において電気炉中にて210℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 μm の篩を用いて解砕し、体積平均粒径36 μm の[キャリア1]を得た。また、アミノシランを11.9質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア1']を得た。

【0110】

<キャリア製造例2>

キャリア製造例1において、微粒子として導電性微粒子2を150質量部にした以外は、キャリア1及びキャリア1'と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア2]及び[キャリア2']を得た。

【0111】

<キャリア製造例3>

キャリア製造例1において、微粒子として導電性微粒子3を150質量部にした以外は、キャリア1及びキャリア1'と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア3]及び[キャリア3']を得た。

【0112】

<キャリア製造例4>

キャリア製造例1において、アミノシランの処方量を5.4質量部にした以外は、キャリア1と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア4]を得た。また、アミノシランを14.7質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア4']を得た。

【0113】

<キャリア製造例5>

キャリア製造例1において、アミノシランの処方量を9.5質量部にした以外は、キャリア1と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア5]を得た。また、アミノシランを11.2質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア5']を得た。

【0114】

<キャリア製造例6>

キャリア製造例1において、導電性微粒子の処方量を110質量部、アミノシランの処方量を5.5質量部にした以外は、キャリア1と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア6]を得た。また、アミノシランを9.8質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア6']を得た。

【0115】

<キャリア製造例7>

キャリア製造例1において、導電性微粒子の処方量を240質量部、アミノシランの処方量を10.3質量部にした以外は、キャリア1と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア7]を得た。また、アミノシランを15.9質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア7']を得た。

【0116】

<キャリア製造例8>

キャリア製造例1において、導電性微粒子の処方量を100質量部、アミノシランの処方量を5.3質量部にした以外は、キャリア1と全く同様にして、体積平均粒径36 μm の[キャリア8]を得た。また、アミノシランを9.5質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の[キャリア8']を得た。

【0117】

<キャリア製造例9>

10

20

30

40

50

キャリア製造例 1 において、導電性微粒子の処方量を 270 質量部、アミノシランの処方量を 10.5 質量部にした以外は、キャリア 1 と全く同様にして、体積平均粒径 36 μm の [キャリア 9] を得た。また、アミノシランを 16.6 質量部に変更した以外は上記と全く同様にして、補給用現像剤の [キャリア 9'] を得た。

【0118】

＜キャリア製造例 10＞

キャリア製造例 1 において、微粒子として導電性微粒子 4 を 150 質量部にした以外は、キャリア 1 及びキャリア 1' と全く同様にして、体積平均粒径 36 μm の [キャリア 10] 及び [キャリア 10'] を得た。

【0119】

＜キャリア製造例 11＞

キャリア製造例 1 において、微粒子として導電性微粒子 5 を 150 質量部にした以外は、キャリア 1 及びキャリア 1' と全く同様にして、体積平均粒径 36 μm の [キャリア 11] 及び [キャリア 11'] を得た。

【0120】

＜トナー 1＞

－ポリエステル樹脂 A の合成－

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A のエチレンオキシド 2 モル付加物 65 部、ビスフェノール A のプロピオンオキシド 3 モル付加物 86 部、テレフタル酸 274 部及びジブチルスズオキシド 2 部を投入し、常圧下、230℃で 15 時間反応させた。次に、5 mmHg～10 mmHg の減圧下、6 時間反応させて、ポリエステル樹脂を合成した。得られたポリエステル樹脂 A は、数平均分子量 (Mn) が 2,300、重量平均分子量 (Mw) が 8,000、ガラス転移温度 (Tg) が 58℃、酸価が 25 mg KOH/g、水酸基価が 35 mg KOH/g であった。

【0121】

－スチレンアクリル樹脂 A の合成－

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、酢酸エチル 300 部、スチレン 185 部、アクリルモノマー 115 部及びアゾビスイソブチルニトリル 5 部を投入して、窒素雰囲気下、65℃ (常圧) で 8 時間反応させた。次に、メタノール 200 部を加え、1 時間攪拌した後、上澄みを除去し、減圧乾燥させて、スチレン－アクリル樹脂 A を合成した。得られたスチレンアクリル樹脂 A は、Mw が 20,000、Tg が 58℃ であった。

