

(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2016-180902

(P2016-180902A)

(43) 公開日 平成28年10月13日(2016.10.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/113 (2006.01)	G03G 9/10 351	2H500
	G03G 9/10 362	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2015-61679 (P2015-61679)
 (22) 出願日 平成27年3月24日 (2015.3.24)

(71) 出願人 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 寛 壮太郎
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 井口 もえ木
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 高橋 左近
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像剤用のキャリアセット、静電荷像現像剤セット、プロセスカートリッジ、画像形成装置、画像形成方法、及び静電荷像現像剤用のキャリア

(57) 【要約】

【課題】 画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制するキャリアセットの提供。

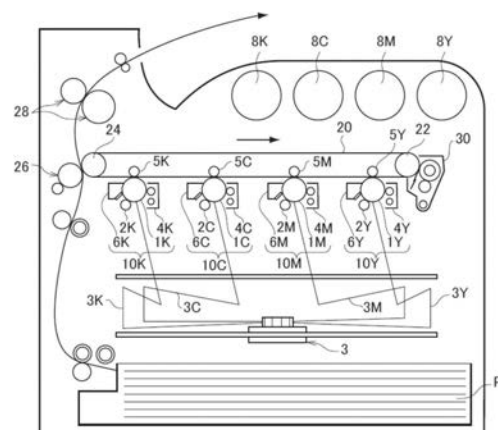
【解決手段】 式(1)を満たす第一のキャリアと、式(2)を満たす第二のキャリアと、を含む、静電荷像現像剤用のキャリアセット。

$$\text{式(1)} \quad 160\text{mJ} \leq x \leq 200\text{mJ}$$

$$\text{式(2)} \quad 210\text{mJ} \leq y \leq 250\text{mJ}$$

式(1)中のxは、前記第一のキャリアとトナーとをトナー濃度8質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。式(2)中のyは、前記第二のキャリアとトナーとをトナー濃度8質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) を満たす第一のキャリアと、
下記式 (2) を満たす第二のキャリアと、
を含む、静電荷像現像剤用のキャリアセット。

$$\text{式 (1)} \quad 160 \text{ mJ} \leq x \leq 200 \text{ mJ}$$

$$\text{式 (2)} \quad 210 \text{ mJ} \leq y \leq 250 \text{ mJ}$$

式 (1) 中の x は、前記第一のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量% で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

式 (2) 中の y は、前記第二のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量% で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

ここで、パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定は、回転翼の先端スピード 100 mm/sec 、回転翼の進入角度 -4° 、通気流量 0 ml/min の条件で行われる。トータルエネルギー量測定のために前記第一のキャリア及び前記第二のキャリアと混合される前記測定用トナーは、体積平均粒径が $6.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標が 1.2、形状係数 $SF1$ が 120 以上 125 以下であるトナー粒子 100 部と、疎水性チタニア 1.2 部と、疎水性シリカ 1.8 部とを混合してなるトナーである。

【請求項 2】

前記第二のキャリアは、
磁性粉を含む芯材と、
被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、
を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、請求項 1 に記載のキャリアセット。

【請求項 3】

前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項 2 に記載のキャリアセット。

【請求項 4】

トナー及び下記式 (1) を満たす第一のキャリアを含む静電荷像現像剤と、
補給用トナーと、
補給用キャリアとして下記式 (2) を満たす第二のキャリアと、
を含む、静電荷像現像剤セット。

$$\text{式 (1)} \quad 160 \text{ mJ} \leq x \leq 200 \text{ mJ}$$

$$\text{式 (2)} \quad 210 \text{ mJ} \leq y \leq 250 \text{ mJ}$$

式 (1) 中の x は、前記第一のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量% で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

式 (2) 中の y は、前記第二のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量% で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

ここで、パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定は、回転翼の先端スピード 100 mm/sec 、回転翼の進入角度 -4° 、通気流量 0 ml/min の条件で行われる。トータルエネルギー量測定のために前記第一のキャリア及び前記第二のキャリアと混合される前記測定用トナーは、体積平均粒径が $6.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標が 1.2、形状係数 $SF1$ が 120 以上 125 以下であるトナー粒子 100 部と、疎水性チタニア 1.2 部と、疎水性シリカ 1.8 部とを混合してなるトナーである。

【請求項 5】

前記第二のキャリアは、
磁性粉を含む芯材と、
被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、

を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、請求項 4 に記載の静電荷像現像剤セット。

【請求項 6】

前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項 5 に記載の静電荷像現像剤セット。

【請求項 7】

トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、

補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に前記補給用トナー及び前記補給用キャリアを補給する補給手段と、

を備え、

請求項 4～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、前記現像手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記静電荷像現像剤を収容しており、

