

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5058691号
(P5058691)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 15/02 (2006.01)

G O 3 G 15/02 1 O 1

請求項の数 7 (全 21 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-172159 (P2007-172159) | (73) 特許権者 | 000001007 |
| (22) 出願日 | 平成19年6月29日 (2007. 6. 29) | | キヤノン株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-9029 (P2009-9029A) | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (43) 公開日 | 平成21年1月15日 (2009. 1. 15) | (74) 代理人 | 100123788 |
| 審査請求日 | 平成22年6月29日 (2010. 6. 29) | | 弁理士 宮崎 昭夫 |
| | | (74) 代理人 | 100106138 |
| | | | 弁理士 石橋 政幸 |
| | | (74) 代理人 | 100127454 |
| | | | 弁理士 緒方 雅昭 |
| | | (72) 発明者 | 高畑 望 |
| | | | 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 | 井上 宏 |
| | | | 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】 電子写真用帯電部材、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体と、
バインダー樹脂と導電剤を含み、該導電剤により導電性を付与されている表面層を有する、表面粗さ R_z が $3\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下である帯電部材であって、
前記表面層は更に、該バインダー樹脂に分散している複合粒子を含み、前記表面層は表面に該複合粒子に由来する凸部を有しており、
該複合粒子は、母粒子の表面に金属酸化物を担持し、かつ、以下の (a) 及び (b) を満たすことを特徴とする帯電部材。
(a) 母粒子が紡錘状又は円柱状又は針状の絶縁性材料であり、かつ、平均長径が $0.9\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均短径が $0.3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均長径が平均短径の 1.2 倍以上、 5 倍以下。
(b) 金属酸化物が絶縁性であり、かつ、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.3\mu\text{m}$ 以下。

【請求項 2】

前記導電性支持体の面に対し、前記複合粒子の長手方向線の長軸が形成する平均配向度 () が、 30 度以下である請求項 1 に記載の帯電部材。

【請求項 3】

前記導電性支持体に、少なくともバインダー樹脂に複合粒子を分散させてなる表面層を積層した帯電部材であり、前記表面層は、前記複合粒子を添加した塗料を塗工することに

より形成された塗膜である請求項 1 又は 2 に記載の帯電部材。

【請求項 4】

前記母粒子が炭酸カルシウムであり、前記金属酸化物が少なくともシリカ、酸化チタンのいずれか一つである請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の帯電部材。

【請求項 5】

少なくとも請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の帯電部材と、被帯電部材、トナーを収納するトナー収納部が一体化されてなり、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 6】

少なくとも請求項 5 に記載のプロセスカートリッジと、露光手段、転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

10

【請求項 7】

前記帯電部材に直流電圧のみを印加し、被帯電部材を帯電する請求項 6 に記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、帯電部材、並びに、帯電部材を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

20

【0002】

電子写真方式を採用した画像形成装置、いわゆる電子写真装置は、電子写真感光体、感光体を帯電するための帯電手段、帯電された感光体表面に露光により静電潜像を形成する露光手段を有する。更に、電子写真装置は、感光体表面に形成された静電潜像に現像剤（トナー）を供給する現像手段及び現像剤を記録材（紙）上に転写する転写手段、転写された現像剤を記録材に定着して記録材に画像を形成する定着手段が設けられたものが一般的である。

【0003】

このような電子写真装置における帯電手段としては、電子写真感光体の表面に接触又は近接配置された帯電部材に、直流電圧のみの電圧又は直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印加することによって感光体の表面を帯電する方式のものが多く採用されている。

30

【0004】

電子写真装置の小型化や省エネルギーの面から、帯電部材への印加電圧は直流電圧のみ（直流帯電方式）であることが好ましい。

【0005】

また、被帯電体である感光体の帯電の安定性、オゾン発生の低減、あるいは、低コスト化という観点から、接触式の帯電手段が多用されている。

【0006】

前記接触式帯電手段の場合、電子写真装置使用時には、電子写真感光体（被帯電体）と帯電部材とは常に接触しているため、転写手段後の感光体上残留物が帯電部材表面層に付着し、経時に伴い付着物が帯電部材表面層に蓄積される。感光体上残留物とは、現像剤（トナー）、トナーに用いられる外添剤、紙粉等が挙げられる。これらの付着物がついた帯電部材を用いた電子写真装置によりハーフトーン画像等の画像形成を行うと、白ポチや黒ポチ、あるいはスジ状の汚れ起因の不良画像が発生することがある。特に、直流帯電方式の場合では、このような汚れ起因の画像が目立ちやすいことがある。

40

【0007】

また、直流帯電方式を用いた電子写真装置を使用した場合、特に、低温低湿環境（例；温度 15℃、湿度 10% の環境）において、横黒スジや横白スジと呼ばれる不良画像が発生することがある。これは、放電現象の起こりにくい低温低湿環境で汚れなどの原因で放電効率が低下するためである。

50

【 0 0 0 8 】

これまで、上記汚れ起因の不良画像及び放電不良に起因する不良画像を解決するための手段として、帯電部材表面層の表面粗さを調整する等の提案がなされている（特許文献1）。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、近年、電子写真装置に対して、より一層の高速化、高画質化及び高耐久化の要請が高まっており、上記した不良画像の発生をより一層生じにくくするための対策が必要になっている。

【特許文献1】特開2004-309910号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、長期間の繰り返し使用によっても、汚れ起因の不良画像や放電不良に起因する不良画像の発生を抑制し、良好な画像を出力することができる帯電部材を提供することにある。また、これを用いたプロセスカートリッジ、電子写真画像形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

前述のとおり、本発明は帯電部材に付着する汚れ等によって生じる、汚れ起因の画像や放電不良起因の画像に対する発明である。本発明者は、帯電部材表面層に大小織り交ぜた凸形状を構成することにより、安定放電を行う部位と汚れの付着する部位の2つの機能を分離した形状配置を施し、さらに、複合粒子の形状や表面粗さについて適正化を行った。

【 0 0 1 2 】

本発明における帯電部材は、導電性支持体、及びバインダー樹脂と導電剤を含み、前記導電剤により導電性を付与されている表面層を有する帯電部材であって、前記表面層は更に、前記バインダー樹脂に分散している複合粒子を含み、前記複合粒子は母粒子の表面に金属酸化物が担持されていることを特徴とし、前記表面層は表面に前記複合粒子の含有に由来する凸部を有し、かつ前記帯電部材の表面粗さ R_{zj} は $3\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記複合粒子は、以下の(a)、(b)を同時に満たすことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

(a) 母粒子が紡錘状又は円柱状又は針状の絶縁性材料であり、かつ、平均長径が $0.9\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均短径が $0.3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均長径が平均短径の1.2倍以上、5倍以下。

【 0 0 1 4 】

(b) 金属酸化物が絶縁性であり、かつ、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.3\mu\text{m}$ 以下。

【 0 0 1 5 】

本発明におけるプロセスカートリッジは、前記帯電部材と、被帯電部材、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以上、 $7\mu\text{m}$ 以下のトナーを収納するトナー収納部が一体化されてなり、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明における電子写真画像形成装置は、前記プロセスカートリッジと、露光手段、転写手段を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明に係る複合粒子の採用により、帯電部材としての放電効率を高めることができる。

【 0 0 1 8 】

また、トナー、トナー外添剤等の汚れは複合粒子間由来の凸形状と凸形状の間に付着す

10

20

30

40

50

る。これにより、繰り返しの画像出力に伴って、帯電部材表面層に汚れなどが付着した場合においても、当該汚れに起因する放電ムラの発生を抑制できる。その結果として、高品位な電子写真画像を安定して提供し得る。