【0122】

－プレポリマー (活性水素基含有化合物と反応可能な重合体) の合成－

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 質量部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 質量部、テレフタル酸 283 質量部、無水トリメリット酸 22 質量部、及びジブチルチンオキサイド 2 質量部を仕込み、常圧下で、230℃にて 8 時間反応させた。次いで、10 mmHg～15 mmHg の減圧下で、5 時間反応させて、中間体ポリエステルを合成した。

得られた中間体ポリエステルは、数平均分子量 (Mn) が 2,100、重量平均分子量 (Mw) が 9,600、ガラス転移温度 (Tg) が 55℃、酸価が 0.5、水酸基価が 49 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、前記中間体ポリエステル 411 質量部、イソホロンジイソシアネート 89 質量部、及び酢酸エチル 500 質量部を仕込み、100℃にて 5 時間反応させて、プレポリマー (前記活性水素基含有化合物と反応可能な重合体) を合成した。

得られたプレポリマーの遊離イソシアネート含有量は、1.60 質量%であり、プレポリマーの固形分濃度 (150℃、45 分間放置後) は 50 質量% であった。

【0123】

－ケチミン (前記活性水素基含有化合物) の合成－

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、イソホロンジアミン30質量部及びメチルエチルケトン70質量部を仕込み、50℃にて5時間反応を行い、ケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）を合成した。得られたケチミン化合物（前記活性水素基含有化合物）のアミン価は423であった。

【0124】

－マスターバッチの作製－

水1,000部、DBP吸油量が42mL/100g、pHが9.5のカーボンブラックPrintex 35（デグサ社製）540部、及び1,200部のポリエステル樹脂Aを、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて混合した。次に、二本ロールを用いて、得られた混合物を150℃で30分間混練した後、圧延冷却し、パルペライザー（ホソカワミクロン社製）で粉碎して、マスターバッチを作製した。

10

【0125】

－水系媒体の調製－

イオン交換水306部、リン酸三カルシウムの10質量%懸濁液265部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部を混合攪拌し、均一に溶解させて、水系媒体を調製した。

【0126】

－臨界ミセル濃度の測定－

界面活性剤の臨界ミセル濃度は以下の方法で測定した。表面張力計Sigma（KSV Instruments社製）を用いて、Sigmaシステム中の解析プログラムを用いて解析を行なった。界面活性剤を水系媒体に対して0.01質量%ずつ滴下し、攪拌、静置後の界面張力を測定した。得られた表面張力カーブから、界面活性剤の滴下によっても界面張力が低下しなくなる界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度として算出した。水系媒体に対するドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの臨界ミセル濃度を表面張力計Sigmaで測定を行ったところ、水系媒体の質量に対して0.05質量%であった。

20

【0127】

－トナー材料液の調整－

ビーカー内に、ポリエステル樹脂Aを70部、プレポリマーを10部及び酢酸エチル100部を入れ、攪拌して溶解させた。離型剤としてパラフィンワックス5部（日本精錬社製HN P-9融点75℃）、MEK-ST（日産化学工業社製）2部、及びマスターバッチ10部を加えて、ビーズミルのウルトラビスコミル（アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/時、ディスクの周速度6m/秒で、粒径0.5mmのジルコニアビーズを80体積%充填した条件で3パスした後、前記ケチミン2.7部を加えて溶解させ、トナー材料液を調製した。

30

【0128】

－乳化乃至分散液の調製－

前記水系媒体相150質量部を容器に入れ、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数12,000rpmで攪拌し、これに前記トナー材料の溶解乃至分散液100質量部を添加し、10分間混合して乳化乃至分散液（乳化スラリー）を調製した。

【0129】

－有機溶剤の除去－

攪拌機及び温度計をセットしたコルベンに、前記乳化スラリー100質量部を仕込み、攪拌周速20m/分で攪拌しながら30℃にて12時間脱溶剤した。

40

【0130】

－洗浄－

前記分散スラリー100質量部を減圧濾過した後、濾過ケーキにイオン交換水100質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過する操作を2回行った。得られた濾過ケーキに10質量%水酸化ナトリウム水溶液20質量部を添加し、TK