前記補給手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二のキャリアを収容している、

画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジ。

【請求項 8】

像保持体と、

前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、

トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により前記像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、

前記像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、

前記記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着手段と、

補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に前記補給用トナー及び前記補給用キャリアを補給する補給手段と、

を備える画像形成装置であり、

請求項 4～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、前記現像手段が、該現像手段の使用開始時において、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記静電荷像現像剤を収容しており、

前記補給手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二のキャリアを収容している、

画像形成装置。

【請求項 9】

下記式 (3) を満たす、請求項 8 に記載の画像形成装置。

$$\text{式 (3)} \quad 0.6 \leq B' / B \leq 1.4$$

式 (3) 中の B 及び B' は、前記現像手段内に収容されている前記静電荷像現像剤の総質量であり、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を 30,000 枚形成する前の前記総質量を B とし、形成した後の前記総質量を B' とする。

【請求項 10】

像保持体の表面を帯電する帯電工程と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、

トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容する現像手段により、前記像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、

前記像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、

前記記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着工程と、

前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に補給用トナー及び補給用キャリアを補給する補給工程と、

を有する画像形成方法であり、

請求項 4～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、

10

20

30

40

50

前記現像手段が、該現像手段の使用開始時において、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記静電荷像現像剤を収容しており、

前記補給工程が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二のキャリアを前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に補給する、
画像形成方法。

【請求項 1 1】

下記式（3）を満たす、請求項 1 0 に記載の画像形成方法。

$$\text{式（3）} \quad 0.6 \leq B' / B \leq 1.4$$

式（3）中の B 及び B' は、前記現像手段内に収容されている前記静電荷像現像剤の総質量であり、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を 30,000 枚形成する前の前記総質量を B とし、形成した後の前記総質量を B' とする。

10

【請求項 1 2】

磁性粉を含む芯材と、
被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、
を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、静電荷像現像剤用のキャリア。

【請求項 1 3】

前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項 1 2 に記載のキャリア。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像剤用のキャリアセット、静電荷像現像剤セット、プロセスカートリッジ、画像形成装置、画像形成方法、及び静電荷像現像剤用のキャリアに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、特許文献 1 には、現像剤をパウダーレオメータにより測定した、回転トルクと垂直荷重のトータルエネルギー量が $200 \sim 600 \text{ mJ}$ の範囲内にあって、かつ、該現像剤を劣化試験によって劣化させた時の劣化前後のトータルエネルギー量の差が 100 mJ 以下となる現像剤が開示されている。

30

また、特許文献 2 には、パウダーレオメータにより測定した 10 回目のエネルギー量と 1 回目のエネルギー量の比である S I 値が提案され、10 回目のエネルギー量が 1 回目のエネルギー量の $1.0 \sim 1.3$ 倍程度となるトナーが開示されている。

さらに、特許文献 3 には、パウダーレオメータの測定条件である通気流量の差によるエネルギー量の規定が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011-069955 号公報

【特許文献 2】特開 2011-164210 号公報

【特許文献 3】特開 2014-174475 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、式（1）を満たさない場合及び式（2）を満たさない場合に比べて、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制するキャリアセットを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

50

請求項 1 に係る発明は、

下記式 (1) を満たす第一のキャリアと、

下記式 (2) を満たす第二のキャリアと、

を含む、静電荷像現像剤用のキャリアセット。

$$\text{式 (1)} \quad 160 \text{ mJ} \leq x \leq 200 \text{ mJ}$$

$$\text{式 (2)} \quad 210 \text{ mJ} \leq y \leq 250 \text{ mJ}$$

式 (1) 中の x は、前記第一のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

式 (2) 中の y は、前記第二のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

ここで、パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定は、回転翼の先端スピード 100 mm/sec 、回転翼の進入角度 -4° 、通気流量 0 ml/min の条件で行われる。トータルエネルギー量測定のために前記第一のキャリア及び前記第二のキャリアと混合される前記測定用トナーは、体積平均粒径が $6.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標が 1.2、形状係数 $SF1$ が 120 以上 125 以下であるトナー粒子 100 部と、疎水性チタニア 1.2 部と、疎水性シリカ 1.8 部とを混合してなるトナーである。

【0006】

請求項 2 に係る発明は、

前記第二のキャリアは、

磁性粉を含む芯材と、

被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、

を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、請求項 1 に記載のキャリアセット。

【0007】

請求項 3 に係る発明は、

前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項 2 に記載のキャリアセット。

【0008】

請求項 4 に係る発明は、

トナー及び下記式 (1) を満たす第一のキャリアを含む静電荷像現像剤と、

補給用トナーと、

補給用キャリアとして下記式 (2) を満たす第二のキャリアと、

を含む、静電荷像現像剤セット。

$$\text{式 (1)} \quad 160 \text{ mJ} \leq x \leq 200 \text{ mJ}$$

$$\text{式 (2)} \quad 210 \text{ mJ} \leq y \leq 250 \text{ mJ}$$

式 (1) 中の x は、前記第一のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

式 (2) 中の y は、前記第二のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量%で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