【0019】

表面層に用いる複合粒子は、導電性支持体の面に対して前記複合粒子の長手方向線の長軸が形成する平均配向度()が30度以下であると、特に低温低湿環境において汚れ起因、放電不良起因の画像が発生しにくくなる。即ち、前記平均配向度が上記数値範囲内であると、放電がより安定になり、優れた帯電特性をより発揮し得る。これにより、低温低湿環境においても、不良画像の発生を極めて有効に抑制することができる。

【0020】

複合粒子の材料種類により画像特性は変化する。炭酸カルシウムとシリカ、又は絶縁性の酸化チタンの組み合わせを用いると、画像出力初期における放電不良起因の画像が発生しにくくなる。前記組み合わせであれば帯電電位が高くなるため、放電不良起因の不良画像の発生をより有効に抑えることができるものと考えられる。

【0021】

使用するトナーは、例えば、平均粒径4 μm以上、7 μm以下のトナーであると、トナー汚れが付着しにくい。

【0022】

更に本発明の帯電部材の表面層は、本発明の複合粒子が含有されると放電能が向上する。長期間の繰り返し使用によっても、初期状態の放電特性を維持することができるため安定な画像が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0024】

本発明の帯電部材の構成として、図1に本発明の帯電部材である帯電ローラーの断面の一例を示す概略図を示す。図中の帯電ローラーは、導電性弾性体層bを導電性支持体(芯金)aの外周に有し、前記導電性弾性体層bの外側に、表面層cを有している。

【0025】

その他の構成として、ローラー形状の導電性支持体a上に形成された被覆層として、図2に示すように、表面層cの1層を有するものが挙げられる。その他に、図3に示すように、導電性弾性体層b、抵抗層d、表面層cの3層を有するもの、図4に示すように、導電性弾性体層b、抵抗層d、第2の抵抗層e、表面層cの4層を有するものなどを挙げることができる。

【0026】

また、平板形状の導電性支持体a1上に形成された構成として、図5に示すように、表面層c1の1層を有するもの、図6に示すように、導電性弾性体層b1、表面層c1の2層を有するものがある。また、ベルト形状の導電性支持体a2上に形成された被覆層として、図7に示すように、表面層c2の1層を有するもの、図8に示すように、導電性弾性体層b2、表面層c2の2層を有するものなどを例示することができる。

【0027】

前記導電性支持体は、導電性を有し、感光体表面を所定の静電量に帯電できるように、その上に積層して設けられる被覆層、表面層を密着支持する機能を有するものであればいずれであってもよい。材質としては、例えば、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、ニッケル等の金属やその合金を挙げることができる。また、これらの表面に耐傷性付与を目的として、導電性を損なわない範囲で、メッキ処理等を施してもよい。導電性支持体の形状は、帯電部材の形状を定めるものであって、例えば、円筒、円柱、平板状、ブレード状、ベルト状、シート形状、フィルム形状等などを挙げることができる。

【0028】

前記導電性弾性体層は、主に帯電部材と感光体との十分なニップを確保するために、ゴ

10

20

30

40

50

ム、熱可塑性エラストマー等のエラストマーが用いられる。その中でも、帯電部材と感光体との十分なニップを確保する観点、また、抵抗が均一であるという観点から、極性ゴムを用いることが好ましい。極性ゴムとしては、NBR、エピクロルヒドリンゴムを挙げることができる。これは、導電性弾性体層の抵抗制御及び硬度制御をより行い易いためである。

【0029】

前記導電性弾性体層の体積抵抗率は、 $23 / 50\%RH$ 環境下で $10^2 \sim 10^{10} \cdot cm$ であることが好ましい。また、前記導電性弾性体層の体積抵抗率は、上記の導電性弾性体材料中にカーボンブラック、導電性金属酸化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等の導電剤を適宜添加し、調整することができる。極性ゴムを使用する場合、特に、アンモニウム塩を用いることが好ましい。

10

【0030】

前記導電性弾性体層は、前記で例示した導電性粒子及び導電性微粒子、絶縁性粒子を含有させても良い。なお、本発明において、導電性は、 $1.0 \times 10^{10} \cdot cm$ 未満の体積抵抗率、絶縁性は、 $1.0 \times 10^{10} \cdot cm$ 以上の体積抵抗率を示す。

【0031】

前記導電性弾性体層は、硬度等を調整するため、軟化油、可塑剤等の添加剤や老化防止剤や潤滑剤等を同時に添加してもよい。

【0032】

前記導電性弾性体層に添加剤を用いる場合、添加剤のブリードアウト防止を強化する観点から、導電性弾性体層と表面層との間に、1層又は2層以上の抵抗層を設けてもよい。抵抗層の体積抵抗率は、 $10^2 \cdot cm$ 以上、 $10^{16} \cdot cm$ 以下であることが好ましい。

20

【0033】

前記導電性弾性体層表面は、表面処理を施してもよい。表面処理としては、例えば、UVや電子線を用いた表面加工処理や、化合物等を表面に付着及び/又は含浸させる表面改質処理等を挙げることができる。

【0034】

前記導電性弾性体層の形成は、例えば、予め所定の膜厚に形成されたシート形状又はチューブ形状の層を接着又は被覆することによって行ってもよい。

30

【0035】

前記表面層は、表面凸形状形成、抵抗調整、上記導電性弾性体層からの染み出し物質が感光体表面に付着するのを防ぐために設けられ、バインダー樹脂、導電剤、複合粒子などの材料から構成される。

【0036】

前記複合粒子は、母粒子の表面に金属酸化物を担持している。

【0037】

母粒子は、円柱状、紡錘状又は針状の絶縁性材料である。また、母粒子の平均長径は、 $0.9 \mu m$ 以上、 $15 \mu m$ 以下、かつ、平均短径は、 $0.3 \mu m$ 以上、 $5 \mu m$ 以下である。更に、前記平均長径は、前記平均短径の1.2倍以上、5倍以下である。より好ましくは、母粒子の平均長径が $5 \mu m$ 以上、 $9 \mu m$ 以下、かつ、平均短径が $2 \mu m$ 以上、 $3.5 \mu m$ 以下、かつ、平均長径が平均短径の2倍以上、3倍以下である。

40

【0038】

一方、金属酸化物は、絶縁性であり、かつ、その平均粒径が $0.01 \mu m$ 以上、 $0.3 \mu m$ 以下である。より好ましくは、金属酸化物の平均粒径が $0.03 \mu m$ 以上、 $0.1 \mu m$ 以下が好ましい。

【0039】

母粒子の平均長径、平均短径が前記した数値範囲内の場合、複合粒子由来の凸形状への汚れ付着が生じ難い。また、複合粒子由来の凸間への汚れの蓄積も生じにくく、当該汚れに起因する放電不良の発生を有効に抑制できる。

50

【 0 0 4 0 】

金属酸化物の平均粒径が前記した数値範囲内の場合、帯電部材表面の凸形状が小さすぎることに伴う放電の誘発を抑制でき、安定的に放電を行うことができる。その結果、スジ状の画像の発生を抑制し得る。また、帯電部材表面の凸形状が大きすぎることによる、ポチ状の画像の発生を抑制し得る。

【 0 0 4 1 】

前記円柱状、紡錘状、針状とは、一般的に幾何学で定義される形状を指すが、形状が一部歪んでいるもの、例えば円柱状の中央がくびれているもの、円柱状の中央が膨らんでいるもの、円柱状の柱が一部曲がっているものを含む。図 9 に本発明で用いられる複合粒子の形状の例を示す。

10

【 0 0 4 2 】

前記複合粒子の母粒子の材料としては、例えば、以下の材料が挙げられる。炭酸カルシウム、ゼオライト、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル等のメタクリル酸エステル、スチレン、p - メチルスチレン、i - メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタアクリレート等の重合体。好ましくは炭酸カルシウムである。