50

式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて30分間）した後減圧濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過した。得られた濾過ケーキにイオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過する操作を2回行った。更に得られた濾過ケーキに10質量%塩酸20質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過した。

【0131】

－界面活性剤量調整－

上記洗浄により得られた濾過ケーキに、イオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した際のトナー分散液の電気伝導度を測定し、事前に作成した界面活性剤濃度の検量線より、トナー分散液の界面活性剤濃度を算出した。その値から、界面活性剤濃度が狙いの界面活性剤濃度0.05質量%になるように、イオン交換水を追加し、トナー分散液を得た。

【0132】

－表面処理工程－

前記所定の界面活性剤濃度に調整されたトナー分散液を、TK式ホモミキサーで5000rpmで混合しながら、ウォーターバスで加熱温度 $T_1 = 55^{\circ}\text{C}$ で10時間加熱を行なった。その後トナー分散液を 25°C まで冷却し、濾過を行なった。更に得られた濾過ケーキに、イオン交換水300質量部を添加し、TK式ホモミキサーで混合（回転数12,000rpmにて10分間）した後濾過した。

【0133】

－乾燥－

得られた最終濾過ケーキを循環乾燥機にて 45°C で48時間乾燥し、目開き $75\mu\text{m}$ のメッシュで篩い、トナー母体粒子1を得た。

【0134】

－外添処理－

さらに、トナー母体粒子1を100質量部に対して、平均粒径100nmの疎水性シリカ3.0質量部と、平均粒径20nmの酸化チタン0.5質量部と、平均粒径15nmの疎水性シリカ微粉体を1.5質量部とをヘンシェルミキサーにて混合し、[トナー1]を得た。

【0135】

（実施例1）

[キャリア1]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。

また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア1']及び前記トナーを用いて作製した。

【0136】

<画像評価>

得られた現像剤を用いて、RICOH Pro C901（株式会社リコー製デジタルカラー複写機・プリンタ複合機）にセットし、1分間90枚の出力で、第1の画像評価を実施した。具体的には、画像面積率50%で、100万枚のランニング後の画像濃度、地肌かぶり、トナー飛散を評価した。以下に評価方法を示す。

【0137】

<<画像濃度>>

ベタ画像を株式会社リコー製6,000ペーパーに画像出力後、画像濃度をX-Rite（X-Rite社製）により測定を行った。測定は、1,000枚連続で出力し、10枚ごとに画像濃度測定を実施した。測定した100枚の中で、最も画像濃度が低い物を評価結果として採用した。測定値の評価基準は以下のとおりである。

－評価基準－

10

20

30

40

50

- ◎：1.5以上2.0未満
 ○：1.3以上1.5未満
 △：1.2以上1.3未満
 ×：1.2未満

【0138】

<<トナー飛散>>

トナー飛散は、出力後のトナー飛散を目視にて評価した。トナー飛散は、現像ローラ周辺に飛散しているトナー量で評価した。評価基準は以下のとおりである。

－評価基準－

- ◎：全くトナー飛散が見られない状態
 ○：わずかにトナー飛散が観察されるが問題とはならない状態
 △：トナー飛散がやや目立ち許容範囲ぎりぎりの状態
 ×：許容範囲外でトナー飛散が非常に目立つ状態

【0139】

<<地肌かぶり>>

地肌かぶりは、出力後に白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上のトナーをテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定を行なった。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れが良い。評価基準は以下のとおりである。

－評価基準－

- ◎：ΔIDが0.005未満
 ○：ΔIDが0.005以上0.01未満
 △：ΔIDが0.01以上0.02未満
 ×：ΔIDが0.02以上

【0140】

また、得られた現像剤を用いて、RICOH Pro C901（株式会社リコー製デジタルカラー複写機・プリンタ複合機）を用いて、第2の画像評価を実施した。具体的には、画像面積率0.5%で、100万枚のランニング後の画像濃度を、前述した<<画像濃度>>評価法と同様にして測定した。また、画像面積率0.5%で、100万枚のランニング後のキャリア付着を以下の方法により評価した。