ここで、パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定は、回転翼の先端スピード 100 mm/sec 、回転翼の進入角度 -4° 、通気流量 0 ml/min の条件で行われる。トータルエネルギー量測定のために前記第一のキャリア及び前記第二のキャリアと混合される前記測定用トナーは、体積平均粒径が $6.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標が 1.2、形状係数 $SF1$ が 120 以上 125 以下であるトナー粒子 100 部と、疎水性チタニア 1.2 部と、疎水性シリカ 1.8 部とを混合してなるトナーである。

【0009】

請求項 5 に係る発明は、

前記第二のキャリアは、
 磁性粉を含む芯材と、
 被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、
 を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、請求項
 4に記載の静電荷像現像剤セット。

【0010】

請求項6に係る発明は、
 前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項5に記載の静電荷像現像剤セット。

【0011】

請求項7に係る発明は、
 トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、像保
 持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、
 補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に前
 記補給用トナー及び前記補給用キャリアを補給する補給手段と、

を備え、

請求項4～請求項6のいずれか1項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、
 前記現像手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記静電荷像現像剤を収容して
 おり、

前記補給手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二
 のキャリアを収容している、

画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジ。

【0012】

請求項8に係る発明は、

像保持体と、

前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、

トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により前記像
 保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、

前記像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、

前記記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着手段と、

補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に前
 記補給用トナー及び前記補給用キャリアを補給する補給手段と、

を備える画像形成装置であり、

請求項4～請求項6のいずれか1項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、

前記現像手段が、該現像手段の使用開始時において、前記静電荷像現像剤セットを構成
 する前記静電荷像現像剤を収容しており、

前記補給手段が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二
 のキャリアを収容している、

画像形成装置。

【0013】

請求項9に係る発明は、

下記式(3)を満たす、請求項8に記載の画像形成装置。

$$\text{式(3)} \quad 0.6 \leq B' / B \leq 1.4$$

式(3)中のB及びB'は、前記現像手段内に収容されている前記静電荷像現像剤の総
 質量であり、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を30,000枚形
 成する前の前記総質量をBとし、形成した後の前記総質量をB'とする。

【0014】

請求項10に係る発明は、

像保持体の表面を帯電する帯電工程と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、

10

20

30

40

50

トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容する現像手段により、前記像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、

前記像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、

前記記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着工程と、

前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に補給用トナー及び補給用キャリアを補給する補給工程と、

を有する画像形成方法であり、

請求項４～請求項６のいずれか１項に記載の静電荷像現像剤セットを用いると共に、

前記現像手段が、該現像手段の使用開始時において、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記静電荷像現像剤を収容しており、

前記補給工程が、前記静電荷像現像剤セットを構成する前記補給用トナー及び前記第二のキャリアを前記現像手段内の前記静電荷像現像剤に補給する、

画像形成方法。

【００１５】

請求項１１に係る発明は、

下記式（３）を満たす、請求項１０に記載の画像形成方法。

$$\text{式（３）} \quad 0.6 \leq B' / B \leq 1.4$$

式（３）中のＢ及びＢ'は、前記現像手段内に収容されている前記静電荷像現像剤の総質量であり、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を３０，０００枚形成する前の前記総質量をＢとし、形成した後の前記総質量をＢ'とする。

【００１６】

請求項１２に係る発明は、

磁性粉を含む芯材と、

被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、

を有し、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している、静電荷像現像剤用のキャリア。

【００１７】

請求項１３に係る発明は、

前記樹脂粒子がシリコン粒子である、請求項１２に記載のキャリア。

【発明の効果】

【００１８】

請求項１、２、３に係る発明によれば、前記式（１）を満たさない場合及び前記式（２）を満たさない場合に比べて、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制するキャリアセットが提供される。

【００１９】

請求項４、５、６に係る発明によれば、前記式（１）を満たさない場合及び前記式（２）を満たさない場合に比べて、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制する静電荷像現像剤セットが提供される。

【００２０】

請求項７、８、１０に係る発明によれば、前記式（１）を満たさない場合及び前記式（２）を満たさない場合に比べて、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制するプロセスカートリッジ、画像形成装置、及び画像形成方法が提供される。

請求項９、１１に係る発明によれば、前記式（３）を満たさない場合に比べて、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制する画像形成装置、及び画像形成方法が提供される。

【００２１】

請求項１２、１３に係る発明によれば、補給用キャリアとして用いた場合に、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制するキャリアが提供される。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本実施形態に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】パウダーレオメータでのトータルエネルギー量の測定方法を説明するための図である。