また、前記複合粒子の金属酸化物としては、例えば、以下の材料が挙げられる。シリカ、絶縁性の酸化チタン、酸化銅、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化鉄、絶縁性の酸化スズ等。好ましくはシリカ、絶縁性の酸化チタンである。母粒子と金属酸化物との組み合わせとして、炭酸カルシウムとシリカ又は絶縁性の酸化チタンとを組み合わせ形成した複合粒子材料は、帯電電位が高くなる。そのため、安定した帯電特性を発揮し、放電不良画像が発生しにくくなる。

20

【 0 0 4 3 】

前記帯電部材の表面層は、複合粒子の含有に由来する凸部を有する。また、帯電部材は、表面粗さ $R_{z,j}$ が $3\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下である。表面粗さ $R_{z,j}$ が $4\mu\text{m}$ 以上、 $9\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

【 0 0 4 4 】

表面粗さ $R_{z,j}$ が上記の数値範囲内にある場合、複合粒子由来の凸形状への汚れ付着（帯電部材全面の汚れ付着となる）が生じ難い。また、帯電部材表面の凸形状が小さすぎることに伴う放電の誘発を抑制でき、安定的に放電を行うことができる。その結果として、スジ状の画像の発生を有効に抑制し得る。また、複合粒子由来の凸間への汚れの過剰蓄積を抑制できるため、安定した放電を行い得る。更に、画像出力を繰り返すことにより、汚れ起因、放電不良起因の画像が発生し難い。また、表面の凸形状が大きすぎることに伴うポチ状の画像の発生を抑制できる。

30

【 0 0 4 5 】

前記表面層に用いる複合粒子は、導電性支持体の長手方向線に対する、前記複合粒子の長軸の平均配向度（ θ ）が、 30° 以下であることが望ましい（図 10）。前記平均配向度が範囲外であると、複合粒子が縦向き（複合粒子が導電性支持体と大きな凸を作製する向き）に配置していることとなる。したがって前記 $R_{z,j}$ が $20\mu\text{m}$ をこえる場合と同様に放電されにくくなるため、低温低湿環境において汚れ起因、放電不良起因の画像が発生しやすくなる。

40

【 0 0 4 6 】

本発明で用いる複合粒子を得る方法としては、以下に述べる方法が好ましいが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

前記複合粒子を調製する方法として、母粒子をカップリング処理し、金属酸化物と反応させ、金属酸化物を付着させることにより調製する方法が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

50

カップリング処理としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤である。シランカップリング剤の具体例は、以下のものを含む。

ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2 - (3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、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トリメトキシシラン、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メトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - プチリデン)プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、ヘプタデカフロロデシルトリクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (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、ビニルトリアセトキシシラン、メチルハイドロジェンポリシロキサン等。

【0049】

前記複合粒子を表面層材料に分散する方法としては、表面層材料と複合粒子とを、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、ダイノミル及びパールミル等により混合する。ただし、複合粒子の母粒子と金属酸化物が分離しない程度の分散強度にする必要がある。

【0050】

前記帯電部材の表面層は、放電により感光体を帯電させる帯電部材の機能を発揮するため、帯電部材の体積抵抗率を制御するという観点から、表面層全体として所定の体積抵抗率を有することが好ましい。具体的には、表面層全体として、温度23 / 湿度50% RH環境下で $10^2 \cdot \text{cm}$ 以上、 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を有すると、感光体の帯電をより均一に行うことができる。体積抵抗率を制御するために用いられる導電剤としては、金属酸化物系導電性微粒子、金属系導電性微粒子、カーボンブラック、カーボン系導電性微粒子、導電性複合微粒子等を挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0051】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。金属酸化物系及び金属系導電性微粒子としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、銅、アルミニウム及びニッケル等の粒子が挙げられる。カーボン系導電性微粒子としては、カーボンナノチューブ、導電性炭素粒子、複合導電性微粒子としてはカーボン被覆シリカ、カーボン被覆酸化チタン、カーボン被覆水酸化アルミニウム、カーボン被覆アルミナ等の粒子が挙げられる。かかる微粒子の平均1次粒径は10 nm以上、100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは、10 nm以上、80 nm以下である。上記範囲内であれば、体積抵抗率を容易に制御し得る。

【0052】

前記表面層材料に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂が用いられる。中でも、ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等を用いることが好ましい。

【0053】

前記表面層の形成は予め所定の膜厚に形成されたシート形状又はチューブ形状の層を接着又は被覆することによって行ってもよいし、静電スプレー塗布やディッピング塗布等の塗布法によって行ってもよい。また、先ず押出成形によって層形成した後、研磨等によって層の形状を整える方法であってもよく、型内で所定の形状に材料を硬化、成形する方法であってもよい。好ましくは塗布法によって塗料を塗工し、塗膜を形成することである。

10

【0054】

前記表面層の厚さは、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。

【0055】

前記物性の測定方法を述べる。

【0056】

粒子及び部材の体積抵抗率は、温度 23°C /湿度 $50\% \text{RH}$ 環境下で、三菱化学(株)製の抵抗測定装置「ハイレスタUP MCP-HT450型」及び「ロレスタGPMCP-T610型」を用い、測定対象試料に電圧 10V を印加したときの測定値とする。粒子は、 10.1MPa ($102\text{kgf}/\text{cm}^2$)の圧力をかけて圧縮したものを測定対象試料とする。帯電部材表面層は、塗布液をアルミニウムシート上にコーティングし、これを測定対象試料とする。弾性層材料は 2mm 厚の膜を成形し、これを測定対象試料とする。

20

【0057】

母粒子の平均長径、平均短径は、表面層の断面写真から算出した。ある任意の点を $500\mu\text{m}$ にわたって、 20nm ずつ集束イオンビーム「FIB-2000C」(商品名、日立製作所)にて切り出し、その断面画像を撮影する。そして同じ複合粒子を撮影した画像を、 20nm 間隔で組み合わせ、立体的な粒子形状を算出する。なお、最も長い粒子径を長径とし、長径の中心点を通る最も短い粒子径を短径とした。この作業を、表面層の任意の 100 点で行い、平均値を算出して母粒子の平均長径、平均短径とした。

【0058】

金属酸化物の平均粒径、複合粒子の平均配向度も同様の手法にて算出した。

30

【0059】

Rzjis(十点平均表面粗さ)は、JISB0601:1994表面粗さの規格に基づき測定した測定値である。前記測定は、(株)小坂研究所製の表面粗さ測定器(商品名:S E-3500)を用いて行うことができる。十点平均表面粗さは、具体的には、帯電部材の無作為の6点における10点平均表面粗さを前記測定器により測定し、その6点の平均値より算出する。

【0060】

表面層の膜厚は、作製した帯電部材をカッターナイフなどで切断し、層の断面を光学顕微鏡又は電子顕微鏡により観察し、その厚さを実測することにより求めることができる。

40

【0061】

本発明の電子写真装置は、電子写真感光体と、前記帯電部材と、露光装置と、現像装置と、転写装置とを有するものであれば、特に制限されるものではなく、一例として、図11の概略構成図に示す電子写真装置を挙げることができる。

【0062】

図11に示す電子写真装置には、被帯電部材である直径 24mm などの円筒状の感光体151が設けられ、この感光体151は、矢印方向に、 $250\text{mm}/\text{s}$ などのプロセススピードで回転駆動する。感光体151に、例えば、一端で 4.9N (0.5kg 重)、両端で合計 9.8N (1kg 重)のバネによる押圧力で、接触、当接される接触帯電用帯電部材である帯電ローラー153が設けられ、帯電ローラーは感光体151の回転に対して

50

順方向に回転する。帯電ローラーには直流電圧のみを印加する電源 S 1 が接続され、帯電ローラー 153 に、電源 S 1 から、例えば、- 1000 V の直流電圧が印加されることで、感光体 151 の表面が - 400 V 程度に帯電処理（接触帯電）されるようになっている。