【0141】

<<キャリア付着>>

キャリア付着（ベタ部）については、以下の方法で評価した。

- ・現像ギャップ（感光体－現像スリーブ）：0.3mm
- ・ドクターギャップ（現像スリーブ－ドクター）：0.65mm
- ・感光体線速度：440mm/sec
- ・（現像スリーブ線速度）／（感光体線速度）：1.80
- ・書込み密度：600dpi
- ・帯電電位（Vd）：－600V
- ・画像部（ベタ原稿）にあたる部分の感光後の電位：－100V
- ・現像バイアス：DC－500V

上記現像条件における、RICOH Pro C901のベタ画像（30mm×30mm）に付着したキャリアの個数を、感光体上でカウントしてベタキャリア付着の評価を行った。評価基準は以下のとおりである。

－評価基準－

- ◎：大変良好
 ○：良好
 △：使用可能
 ×：不良

【0142】

実施例 1 で使用した現像剤について、前述した各測定方法を用い、前記初期用キャリアの帯電量 A、前記補給用キャリアの帯電量 B、前記微粒子体積平均粒径 D、及び被覆層の膜厚 h を測定した。

現像剤の物性を表 1 に示す。

また、実施例 1 の現像剤を用いて行った上記各評価の結果を表 2 に示す。

【0143】

(実施例 2)

〔キャリア 2〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 10 質量%となるように、〔キャリア 2'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

10

【0144】

(実施例 3)

〔キャリア 3〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 10 質量%となるように、〔キャリア 3'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

【0145】

(実施例 4)

〔キャリア 4〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 5 質量%となるように、〔キャリア 4'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

20

【0146】

(実施例 5)

〔キャリア 5〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 40 質量%となるように、〔キャリア 5'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

30

【0147】

(実施例 6)

〔キャリア 1〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 9 質量%となるように、〔キャリア 1'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

40

【0148】

(実施例 7)

〔キャリア 1〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて 81 rpm で 5 分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が 18 質量%となるように、〔キャリア 1'〕及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表 1 に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表 2 に示す。

【0149】

(実施例 8)

〔キャリア 6〕：930 質量部、及びトナー 1：70 質量部を混合して、タービュラー

50

ミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア6']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0150】

(実施例9)

[キャリア7]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア7']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

10

【0151】

(実施例10)

[キャリア8]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア8']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0152】

(実施例11)

[キャリア9]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア9']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

20

【0153】

(比較例1)

[キャリア10]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア10']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

30

【0154】

(比較例2)

[キャリア11]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が10質量%となるように、[キャリア11']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0155】

(比較例3)

[キャリア4]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が3質量%となるように、[キャリア4']及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表1に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表2に示す。

40

【0156】

(比較例4)

[キャリア5]：930質量部、及びトナー1：70質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて81rpmで5分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用

50

の現像剤は、キャリア比率が４５質量％となるように、[キャリア５’]及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表１に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表２に示す。

【０１５７】

（比較例５）

[キャリア１]：９３０質量部、及びトナー１：７０質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて８１ｒｐｍで５分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が７質量％となるように、[キャリア１’]及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表１に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表２に示す。

【０１５８】

（比較例６）

[キャリア１]：９３０質量部、及びトナー１：７０質量部を混合して、タービュラーミキサーを用いて８１ｒｐｍで５分間攪拌し、初期用の現像剤を作製した。また、補給用の現像剤は、キャリア比率が２０質量％となるように、[キャリア１’]及び前記トナーを用いて作製した。現像剤の物性を表１に示す。また、実施例と同様にして評価した結果を表２に示す。