【図3】パウダーレオメータで得られた、垂直荷重とエネルギー勾配との関係を示す図である。

【図4】パウダーレオメータで用いる回転翼の形状を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

10

以下に、本発明の実施の形態について説明する。これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

【0024】

本明細書において、（メタ）アクリルは、アクリル又はメタクリルを意味し、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリロは、アクリロ又はメタクリロを意味する。

【0025】

<キャリアセット>

本実施形態に係る静電荷像現像剤用のキャリアセット（単に「キャリアセット」ともいう。）は、下記式（1）を満たす第一のキャリアと、下記式（2）を満たす第二のキャリアと、を含む。

20

【0026】

$$\text{式(1)} \quad 160 \text{ mJ} \leq x \leq 200 \text{ mJ}$$

$$\text{式(2)} \quad 210 \text{ mJ} \leq y \leq 250 \text{ mJ}$$

【0027】

式（1）中の x は、前記第一のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量％で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

式（2）中の y は、前記第二のキャリアと測定用トナーとをトナー濃度 8 質量％で混合してなる現像剤の、パウダーレオメータによって測定されるトータルエネルギー量である。

30

【0028】

本実施形態において、パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定は、回転翼の先端スピード 100 mm/sec 、回転翼の進入角度 -4° 、通気流量 0 ml/min の条件で行われる。

トータルエネルギー量測定のために前記第一のキャリア及び前記第二のキャリアと混合される測定用トナーは、体積平均粒径が $6.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標が 1.2、形状係数 $SF1$ が 120 以上 125 以下であるトナー粒子 100 部と、疎水性チタニア 1.2 部と、疎水性シリカ 1.8 部とを混合してなるトナーである。

【0029】

40

パウダーレオメータによって測定された現像剤のトータルエネルギー量は、現像剤の流動性を示す。トータルエネルギー量が高いほど、現像剤の流動性は低く、トータルエネルギー量が低いほど、現像剤の流動性は高い。

本実施形態におけるトータルエネルギー量の測定方法およびトータルエネルギー量測定のために用いるトナーについては、後で詳細に説明する。

【0030】

本実施形態に係るキャリアセットによれば、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマーク（現像装置内での現像剤の攪拌不良によって画像上に発生する縞状の濃度ムラ）の発生を抑制する。その作用機構は、必ずしも明らかではないが、以下のよう

50

【0031】

従来、トナーをキャリアとの混合攪拌によって帯電させる二成分現像剤が知られている。二成分現像剤を用いる現像装置は、攪拌手段を備えた現像剤収容室を有しており、現像剤収容室の内部で二成分現像剤を攪拌してトナーを帯電させ、帯電したトナーを静電荷の現像に使用する。現像剤収容室中の二成分現像剤は、画像形成の繰返しに伴ってトナーが消費されるので、例えば、形成する画像密度に見合った量のトナーを現像剤収容室に補給する補給手段によって、トナー濃度が定められた範囲に収まるように制御されている。

また、現像装置に適用される現像方式として、現像剤収容室にトナー及びキャリアを補給する一方で、劣化したキャリアを多く含む現像剤（以下「劣化現像剤」ということがある。）を排出する、所謂トリクル現像方式が知られている。

10

【0032】

ところで、現像装置の現像剤収容室に収容されている現像剤量が増減すると、画像上にオーガーマークと呼ばれる画像欠陥が発生してしまう。トリクル現像方式を採用した現像装置において、例えば、以下のような事象が発生することがある。

現像装置は一般的に、小型であるほど現像剤の搬送力や攪拌力が小さいので、現像装置を小型化する際は、流動性の比較的高い現像剤が適用される。しかし、現像剤収容室に収容されている現像剤の流動性が高いと、劣化現像剤の排出が促進されてしまい、現像剤収容室の現像剤量が減少方向へ傾くことがある。特に、繰返しして形成する画像が低密度であるほど、トナー補給量はより少なく制御されるので、トナー及びキャリアの補給量と劣化現像剤の排出量との差が拡大し、現像剤収容室の現像剤量が減少する方向へ傾きやすい。

20

逆に、現像装置の搬送力や攪拌力に見合わない流動性の低い現像剤が適用された場合には、劣化現像剤の排出が抑制されてしまい、現像剤収容室の現像剤量が増加方向へ傾くことがある。特に、繰返しして形成する画像が高密度であるほど、トナー補給量はより多く制御されるので、逆方向の差が拡大し、現像剤収容室の現像剤量が増加する方向へ傾きやすい。