【0063】

前記帯電ローラーにより感光体を帯電する方法としては、接触式帯電法が好ましい。接触式帯電法は、電圧を印加した接触帯電用帯電部材を感光体に当接させて感光体を帯電させる方法である。前記帯電方法は、非接触式である従来のコロナ帯電法よりもオゾン発生量が大幅に少なく、感光体の帯電の安定性が高く、低コストであるという観点から優れており、実用化もされている。

10

【0064】

前記接触式帯電法の場合、帯電部材表面に存在する本発明の複合粒子の含有に由来する凸部が、感光体とのニップ部にて空隙を生じさせることが好ましい。ニップ部上流側の空隙で発生したスジ状の帯電不良が、ニップ部の空隙内で生じる放電により均されるためである。

【0065】

前記帯電ローラーに電源 S 1 から印加される電圧には、直流電圧を用いることが好ましい。印加電圧に直流電圧を用いることで、電源のコストを低く抑えられる利点がある。また、交流電圧を印加した際に発生する帯電音が発生しない利点がある。印加する直流電圧の絶対値は、空気の放電開始電圧と被帯電体表面（感光体表面）の一次帯電電位との和とすることが好ましい。通常空気の放電開始電圧は500～700 V程度、感光体表面の一次帯電電位は300～800 V程度なので、具体的な直流電圧としては800～1500 Vとすることが好ましい。

20

【0066】

電子写真装置には、レーザービームスキャナーなどの露光装置 154 が設けられている。帯電ローラー 153 により - 400 V（暗部電位）に帯電された感光体 151 の表面に、レーザービームスキャナー 154 により目的の画像情報に対応した露光（画像露光）光 154 L が照射される。これにより感光体の表面の電位 - 400 V が選択的に - 150 V（明部電位）に減衰して、感光体 151 の表面に静電潜像が形成される。

【0067】

感光体 151 の周囲には、更に、現像装置 155 が設けられる。現像装置 155 には、トナー収納部の開口部に配設されてトナーを担持搬送する現像部材 155 a、收容されているトナーを攪拌する攪拌部材 155 b、現像部材 155 a のトナー担持量（トナー層厚）を調整するトナー規制部材 155 c が設けられる。現像装置 155 において、感光体 151 の表面に形成された静電潜像の明部電位部に、- 350 V（現像バイアス）に帯電しているトナー（ネガトナー）を選択的に付着させて、静電潜像がトナー像として可視化される。この電子写真装置において、現像部材 155 a は、感光体と接触しているか、又は、担持するトナーを介して感光体と接触した状態となっている、接触現像方式が採用されている。

30

【0068】

前記トナーは、平均粒径が 4 μm 以上、7 μm 以下であることが好ましい。4 μm 未満の粒径であると、複合粒子由来の凸形状への汚れ付着（帯電部材全面の汚れ付着となる）が起こり、安定放電が行えなくなり、画像出力を繰り返すことにより、汚れ画像が発生しやすい傾向がある。7 μm より大きいと、トナーの外添剤が優先してカートリッジの帯電部材設置位置に入り込み帯電部材に付着するため、汚れ起因、放電不良起因の画像が発生しやすくなる。

40

【0069】

更に、転写部材 156 が設けられる。転写部材 156 は、導電性支持体上に中抵抗に調整された弾性樹脂層を被覆してなる転写部材であって、感光体 151 に所定の押圧力で転写ニップ部を有して接触するように配置されている。転写部材は感光体 151 の回転と順

50

方向に感光体 1 5 1 の回転周速度とほぼ同じ周速度で回転するようになっている。また、転写部材には、電源 S 2 からトナーの帯電極性とは逆極性の転写電圧が印加されるようになっている。この転写ニップ部に、給紙機構部（図示せず）から所定のタイミングで供給される転写材 P（紙、フィルム等）の裏面に、トナーの帯電極性とは逆極性の転写電圧が印加された転写ローラー 1 5 6 が押圧される。これにより、トナー像が感光体 1 5 1 表面から転写材 P の表面に静電転写される。

【 0 0 7 0 】

更に、定着装置（図示せず）が設けられ、転写材 P 上に転写されたトナー像が、加熱などにより転写材 P 上に定着され、トナー像が定着された転写材 P が画像形成物として出力される。両面画像形成モードや多重画像形成モードの場合は、この画像形成物が再循環搬送機構（図示せず）に導入され、転写ニップ部へ再導入されるようになっている。

10

【 0 0 7 1 】

また、クリーニングブレードなどを備えたクリーニング装置（図示せず）が設けられ、感光体 1 5 1 の表面の転写残りのトナーが、クリーニング装置によって回収された後、感光体 1 5 1 は再び画像形成状態となり、前記操作が反復されるようになっている。

【 0 0 7 2 】

本発明のプロセスカートリッジは、前記感光体と、帯電部材とが一体化されてなり、電子写真装置本体に着脱自在であるものであれば、特に制限されるものではない。一例として、前記図 1 1 に示す電子写真装置の、感光体 1 5 1、帯電部材 1 5 3、現像装置 1 5 5、転写部材 1 5 6 等の構成のうち、複数のものを容器に収納して一体とする。これを電子写真装置本体のルール等の案内手段を用いて、電子写真装置本体に着脱自在としたプロセスカートリッジが挙げられる。このプロセスカートリッジは、複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成したものである。

20

【 0 0 7 3 】

前記感光体 1 5 1 としては、例えば、円筒状の導電性支持体と、前記支持体上に形成された無機感光材料及び / 又は有機感光材料を含有する感光層を有し、感光体の表面を所定の極性、電位に帯電させるための電荷注入層を更に有するものとすることができる。

【 0 0 7 4 】

前記感光体 1 5 1 の具体的構成としては、図 1 2 に示されるように、導電性支持体 1 a と、この導電性支持体 1 a 上に形成される感光層 1 b とを有する。感光層 1 b には、図示するように電荷発生層 1 1 b と電荷輸送層 1 2 b とを積層した構成を好ましくは用いることができる。

30

【 0 0 7 5 】

また前記感光体は、前記以外の層を有していても良く、図 1 3 に示されるように導電性支持体 1 a と、この導電性支持体 1 a 上に形成される下引き層 1 c と、この下引き層 1 c 上に形成される感光層 1 b とを有する構成を用いることができる。

【 0 0 7 6 】

前記現像装置 1 5 5 としては、例えば、ジャンピング現像方式、接触現像方式、及び磁気ブラシ方式等を採用することができる。

【実施例】

40

【 0 0 7 7 】

〔製造例〕

以下、本発明について具体例により詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【 0 0 7 8 】

以下に示す製造例において、帯電部材は導電性支持体、導電性弾性層、表面層の構成からなるローラー形状である。

【 0 0 7 9 】

（ 1 ）導電性弾性ローラー

（ア）導電性弾性ローラー No . 1 の作製（製造例 1 ）；

50

エピクロルヒドリンゴム（商品名：「エピクロマーＣＧ１０５」、ダイソー（株）製）
 １００質量部に対し、以下の化合物を添加し、オープンロールで３０分間混練した。

【００８０】

ＭＴカーボン（充填剤、商品名：「Ｎ９９１」、Ｔｈｅｒｍａｘ社製） ３５質量部
 酸化亜鉛 ５質量部
 ステアリン酸 １質量部

前記混練物に、さらに以下の化合物を添加してオープンロールで１５分間混練し、混練物Ⅰを得た。

【００８１】

ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド（加硫促進剤、商品名：「ノクセラーＤＭ－
 Ｐ」、大内新興化学（株）製） １質量部