【０１５９】

【表１】

	初期用 キャリア 種類	補給用 キャリア 種類	微粒子			初期用 キャリアの 帯電量A ($\mu\text{C/g}$)	補給用 キャリアの 帯電量B ($\mu\text{C/g}$)	補給用 キャリアの 質量比率C	(B-A) ×C	D/h
			種類 導電性 微粒子(No.)	体積平均 粒径D(r.m)	含有比率 a(質量%)					
実施例1	1	1’	1	600	59.0	36.0	47.0	0.10	1.10	1.71
実施例2	2	2’	2	350	59.0	38.0	49.0	0.10	1.10	1.00
実施例3	3	3’	3	900	59.0	33.0	45.0	0.10	1.20	2.57
実施例4	4	4’	1	600	59.4	31.0	52.0	0.05	1.05	1.71
実施例5	5	5’	1	600	58.5	41.0	45.0	0.40	1.60	1.71
実施例6	1	1’	1	600	59.0	36.0	47.0	0.09	0.99	1.71
実施例7	1	1’	1	600	59.0	36.0	47.0	0.18	1.98	1.71
実施例8	6	6’	1	600	51.7	38.0	48.0	0.10	1.00	1.71
実施例9	7	7’	1	600	69.1	37.0	47.0	0.10	1.00	1.71
実施例10	8	8’	1	600	49.4	37.0	48.0	0.10	1.10	1.71
実施例11	9	9’	1	600	71.5	35.0	46.0	0.10	1.10	1.71
比較例1	10	10’	4	330	59.0	39.0	49.0	0.10	1.00	0.94
比較例2	11	11’	5	920	59.0	33.0	44.0	0.10	1.10	2.63
比較例3	4	4’	1	600	59.4	31.0	52.0	0.03	0.63	1.71
比較例4	5	5’	1	600	58.5	41.0	45.0	0.45	1.80	1.71
比較例5	1	1’	1	600	59.0	36.0	47.0	0.07	0.77	1.71
比較例6	1	1’	1	600	59.0	36.0	47.0	0.20	2.20	1.71

【０１６０】

【表 2】

			RICOH Pro C901 50%画像面積率 100万枚出力後			RICOH Pro C901 0.5%画像面積率 100万枚出力後	
	初期月 キャリア 種類	補給月 キャリア 種類	画像濃度	地肌かぶり	トナー飛散	画像濃度	キャリア付着
実施例1	1	1'	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	2	2'	◎	△	△	◎	◎
実施例3	3	3'	◎	◎	◎	○	△
実施例4	4	4'	◎	△	○	◎	◎
実施例5	5	5'	△	◎	◎	○	◎
実施例6	1	1'	◎	○	△	◎	◎
実施例7	1	1'	○	◎	◎	△	◎
実施例8	6	6'	◎	○	○	○	◎
実施例9	7	7'	◎	○	◎	◎	○
実施例10	8	8'	◎	△	△	○	◎
実施例11	9	9'	◎	○	◎	◎	△
比較例1	10	10'	◎	×	×	○	◎
比較例2	11	11'	◎	○	◎	○	×
比較例3	4	4'	◎	×	△	◎	◎
比較例4	5	5'	×	○	○	×	◎
比較例5	1	1'	○	△	×	◎	◎
比較例6	1	1'	△	○	◎	×	◎

10

20

【0161】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

<1> 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を有する現像剤収容部に収容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像手段と、前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する転写手段とを有する画像形成装置であって、

30

前記現像手段が、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を有する補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる補給部材を有し、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が340nm～910nmの微粒子を含み、

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量をA ($\mu\text{C/g}$) とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量をB ($\mu\text{C/g}$) とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率をCとした時、

前記補給用キャリアの質量比率Cが、0.05～0.40であり、

且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とする画像形成装置である

40

。<2> トナーが、結晶性ポリエステル樹脂を含有する前記<1>に記載の画像形成装置である。

<3> 初期用キャリア及び補給用キャリアにおける被覆層中の微粒子の含有比率aが、 $50\text{質量}\% \leq a \leq 70\text{質量}\%$ である前記<1>から<2>のいずれかに記載の画像形成装置である。