いずれにしても、画像形成を繰返すと、現像剤収容室に収容されている現像剤量の増減が許容範囲を超え、その結果、画像上にオーガーマークが発生してしまう。

【0033】

これに対して、本実施形態は、前記式（１）を満足する第一のキャリアと、前記式（２）を満足する第二のキャリアと、を組合せたキャリアセットを提供し、このキャリアセットによって、画像上にオーガーマークが発生することを抑制する。

30

前記式（１）を満足する第一のキャリアは、現像装置の現像剤収容室に使用初期に収容されることを意図したキャリアであり、第二のキャリアよりも流動性の高い二成分現像剤を構成することを意図したキャリアである。そして、前記式（２）を満足する第二のキャリアは、現像装置の現像剤収容室に補給される補給用として使用されることを意図したキャリアである。

本実施形態のキャリアセットは、画像形成を繰返すにしたがって、現像装置の現像剤収容室に収容されている二成分現像剤を構成するキャリアを、第一のキャリアから第二のキャリアへと置き換え、二成分現像剤の流動性を低くしていく（ただし、現像剤の搬送性を損なわない程度に低くする）ことによって、トナー及びキャリアの補給量と劣化現像剤の排出量との差が蓄積することを抑制し、画像形成を長期に亘って繰返した場合に起こるオーガーマークの発生を抑制する。

40

【0034】

本実施形態における第一のキャリアは、前記式（１）： $160\text{ mJ} \leq x \leq 200\text{ mJ}$ を満足するキャリアである。

x が 160 mJ 未満であるキャリアで構成された現像剤は、流動性が高すぎ、この現像剤中のキャリアを第二のキャリアで置き換えても、画像形成を繰返すと現像剤収容室の現像剤量が減少する方向へ傾いてしまい、その結果、オーガーマークが発生する。この観点で、 x は 160 mJ 以上であり、 165 mJ 以上がより好ましく、 170 mJ 以上が更

50

に好ましい。

xが200mJ超であるキャリアで構成された現像剤は、流動性が低すぎ、この現像剤中のキャリアを第二のキャリアで置き換えると更に流動性が低くなり、画像形成を繰り返すと現像剤収容室の現像剤量が増加する方向へ傾いてしまい、その結果、オーガーマークが発生する。この観点で、xは200mJ以下であり、195mJ以下がより好ましく、190mJ以下が更に好ましい。

【0035】

本実施形態における第二のキャリアは、前記式(2)： $210\text{ mJ} \leq y \leq 250\text{ mJ}$ を満足するキャリアである。

yが210mJ未満であるキャリアによって現像剤中の第一のキャリアを置き換えても、現像剤の流動性を十分に低下させ得ず、画像形成を繰り返すと現像剤収容室の現像剤量が減少する方向へ傾いてしまい、その結果、オーガーマークが発生する。この観点で、yは210mJ以上であり、215mJ以上がより好ましく、220mJ以上が更に好ましい。

yが250mJ超であるキャリアによって現像剤中の第一のキャリアを置き換えると、現像剤の流動性が低下し過ぎてしまい、画像形成を繰り返すと現像剤収容室の現像剤量が増加する方向へ傾いてしまい、その結果、オーガーマークが発生する。この観点で、yは250mJ以下であり、245mJ以下がより好ましく、240mJ以下が更に好ましい。

【0036】

現像剤収容室に収容されている現像剤の総量の増減は、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を30,000枚形成する前後の質量比(後/前)が0.6以上1.4以下であることが好ましく、0.7以上1.3以下であることがより好ましく、0.8以上1.2以下であることが更に好ましい。

【0037】

以下、トータルエネルギー量の測定方法およびトータルエネルギー量測定のために用いるトナーについて説明する。

【0038】

—パウダーレオメータによるトータルエネルギー量の測定方法—

パウダーレオメータは、充填した粒子中を回転翼が螺旋状に回転することによって得られる回転トルクと垂直荷重とを同時に測定して、流動性を直接的に求める流動性測定装置である。回転トルクと垂直荷重の両方を測定することで、粉体自体の特性や外部環境の影響を含めた流動性について検出する。また、粒子の充填の状態を定められた範囲とした上で測定を行うため、再現性の良好なデータを得られる。

【0039】

パウダーレオメータとしてfreeman technology社製のFT4を用いて測定する。なお、測定前に温湿度の影響をなくするため、現像剤は、温度 25°C /湿度25%RHの環境下に8時間以上放置したものをを用いる。

【0040】

まず、現像剤を内径25mmのスプリット容器(高さ61mmの25mL容器の上に高さ22mmの円筒を載せ、上下に分離できるようにしたもの)に、高さ61mmを越える量の現像剤を充填する。