テトラメチルチウラムモノスルフィド（加硫促進剤、商品名：「ノクセラーＴＳ」、
 大内新興化学（株）製） ０．５質量部

イオウ（加硫剤） １．２質量部

次に、前記混練物Ⅰを、ゴム押し出し機で、外径９．５ｍｍ、内径５．４ｍｍの円筒形
 に押し出し、２５０ｍｍの長さで裁断し、加硫缶で１６０℃の水蒸気で３０分間１次加硫
 することにより、導電性弾性層用１次加硫チューブを得た。

【００８２】

一方、直径６ｍｍ、長さ２５６ｍｍの円柱形の鋼製の支持体（表面をニッケルメッキ加
 工したもの）に、金属及びゴムを含む熱硬化性接着剤（商品名：「メタロックＵ－２０」、
 （株）東洋化学研究所製）を塗布した。塗布は、支持体の円柱面軸方向中央を挟んで両
 側１１５．５ｍｍまでの領域（あわせて軸方向幅２３１ｍｍの領域）に行った。これを３
 ０分間８０℃で乾燥させた後、さらに１時間１２０℃で乾燥させた。

【００８３】

この円柱面に熱硬化性接着剤を塗布し乾燥させた支持体を、導電性弾性層用１次加硫チ
 ューブの中に挿入し、その後、導電性弾性層用１次加硫チューブを１時間１６０℃で加熱
 した。この加熱によって、導電性弾性層用１次加硫チューブが２次加硫され、また、熱硬
 化性接着剤が硬化した。このようにして、表面研磨前の導電性弾性層Ｎｏ．１（導電性弾
 性ローラーＮｏ．１）を得た。

【００８４】

次に、表面研磨前の導電性弾性ローラーの導電性弾性層部分（ゴム部分）の両端を切断
 し、導電性弾性層部分の軸方向幅を２３１ｍｍとした。その後、導電性弾性層部分の表面
 を回転砥石で研磨することによって、導電性弾性ローラーＮｏ．１（表面研磨後の導電性
 弾性ローラー）を得た。前記導電性弾性ローラーは端部直径８．２ｍｍ、中央部直径８．
 ５ｍｍのクラウン形状で、表面のＲｚ値が２．５μｍであり、硬度は７４度（アスカ
 ーＣ）であった。

【００８５】

（イ）導電性弾性ローラーＮｏ．２～２３、Ｃ１～Ｃ１１の作製（製造例２～２３、Ｃ
 １～Ｃ１１）；

製造例１と同様にして導電性弾性ローラーＮｏ．２～２３、Ｃ１～Ｃ１１を作製した。

【００８６】

（２）母粒子

（ア）母粒子Ｎｏ．１の調製（製造例１）；

２０℃の空気雰囲気中にて直径５０ｃｍのステンレス製タンクに、蒸留水２０Ｌ及び工
 業用生石灰（サイズ０～１（ｍｍ）、葉仙石灰（株）製）１Ｋｇを添加した。その後、簡
 易型攪拌機（「Ｋ－２ＲＮ」、アズワン（株）製）にて５．０ｒｐｍで攪拌し、水酸化カ
 ルシウムスラリーを作製した。これに、水酸化カルシウムに対して炭酸水素カルシウムの
 添加量が０．０００５ｍｏｌ％となるように炭酸水素カルシウム水溶液（２０℃、ｐＨ６
 ．２、約１６０ｍｇ／Ｌのカルシウムイオンを溶解している）を６０分で滴下した。以上
 より、炭酸カルシウム結晶核含有水酸化カルシウムスラリーを得た。これを６０℃に加熱

10

20

30

40

50

し、100ml/minで炭酸ガスを吹き込み、反応を完結させ、母粒子No. 1を得た。前述したTEMによる粒径測定の結果、長径7.120 μ m、短径2.512 μ mであった。表1に粒径等を示す。

【0087】

(イ)母粒子No. 2~17、20~23、C1~C10の調製(製造例2~17、20~23、C1~C10)；

炭酸水素カルシウムの添加量、攪拌速度を表1のとおりにした以外は、母粒子の製造例1と同様に母粒子No. 2~17、20~23、C1~C10を製造した。表1に粒径等を示す。

【0088】

【表1】

| | 母粒子No. | 形状 | 母粒子平均 長径(μ m) | 母粒子平均 短径(μ m) | 長径/短径 | 炭酸水素カルシウム 添加量(mol%) | 攪拌速度 (rpm) |
|--------|--------|-----|-----------------------|-----------------------|-------|------------------------|---------------|
| 製造例1 | 1 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例2 | 2 | 紡錘状 | 0.922 | 0.311 | 2.96 | 0.0125 | 5.0 |
| 製造例3 | 3 | 紡錘状 | 14.812 | 4.813 | 3.08 | 0.0002 | 5.0 |
| 製造例4 | 4 | 紡錘状 | 6.211 | 4.589 | 1.35 | 0.0006 | 5.0 |
| 製造例5 | 5 | 針状 | 1.895 | 0.389 | 4.87 | 0.0075 | 7.5 |
| 製造例6 | 6 | 針状 | 14.600 | 3.120 | 4.68 | 0.0002 | 7.5 |
| 製造例7 | 7 | 紡錘状 | 1.264 | 0.922 | 1.37 | 0.0100 | 5.0 |
| 製造例8 | 8 | 円柱状 | 4.980 | 1.684 | 2.96 | 0.0007 | 5.0 |
| 製造例9 | 9 | 紡錘状 | 12.045 | 3.562 | 3.38 | 0.0003 | 5.0 |
| 製造例10 | 10 | 針状 | 9.612 | 2.103 | 4.57 | 0.0004 | 7.5 |
| 製造例11 | 11 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例12 | 12 | 紡錘状 | 12.045 | 3.562 | 3.38 | 0.0003 | 5.0 |
| 製造例13 | 13 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例14 | 14 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例15 | 15 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例16 | 16 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例17 | 17 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例20 | 20 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例21 | 21 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例22 | 22 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例23 | 23 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例C1 | C1 | 紡錘状 | 0.812 | 0.212 | 3.83 | 0.0150 | 5.0 |
| 製造例C2 | C2 | 紡錘状 | 3.685 | 3.112 | 1.18 | 0.0003 | 2.5 |
| 製造例C3 | C3 | 紡錘状 | 15.540 | 6.212 | 2.50 | 0.0002 | 6.0 |
| 製造例C4 | C4 | 紡錘状 | 15.564 | 2.812 | 5.53 | 0.0002 | 7.5 |
| 製造例C5 | C5 | 紡錘状 | 10.021 | 1.562 | 6.42 | 0.0125 | 7.5 |
| 製造例C6 | C6 | 紡錘状 | 0.659 | 0.216 | 3.05 | 0.0200 | 5.0 |
| 製造例C7 | C7 | 紡錘状 | 18.261 | 6.254 | 2.92 | 0.0001 | 5.0 |
| 製造例C8 | C8 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例C9 | C9 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |
| 製造例C10 | C10 | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 0.0005 | 5.0 |

【0089】

(ウ)母粒子No. 18の調製(製造例18)；

架橋ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂を金型にて成型し、紡錘形状とした。

【0090】

(エ)母粒子No. 19の調製(製造例19)；

ゼオライト(商品名：「ゼオラム柱状品CGS1.5mm」、東ソー(株)製)を金型にて成型し、紡錘形状とした。

【0091】

(オ)母粒子No. C11の調製(製造例C11)；

架橋ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂(商品名：「MBX-5」、積水化学工業(株)製)を用意した。

【0092】

上記した母粒子No. 18、19、C11の本発明に係る諸物性を下記表2に示す。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 2】

| | 母粒子No. | 形状 | 母粒子平均 長径(μm) | 母粒子平均 短径(μm) | 長径／短径 |
|--------|--------|-----|-----------------|-----------------|-------|
| 製造例18 | 18 | 紡錘状 | 7.223 | 2.912 | 2.48 |
| 製造例19 | 19 | 紡錘状 | 7.230 | 2.624 | 2.76 |
| 製造例C11 | C11 | 球状 | 5.103 | 5.006 | 1.02 |