<4> 初期用キャリア及び補給用キャリアにおける微粒子の体積平均粒径D (nm) と被覆層の膜厚h (nm) との比(D/h) が、

$1.5 < (D/h) < 2.0$ である前記<1>から<3>のいずれかに記載の画像形成装置である。

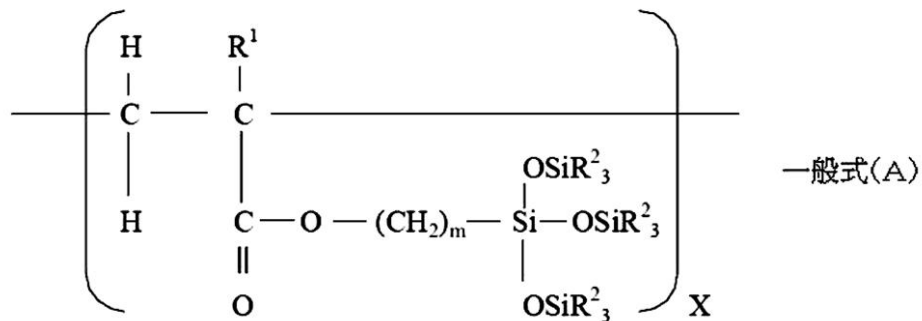
50

< 5 > 初期用キャリア及び補給用キャリアの体積平均粒径が、20 μm以上45 μm以下である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の画像形成装置である。

< 6 > 初期用キャリア及び補給用キャリアの被覆層中の微粒子が、導電性微粒子である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の画像形成装置である。

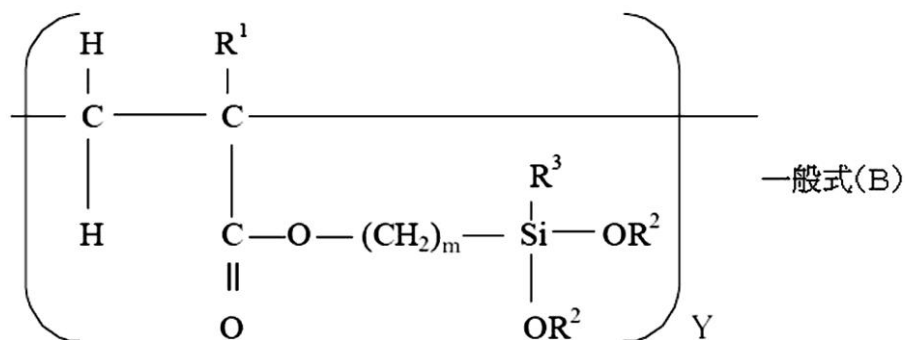
< 7 > 初期用キャリア及び補給用キャリアの被覆層中の樹脂成分が、少なくとも下記一般式(A)で表されるA部分、及び下記一般式(B)で表されるB部分を含む共重合体を加熱処理して得られた樹脂を含む前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の画像形成装置である。

【化7】



10

【化8】



20

30

(式中において、R¹、m、R²、R³、X、及びYは以下に該当するものを示す。

R¹：水素原子、及びメチル基のいずれか

m：1～8の整数

R²：炭素数1～4のアルキル基

R³：炭素数1～8のアルキル基、及び炭素数1～4のアルコキシ基のいずれか

X = 10モル%～90モル%

Y = 10モル%～90モル%)

< 8 > 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、現像剤収容部に収容されている、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像工程と、前記静電潜像担持体上に形成された前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程とを含む画像形成方法であって、

40

前記現像工程が、補給用カートリッジから、補給用のキャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を、前記現像剤収容部へ補給させる補給処理を含み、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が340 nm～910 nmの微粒子を含み、

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量をA (μC/g)とし、前記トナーに

50

対する前記補給用キャリアの帯電量を B ($\mu\text{C}/\text{g}$) とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率を C とした時、

前記補給用キャリアの質量比率 C が、 $0.05 \sim 0.40$ であり、

且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とする画像形成方法である。

< 9 > 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、初期用キャリアを少なくとも含むキャリア、及びトナーを含む現像剤を有する現像剤収容部に收容されている前記現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する現像手段とが、一体に支持されているプロセスカートリッジであって、

前記現像手段が、補給用キャリアを少なくとも含む補給用の現像剤を有する補給用カートリッジから、前記補給用の現像剤を前記現像剤収容部へ補給させる補給部材を有し、

前記初期用キャリア、及び前記補給用キャリアは、磁性を有する芯材粒子と、該芯材粒子の表面を被覆する被覆層とからなり、該被覆層は、体積平均粒径が $340\text{nm} \sim 910\text{nm}$ の微粒子を含み、

前記トナーに対する前記初期用キャリアの帯電量を A ($\mu\text{C}/\text{g}$) とし、前記トナーに対する前記補給用キャリアの帯電量を B ($\mu\text{C}/\text{g}$) とし、前記補給用の現像剤中の前記補給用キャリアの質量比率を C とした時、