【0041】

現像剤を充填した後、充填された現像剤を攪拌することによりサンプルの均質化を行う操作を実施する。この操作を以下、コンディショニングと呼ぶ。

【0042】

コンディショニングでは、充填した状態で現像剤にストレスを与えないようトナーからの抵抗を受けない回転方向で回転翼を攪拌して、空気や部分的ストレスを除去し、サンプルを均質な状態にする。具体的なコンディショニング条件は、容器内を底面からの高さ70mmから2mmまで、 4° の進入角で、 40 mm/sec の回転翼の先端スピードで攪

拌を行う。

【0043】

このとき、プロペラ型の回転翼が、回転と同時に下方向にも運動するので先端はらせんを描くことになり、このときのプロペラ先端が描くらせん経路の角度を進入角度と呼ぶ。

【0044】

コンディショニング操作を4回繰り返した後、スプリット容器の容器上端部を動かし、高さ61mmの位置において、ベッセル内部の現像剤をすり切って、25mL容器を満たすトナーを得る。コンディショニング操作を実施するのは、トータルエネルギー量を安定して求めるためには、定められた範囲の体積の粉体を得ることが重要だからである。

【0045】

更にコンディショニング操作を1回行った後に、容器内を底面からの高さ55mmから2mmまで、進入角度 -4° で移動しながら回転翼の先端スピード100mm/secで回転するときの、回転トルクと垂直荷重を測定する。このときのプロペラの回転方向は、コンディショニングと逆方向（上から見て右回り）である。

【0046】

底面からの高さHに対する回転トルク又は垂直荷重の関係を図2（A）、図2（B）に示す。回転トルクと垂直荷重から、高さHに対してのエネルギー勾配（mJ/mm）を求めたものが、図3である。図3のエネルギー勾配を積分して得られた面積（図3の斜線部分）が、トータルエネルギー量（mJ）となる。底面からの高さ2mmから55mmの区間を積分してトータルエネルギー量を求める。

また、誤差による影響を少なくするため、このコンディショニングとエネルギー測定操作のサイクルを5回行って得られた平均値を、トータルエネルギー量（mJ）とする。

【0047】

回転翼は、freeman technology社製の図4に示す2枚翼プロペラ型の $\phi 23.5$ mm径である。

【0048】

そして、上記回転翼の回転トルクと垂直荷重を測定する際、本実施形態では、容器底部からの通気流量を0ml/minにして測定する。なお、freeman technology社製のFT4では、通気流量の流入状態は制御されている。

【0049】

トータルエネルギー量測定のために用いるトナー

本実施形態においては、キャリア（第一のキャリア及び第二のキャリア）とトナーとを混合してなる現像剤のトータルエネルギー量を測定する。トータルエネルギー量測定のために用いるトナーは、トナー粒子と、外添剤として疎水性チタニア及び疎水性シリカとを、質量比100：3で混合してなるトナーである。疎水性チタニアと疎水性シリカの質量比は1.2：1.8である。トナー粒子、疎水性チタニア、及び疎水性シリカは、それぞれ下記の物性を有するものを用いる。

【0050】

トナー粒子

- ・体積平均粒径：6.5 μ m
- ・体積平均粒度分布指標：1.2
- ・形状係数SF1：120以上125以下

疎水性チタニア

- ・体積平均粒径：0.02 μ m（例えば、富士チタン工業社製のJMT2000）

疎水性シリカ

- ・体積平均粒径：0.04 μ m（例えば、日本アエロジル社製のRY50）

【0051】

トナー粒子及び外添剤の体積平均粒径、体積平均粒度分布指標、形状係数SF1は、後述の体積平均粒径（D50v）、体積平均粒度分布指標（GSDv）、形状係数SF1とそれぞれと同義であり、測定方法も同じである。

10

20

30

40

50

【0052】

トータルエネルギー量測定用トナーを構成するトナー粒子は、画像形成装置で実際に使用される公知のトナーを構成するトナー粒子を適用してよく、後述する材料および製造方法によって製造されるトナー粒子を適用してよい。該トナー粒子の結着樹脂としては、スチレンアクリル樹脂及びポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種が好ましい。該トナー粒子は、着色剤及び離型剤を含むことが好ましい。

【0053】

トナー粒子に対する外添剤（疎水性チタニア及び疎水性シリカ）の外添は、ヘンシェルミキサーを用い、周速33m/sで3分間混合することで行う。

【0054】

トータルエネルギー量測定用トナーとキャリアとの混合は、トナー8質量部とキャリア92質量部とを、Vブレンダーを用い、毎分20回転で20分混合することで行う。

【0055】

以下、第一のキャリア及び第二のキャリアについて、材料、製造方法、物性などを詳細に説明する。

【0056】

[第二のキャリア]