【0094】

(3) 複合粒子

(ア) 複合粒子No. 1 (製造例1) ;

母粒子No. 1 (500g) に、メチルトリエトキシシラン (特級、キシダ化学製) 10g を、エッジランナーを稼働させながら添加し、588N/cm (60Kg重/cm) の線荷重で30分間混合攪拌を行った。なお、この時の攪拌速度は22rpmで行った。

【0095】

次に、金属酸化物としてシリカ (粒径0.071μm、商品名: 「sicastar」 (plain、70nm)、ナカライテスク (株) 製) 25g を、エッジランナーを稼働させながら10分間かけて添加した。更に、588N/cm (60Kg重/cm) の線荷重で60分間混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆物に金属酸化物を付着させた後、乾燥機を用いて80℃で60分間乾燥を行い、複合粒子No. 1を得た。なお、この時の攪拌速度は22rpmで行った。表3に金属酸化物平均粒径等を示す。

【0096】

(イ) 複合粒子No. 2 ~ 10、16 ~ 19、22、23、C1 ~ C7 (製造例2 ~ 10、16 ~ 19、22、23、C1 ~ C7) ;

表3に示したように、母粒子を変更した。それ以外は、上記複合粒子No. 1と同様にして各No. に係る複合粒子を製造した。

【0097】

(ウ) 複合粒子No. 11 ~ 15、20 ~ 21、C8 ~ C9 (製造例11 ~ 15、20 ~ 21、C8 ~ C9) ;

上記のNo. に係る各複合粒子については、表3に示したように、母粒子を変更した。また、金属酸化物を以下のとおりに変更した。それ以外は、複合粒子No. 1と同様にして調製した。表3に金属酸化物平均粒径等を併せて示す。

【0098】

複合粒子No. 11、12 :

酸化チタン (商品名: 「PT-401M」、石原産業 (株) 製) を使用した。

【0099】

複合粒子No. 13 :

シリカ (粒径0.034μm、商品名: 「UFP-80」、電気化学工業 (株) 製) を使用した。

【0100】

複合粒子No. 14 :

シリカ (商品名: 「UFP-80」、電気化学工業 (株) 製) を乳鉢で粉碎し、粒径0.011μmに分級したものを使用した。

【0101】

複合粒子No. 15 :

シリカ (粒径0.291μm、商品名: 「sicastar」 (plain、300nm)、ナカライテスク (株) 製) を使用した。

【0102】

複合粒子No. 20 :

酸化銅 (酸化銅 (II)、特級、ナカライテスク (株) 製) を使用した。

【0103】

複合粒子No. 21 :

酸化マグネシウム (純正化学 (株) 製) を使用した。

【 0 1 0 4 】

複合粒子 No. C 8 :

シリカ (商品名 : 「 U F P - 8 0 」 、電気化学工業 (株) 製) を乳鉢で粉碎し、粒径 0 . 0 0 9 μm に分級したものを使用した。

【 0 1 0 5 】

複合粒子 No. C 9 :

シリカ (粒径 0 . 4 0 5 μm 、商品名 : 「 s i c a s t a r 」 (p l a i n 、 4 0 0 n m) 、ナカライテスク (株) 製) を使用した。

【 0 1 0 6 】

なお、複合粒子 No. C 1 0 、 C 1 1 は各々、母粒子 No. C 1 0 、 C 1 1 をそのまま 10
 用い、表面に金属酸化物種を担持させなかった。

【 0 1 0 7 】

【 表 3 】

| | 複合粒子 No. | 母粒子種類 | 形状 | 母粒子平均 長径 (μm) | 母粒子平均 短径 (μm) | 長径/短径 | 金属酸化物種 | 金属酸化物 平均粒径 (μm) | 粒子体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
|--------|-------------|---------|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------|----------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 製造例1 | 1 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例2 | 2 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 0.922 | 0.311 | 2.96 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例3 | 3 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 14.812 | 4.813 | 3.08 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例4 | 4 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 6.211 | 4.589 | 1.35 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例5 | 5 | 炭酸カルシウム | 針状 | 1.895 | 0.389 | 4.87 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例6 | 6 | 炭酸カルシウム | 針状 | 14.600 | 3.120 | 4.68 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例7 | 7 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 1.264 | 0.922 | 1.37 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例8 | 8 | 炭酸カルシウム | 円柱状 | 4.980 | 1.684 | 2.96 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例9 | 9 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 12.045 | 3.562 | 3.38 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例10 | 10 | 炭酸カルシウム | 針状 | 9.612 | 2.103 | 4.57 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例11 | 11 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 酸化チタン | 0.069 | 1.7×10^{12} |
| 製造例12 | 12 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 12.045 | 3.562 | 3.38 | 酸化チタン | 0.069 | 1.7×10^{12} |
| 製造例13 | 13 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.034 | 1.8×10^{12} |
| 製造例14 | 14 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.011 | 1.8×10^{12} |
| 製造例15 | 15 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.291 | 1.8×10^{12} |
| 製造例16 | 16 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例17 | 17 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例18 | 18 | PMMA樹脂 | 紡錘状 | 7.223 | 2.912 | 2.48 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例19 | 19 | ゼオライト | 紡錘状 | 7.230 | 2.624 | 2.76 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例20 | 20 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 酸化銅 | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例21 | 21 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | 酸化マグネシウム | 0.070 | 1.8×10^{12} |
| 製造例22 | 22 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例23 | 23 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C1 | C1 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 0.812 | 0.212 | 3.83 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C2 | C2 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 3.685 | 3.112 | 1.18 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C3 | C3 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 15.540 | 6.212 | 2.50 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C4 | C4 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 15.564 | 2.812 | 5.53 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C5 | C5 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 10.021 | 1.562 | 6.42 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C6 | C6 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 0.659 | 0.216 | 3.05 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C7 | C7 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 18.261 | 6.254 | 2.92 | シリカ | 0.071 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C8 | C8 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.009 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C9 | C9 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | シリカ | 0.405 | 1.8×10^{12} |
| 製造例C10 | C10 | 炭酸カルシウム | 紡錘状 | 7.120 | 2.512 | 2.83 | なし | — | 1.8×10^{12} |
| 製造例C11 | C11 | PMMA樹脂 | 球状 | 5.103 | 5.006 | 1.02 | なし | — | 1.8×10^{12} |

【 0 1 0 8 】

(4) 表面層溶液

(ア) 表面層溶液 No. 1 の調製 (製造例 1) ;

カプロラクトン変性アクリルポリオール溶液 (商品名 : 「 プラクセル D C 2 0 1 6 」 、
 ダイセル化学工業 (株) 製) にメチルイソブチルケトンを加え、固形分が 1 7 質量 % とな 40
 るように調製した。

【 0 1 0 9 】

この溶液 5 8 8 . 2 質量部、前記アクリルポリオール溶液の固形分 1 0 0 質量部に対し
 て、下記の化合物を添加して混合溶液を調製した。

【 0 1 1 0 】

導電性酸化スズ (商品名 : 「 S - 1 」 、 (株) ジェムコ製) 1 5 0 質量部

変性ジメチルシリコーンオイル (商品名 : 「 S H 2 8 P A 」 、東レ・ダウコーニング
 シリコーン (株) 製) 0 . 0 8 質量部

ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) とイソホロンジイソシアネート (I P D
 I) の各ブタノンオキシムブロック体の 7 : 3 の混合物 8 0 . 1 4 質量部 50

このとき、HDIとIPDIの混合物は、(HDIとIPDIの混合物のイソシアネート基)/(前記アクリルポリオールの水酸基)=1.0である。HDIとIPDIについては、HDI(商品名:「デュラネートTPA-B80E」、旭化成工業製)、IPDI(商品名:「ベスタナートB1370」、デグサ・ヒュルス製)を使用した。