前記補給用キャリアの質量比率 C が、 $0.05 \sim 0.40$ であり、

且つ、 $2.0 > (B - A) \times C > 0.95$ であることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【符号の説明】

【0162】

- 1 a 電極
- 1 b 電極
- 2 フッ素樹脂製容器
- 3 静電潜像現像用キャリア
- 10 プロセスカートリッジ
- 11 静電潜像担持体
- 12 帯電装置
- 13 現像装置
- 14 クリーニング装置
- 20 静電潜像担持体
- 32 帯電装置
- 33 露光装置
- 40 現像装置
- 50 転写装置
- 60 クリーニング装置
- 70 除電装置
- 100 画像形成装置

【先行技術文献】

【特許文献】

【0163】

【特許文献1】特開2008-262155号公報

【特許文献2】特開2011-27996号公報

【特許文献3】特許第3562285号公報

【特許文献4】特許第3777778号公報

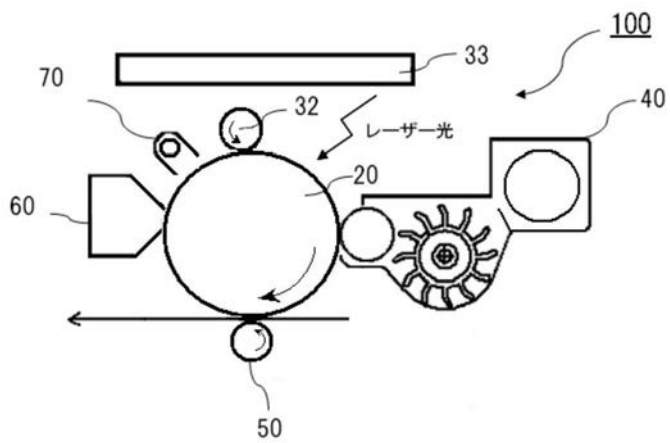
10

20

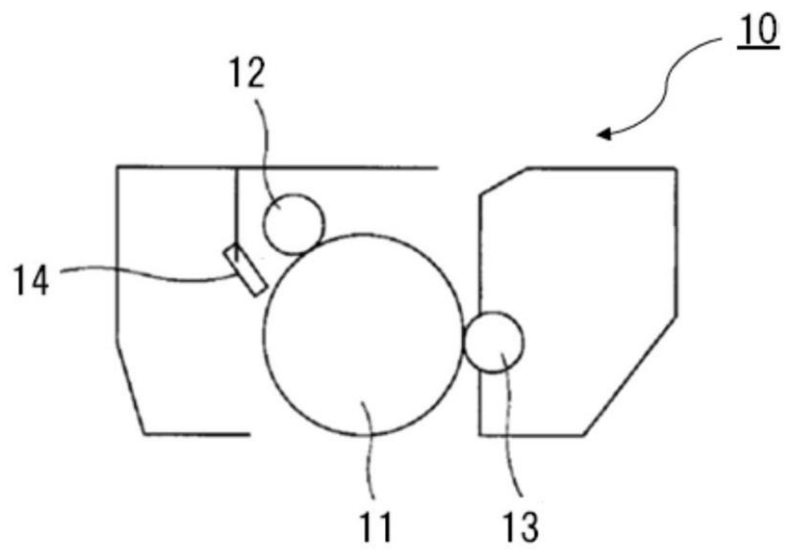
30

40

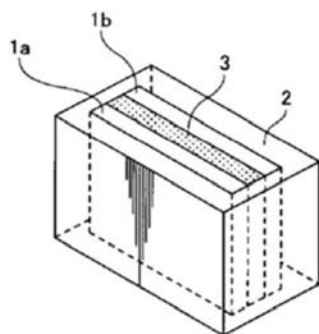
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 3 G 15/08 5 0 7 L

(72)発明者 岸田 宏之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 田野 豊明
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 増子 健一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 瀧居 真梨子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 村沢 義寛
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H077 AE06 BA09 EA03 FA00 GA03
2H500 AA01 AB05 CA04 CA06 CA16 EA02E EA03A EA03E EA39B EA42A
EA42E EA44B EA52E EA60E FA04