第二のキャリアを先に説明する。

第二のキャリアとしては、前記式(2)を満足するキャリアであれば特に制限されず、二成分現像剤用のキャリアとして公知のキャリアを適用してよい。

【0057】

第二のキャリアとしては、前記式(2)を満足させる観点で、下記(a)の磁性キャリアが好ましい。

(a) 磁性粉を含む芯材と、被覆樹脂及びオイルで処理された樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、を有する磁性キャリア。

さらに、前記(a)の磁性キャリアにおいては、前記オイルで処理された樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出していることが好ましい。この場合、全粒子の少なくとも一部が露出していればよく、個々の粒子はその一部が露出していればよい。

以下、前記(a)の磁性キャリアを説明する。

【0058】

一磁性粉を含む芯材一

磁性粉を含む芯材（以下、単に「芯材」ともいう。）としては、粒状の磁性粉（磁性粒子）からなる芯材；磁性粉が樹脂中に分散されてなる芯材；多孔質の磁性粉に樹脂を含浸させてなる芯材；等が挙げられる。

【0059】

磁性粉としては、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属；フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物；などが挙げられる。

【0060】

芯材を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合を含んで構成されるストレートシリコン又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】

芯材を構成する樹脂には、導電性粒子等の添加剤を含ませてもよい。導電性粒子としては、金、銀、銅等の金属、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粒子が挙げられる。

【0062】

芯材としては、粒状の磁性粉（磁性粒子）が好ましい。この場合、芯材となる磁性粒子の体積平均粒径は、例えば20 μm以上50 μm以下が好ましい。芯材となる磁性粒子としては、フェライト、マグネタイト等が好ましい。

【0063】

芯材の体積平均粒径は、例えば20 μm以上50 μm以下が好ましい。

【0064】

－被覆層－

被覆層を構成する被覆樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、スチレン－アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合を含んで構成されるストレートシリコーン又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。被覆樹脂としては、シクロヘキシルメタクリレートの単独重合体又は共重合体が好ましい。

10

【0065】

－オイルで処理された樹脂粒子－

被覆層には、オイルで処理された樹脂粒子（以下「オイル処理樹脂粒子」ということがある。）が含まれる。

【0066】

オイル処理樹脂粒子を構成する樹脂粒子としては、例えば、シリコーン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレート－スチレン共重合体、スチレン－ブタジエンゴム等のレジン若しくはエラストマーからなる粒子が挙げられる。

20

【0067】

樹脂粒子のオイル処理に用いるオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ基含有シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0068】

樹脂粒子のオイル処理は、例えば、アルコールに溶解したオイル中に樹脂粒子を分散させた後、エバポレーターを用いてアルコールを留去し乾燥させる方法によって実施できる。処理に使用するオイル量は、樹脂粒子100質量部に対して5質量部乃至40質量部であり、好ましくは10質量部乃至30質量部である。

30

【0069】

オイル処理樹脂粒子としては、オイルで処理されたシリコーン粒子が好ましい。

シリコーン粒子は、ポリシロキサンの粒子である。シリコーンの分子構造は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、これらの混合状態であってもよい。ケイ素原子に結合している有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；クロロメチル基等のハロゲン化アルキル基；などが挙げられる。

40

【0070】

シリコーン粒子は、シリコーンレジン粒子でもシリコーンゴム粒子でもよく、具体的には、粒子状である、ジメチルポリシロキサンの架橋体、ポリシルセスキオキサン及びその誘導体等が挙げられる。シリコーン粒子の市販品としては、信越化学製のX-24、X-22等が挙げられる。

【0071】

オイル処理樹脂粒子の体積平均粒径は、例えば0.1 μm以上10 μm以下が好ましい。

【0072】

オイル処理樹脂粒子の含有量は、前記式（2）を満足させる観点で、キャリア全体の0

50

． 0.5 質量%以上 0.2 質量%以下であることが好ましく、0.075 質量%以上 0.175 質量%以下であることがより好ましく、0.1 質量%以上 0.15 質量%以下であることが更に好ましい。

【0073】

オイル処理樹脂粒子は、前記式(2)を満足させる観点で、全粒子の少なくとも一部が被覆層の表面に露出していることが好ましい。そして、オイル処理樹脂粒子によるキャリア表面の被覆率(%)が、前記式(2)を満足させる観点で、0.1%以上 10%以下であることが好ましく、0.25%以上 5%以下であることがより好ましく、0.5%以上 1%以下であることが更に好ましい。

【0074】

オイル処理樹脂粒子が被覆層の表面に露出していること、及び、オイル処理樹脂粒子によるキャリア表面の被覆率は、XPS(X線光電子分光法)により確認し得る。

【0075】

被覆層は、オイル処理されていない樹脂粒子を含んでいてもよい。該樹脂粒子としては、シリコン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メラミン樹脂等の粒子が挙げられる。該樹脂粒子の体積平均粒径は、例えば0.1 μm以上 10 μm以下が好ましい。