【0111】

450mLのガラス瓶に前記混合溶液210gと、メディアとして平均粒径0.8mmのガラスビーズ200gを混合し、ペイントシェーカー分散機を用いて72時間分散した。分散後、複合粒子No.1を50質量部(上記アクリルポリオール溶液の固形分100質量部に対して)添加した後、更に5分間分散して表面層溶液No.1を得た。

【0112】

(イ)表面層溶液No.2~23、C1~C11の調製(製造例2~23、C1~C11);

複合粒子No.1を複合粒子No.2~23、C1~C11の各々に変更した以外は、上記製造例1に係る表面層溶液と同様の方法にして表面層溶液No.2~23、C1~C11を製造した。

【0113】

(5)帯電部材

(ア)帯電部材No.1の調製(製造例1);

上記表面層溶液No.1を、導電性弾性ローラーに1回ディッピング塗布し、常温で30分間以上風乾し、次いで80に設定した熱風循環乾燥機にて1時間乾燥した。更に160に設定した熱風循環乾燥機にて1時間乾燥して、導電性弾性ローラー上に表面層を形成した。ディッピング塗布浸漬時間は9秒、ディッピング塗布引き上げ速度は、初期速度が20mm/s、最終速度は2mm/sになるように調節し、20mm/sから2mm/sの間は、時間に対して直線的に速度を変化させた。

【0114】

このようにして、導電性支持体上に導電性弾性層及び表面層をこの順に有する帯電部材No.1を作製した。作製した帯電部材の物性を表4に示す。

【0115】

(イ)帯電部材No.2~15、18~21、C1~C11の調製(製造例2~15、18~21、C1~C11);

表面層溶液No.1を表面層溶液No.2~15、18~21、C1~C11の各々に変更した以外は、帯電部材No.1と同様にして帯電部材No.2~15、18~21、C1~C11を作製した。作製した帯電部材の物性を表4に示す。

【0116】

(ウ)帯電部材No.16、17、22、23の調製(製造例16、17、22、23);

ディッピング時の引き上げ速度を下記のように変更した以外は、帯電部材No.1と同様にして帯電部材No.16、17、22、23を作製した。

【0117】

製造例16:初期速度10m/s、最終速度1m/s

製造例17:初期速度5m/s、最終速度1m/s

製造例22:初期速度25m/s、最終速度3m/s

製造例23:初期速度30m/s、最終速度3m/s

各条件とも時間に対して直線的に速度を変化させた。

【0118】

作製した帯電部材の物性を表4に示す。

【0119】

10

20

30

40

【表 4】

| | 帯電部材 No. | 平均配向度(°) | Rzjis(μm) |
|--------|-------------|----------|-----------|
| 製造例1 | 1 | 28.1 | 8.564 |
| 製造例2 | 2 | 28.2 | 3.122 |
| 製造例3 | 3 | 28.3 | 14.630 |
| 製造例4 | 4 | 28.4 | 8.000 |
| 製造例5 | 5 | 27.8 | 3.562 |
| 製造例6 | 6 | 28.3 | 14.530 |
| 製造例7 | 7 | 28.2 | 5.230 |
| 製造例8 | 8 | 28.4 | 6.312 |
| 製造例9 | 9 | 28.1 | 13.260 |
| 製造例10 | 10 | 28.0 | 10.360 |
| 製造例11 | 11 | 27.8 | 8.156 |
| 製造例12 | 12 | 28.1 | 13.561 |
| 製造例13 | 13 | 28.2 | 8.051 |
| 製造例14 | 14 | 28.2 | 7.959 |
| 製造例15 | 15 | 28.1 | 9.120 |
| 製造例16 | 16 | 26.1 | 8.012 |
| 製造例17 | 17 | 23.9 | 7.958 |
| 製造例18 | 18 | 28.1 | 8.562 |
| 製造例19 | 19 | 28.0 | 8.662 |
| 製造例20 | 20 | 28.0 | 8.654 |
| 製造例21 | 21 | 27.8 | 8.469 |
| 製造例22 | 22 | 32.1 | 9.984 |
| 製造例23 | 23 | 34.2 | 10.462 |
| 製造例C1 | C1 | 28.2 | 3.125 |
| 製造例C2 | C2 | 28.0 | 6.125 |
| 製造例C3 | C3 | 28.2 | 14.680 |
| 製造例C4 | C4 | 27.9 | 13.260 |
| 製造例C5 | C5 | 27.8 | 3.165 |
| 製造例C6 | C6 | 28.2 | 2.590 |
| 製造例C7 | C7 | 28.0 | 16.240 |
| 製造例C8 | C8 | 28.1 | 7.889 |
| 製造例C9 | C9 | 28.1 | 9.120 |
| 製造例C10 | C10 | 28.2 | 8.564 |
| 製造例C11 | C11 | 28.3 | 8.426 |

【0120】

[実施例1]

帯電部材No. 1について以下の評価を行った。

【0121】

作製した帯電部材を図11に示す電子写真装置に装着した(直径24mmの電子写真感光体ドラムに、一端で4.9N(0.5kg重)、両端で合計9.8N(1kg重)のバネによる押し圧力で当接)。これを用いて、常温常湿23、53%RH及び低温低湿15/10%RH環境において耐久評価を行った。帯電部材には直流電圧のみ-1000Vを印加した。トナーは平均粒径5.0μmの重合トナーを用いた。電子写真感光体ドラムは、商品名:「HP Color Laser Jet 3000」(ヒューレットパッカード社製)のモノクロ(ブラック)カートリッジに搭載の感光体ドラムを使用した。1枚画像を出力すると電子写真装置の回転を停止させた後、また画像形成動作を再開するという動作を繰り返し(E文字1%印字画像を間欠耐久)、50000枚の画像出力耐久試験を行った。耐久試験中はプロセススピードを250mm/sに設定し、耐久試験中、1枚目、10000枚目、30000枚目、及び50000枚目の出力画像について評価を行った。ハーフトーン画像を用い、その出力画像を、以下のランク基準により汚れ起因、放電不良起因の画像について評価した。

【0122】

ランク1:未発生

ランク2:スジ状、ポチ状の画像の軽微な発生

ランク3:スジ状、ポチ状の画像が一部に発生しているが実使用上問題無い

ランク4:スジ状、ポチ状の画像が発生しており、画像品質が劣る

表5に示すように、常温常湿(23、53%RH)はもちろんのこと、低温低湿(15、10%RH)においても汚れて起因、放電不良起因の画像は未発生であり、本発明

の効果をも十分に発揮する効果が得られた。

【 0 1 2 3 】

[実施例 2 ～ 1 7]

実施例 1 と同様にして帯電部材 N o . 2 ～ 1 7 について同様な評価を行った。

【 0 1 2 4 】

表 5 に示すように、常温常湿 (2 3 、 5 3 % R H) 及び低温低湿 (1 5 、 1 0 % R H) においても画像ランクは良好であった。

【 0 1 2 5 】

[実施例 1 8 ～ 2 1]

実施例 1 と同様にして帯電部材 N o . 1 8 ～ 2 1 について同様な評価を行った。

10

【 0 1 2 6 】

表 5 に示すように、1 枚目からスジ状、ポチ状の画像が軽微に発生したが、実使用上は問題ない画像が得られた。

【 0 1 2 7 】

[実施例 2 2 、 2 3]

実施例 1 と同様にして帯電部材 N o . 2 2 、 2 3 について同様な評価を行った。

【 0 1 2 8 】

表 5 に示すように、常温常湿 (2 3 、 5 3 % R H) において画像ランクが良好であった。低温低湿 (1 5 、 1 0 % R H) においてはスジ状、ポチ状の画像が一部に発生したが、実使用上は問題ない画像が得られた。

20

【 0 1 2 9 】

[比較例 1 ～ 9]

実施例 1 と同様にして帯電部材 N o . C 1 ～ C 9 について同様な評価を行った。

【 0 1 3 0 】

表 5 に示すように、常温常湿 (2 3 、 5 3 % R H) 及び低温低湿 (1 5 、 1 0 % R H) において 1 枚目からスジ状、ポチ状の画像が一部に発生し、耐久により画質が大きく低下した。

【 0 1 3 1 】

[比較例 1 0 、 1 1]

実施例 1 と同様にして帯電部材 N o . C 1 0 、 C 1 1 について同様な評価を行った。

30

【 0 1 3 2 】

表 5 に示すように、常温常湿 (2 3 、 5 3 % R H) 及び低温低湿 (1 5 、 1 0 % R H) において 1 枚目での画像ランクは良好であるが、耐久により画質が低下した。

【 0 1 3 3 】

【表 5】

| | 帯電部材 No. | 23°C53%RH 画像ランク | | | | 15°C10%RH画像ランク | | | |
|-------|-------------|-----------------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|
| | | 1枚 | 10000枚 | 30000枚 | 50000枚 | 1枚 | 10000枚 | 30000枚 | 50000枚 |
| 実施例1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 実施例2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例4 | 4 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例5 | 5 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例6 | 6 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例7 | 7 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例8 | 8 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例9 | 9 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例10 | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例11 | 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 実施例12 | 12 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例13 | 13 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 実施例14 | 14 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例15 | 15 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例16 | 16 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例17 | 17 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 実施例18 | 18 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 実施例19 | 19 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 |
| 実施例20 | 20 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 実施例21 | 21 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 実施例22 | 22 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 実施例23 | 23 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 比較例1 | C1 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例2 | C2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例3 | C3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例4 | C4 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例5 | C5 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例6 | C6 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 比較例7 | C7 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| 比較例8 | C8 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| 比較例9 | C9 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| 比較例10 | C10 | 1 | 3 | 3 | 4 | 1 | 3 | 4 | 4 |
| 比較例11 | C11 | 1 | 3 | 3 | 4 | 1 | 3 | 3 | 4 |

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】本発明の帯電部材の一例のローラー形状帯電部材の断面図を示す図である。

【図2】本発明の帯電部材の一例のローラー形状帯電部材の断面図を示す図である。

【図3】本発明の帯電部材の一例のローラー形状帯電部材の断面図を示す図である。

【図4】本発明の帯電部材の一例のローラー形状帯電部材の断面図を示す図である。

【図5】本発明の帯電部材の一例の板状の帯電部材の断面図を示す図である。

【図6】本発明の帯電部材の一例の板状の帯電部材の断面図を示す図である。

【図7】本発明の帯電部材の一例のベルト状の帯電部材の断面図を示す図である。

【図8】本発明の帯電部材の一例のベルト状の帯電部材の断面図を示す図である。

【図9】本発明で用いられる複合粒子の形状の例を示す図である。

【図10】本発明における平均配向度を示す図である。

【図11】本発明の電子写真装置の一例の概略構成図を示す図である。

【図12】本発明の電子写真感光体の一例の概略構成図を示す図である。

【図13】本発明の電子写真感光体の一例の概略構成図を示す図である。

【符号の説明】

【0135】

a、a1、a2 導電性支持体

b、b1、b2 導電性弾性体層

c、c1、c2 表面層

d 抵抗層

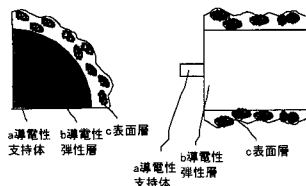
e 第2の抵抗層

P 転写材

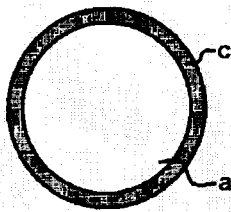
151 感光体

- 1 5 3 帯電部材（帯電ローラー）
- 1 5 4 露光装置（レーザービームスキャナー）
- 1 5 4 L 露光光
- 1 5 5 現像装置
- 1 5 5 a 現像部材
- 1 5 5 b 攪拌部材
- 1 5 5 c トナー規制部材
- 1 5 6 転写部材（転写ローラー）
- S 1 電源
- S 2 電源

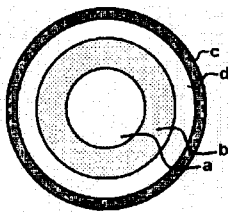
【図 1】



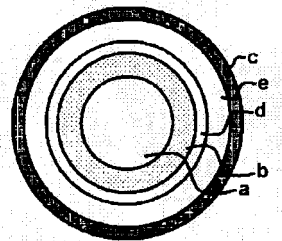
【図 2】



【図 3】



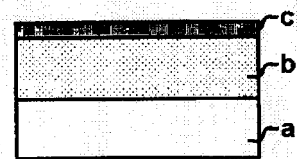
【図 4】



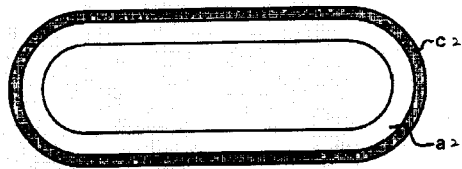
【図 5】



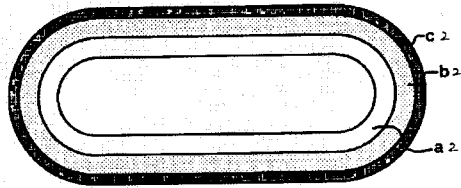
【図 6】



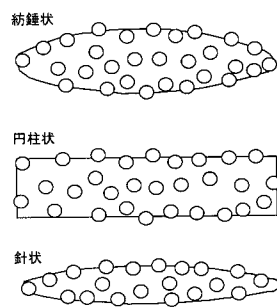
【図 7】



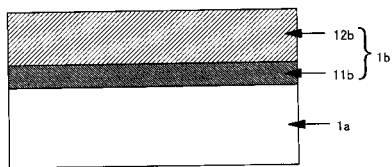
【図 8】



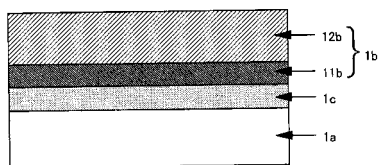
【図 9】



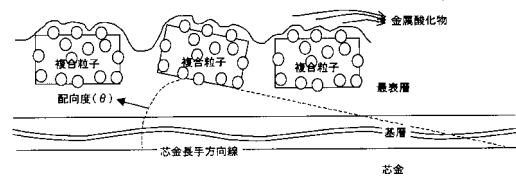
【図 12】



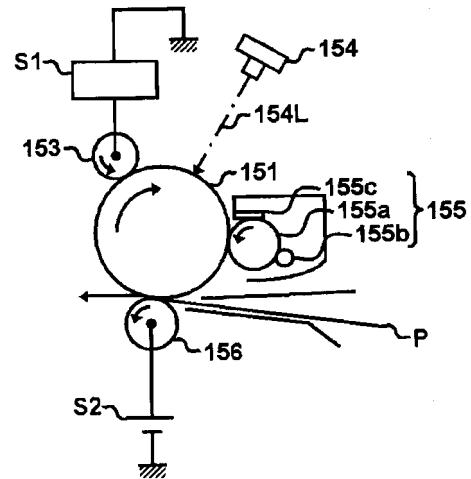
【図 13】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

審査官 山本 一

(56)参考文献 特開2005-316263(JP,A)
特開2007-093937(JP,A)
特開2006-162856(JP,A)
特開2001-247310(JP,A)
特開2003-162106(JP,A)
特開2001-201934(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 15/02
G03G 15/00
F16C 13/00
WPI