【0076】

被覆層がオイル処理されていない樹脂粒子を含む場合、当該樹脂粒子の含有量は、キャリア全体の0.05 質量%以上 0.2 質量%以下であることが好ましく、0.075 質量%以上 0.175 質量%以下であることがより好ましく、0.1 質量%以上 0.15 質量%以下であることが更に好ましい。

【0077】

被覆層は、導電性粒子等の添加剤を含んでいてもよい。導電性粒子としては、金、銀、銅等の金属、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粒子が挙げられる。

【0078】

芯材の表面に被覆層を形成する方法としては、被覆樹脂および各種添加剤を溶媒に溶解した被覆層形成用溶液を用いる方法が挙げられる。

具体的には、芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法；被覆層形成用溶液を芯材表面に噴霧するスプレー法；芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法；ニードーコーター中で芯材と被覆層形成用溶液とを混合し、溶剤を除去するニードーコーター法；等が挙げられる。

被覆層形成用溶液を構成する溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂の種類や、塗布適性等を勘案して選択すればよい。

【0079】

被覆層にオイル処理樹脂粒子を含有させる方法としては、オイル処理樹脂粒子を添加した被覆層形成用溶液を用いて、芯材の表面に被覆層を形成する方法が挙げられる。ほかに、芯材の表面に被覆樹脂からなる被覆層を有するキャリアを作製した後、このキャリアとオイル処理樹脂粒子とを混合し攪拌することによって、被覆層にオイル処理樹脂粒子を付着させるようにして含有させる方法が挙げられる。

【0080】

被覆層の平均厚は、例えば0.1 μm以上 1 μm以下が好ましい。

【0081】

被覆層による芯材表面の被覆率は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、100%であってもよい。被覆層による芯材表面の被覆率は、XPS(X線光電子分光法)により求められる。

【0082】

第二のキャリアとしては、前記式(2)を満足させる観点で、下記(d)の磁性キャリアも好ましい。

(d) 前記(a)又は後述する(b)又は(c)の磁性キャリアの表面をオイルで処理し

10

20

30

40

50

た磁性キャリア。

上記（d）を得るために磁性キャリアのオイル処理に用いるオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ基含有シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル等が挙げられる。磁性キャリアのオイル処理は、例えば、アルコールに溶解したオイル中に磁性キャリアを分散させた後、エバポレーターを用いてアルコールを留去し乾燥させる方法によって実施できる。処理に使用するオイル量は、磁性キャリア100質量部に対して0.1質量部乃至10質量部であり、好ましくは0.5質量部乃至5質量部である。

【0083】

10

第二のキャリアの体積平均粒径は、例えば20 μm 以上50 μm 以下が好ましい。

【0084】

〔第一のキャリア〕

次に、第一のキャリアを説明する。

第一のキャリアとしては、前記式（1）を満足するキャリアであれば特に制限されず、二成分現像剤用のキャリアとして公知のキャリアを適用してよい。

【0085】

第一のキャリアとしては、前記式（1）を満足させる観点で、下記（b）及び（c）の磁性キャリアが好ましい。

【0086】

20

（b）磁性粉を含む芯材と、被覆樹脂を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、を有する磁性キャリア。

前記（b）の磁性キャリアにおいては、前記被覆層は樹脂粒子（オイル処理された樹脂粒子及びオイル処理されていない樹脂粒子）を含まない。

【0087】

（c）磁性粉を含む芯材と、被覆樹脂及び樹脂粒子を含み、前記芯材を被覆する被覆層と、を有する磁性キャリア。上記樹脂粒子は、オイル処理されていない樹脂粒子である。

前記（c）の磁性キャリアにおいては、前記樹脂粒子が前記被覆層の表面に露出している。前記（c）の磁性キャリアにおいては、前記被覆層はオイル処理された樹脂粒子を含まない。

30

【0088】

以下、前記（b）及び（c）の磁性キャリアを説明する。

【0089】

前記（b）及び（c）における磁性粉を含む芯材及び被覆樹脂は、第二のキャリアにおける磁性粉を含む芯材及び被覆樹脂と同様の構成であり、好ましい態様も同様である。

【0090】

前記（c）における樹脂粒子は、オイル処理されていない樹脂粒子であり、例えば、シリコーン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メラミン樹脂等の粒子が挙げられる。オイル処理されていない樹脂粒子の体積平均粒径は、例えば0.1 μm 以上10 μm が好ましい。

40

【0091】

被覆層がオイル処理されていない樹脂粒子を含む場合、当該樹脂粒子の含有量は、キャリア全体の0.05質量%以上0.2質量%以下であることが好ましく、0.075質量%以上0.175質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以上0.15質量%以下であることが更に好ましい。

【0092】

被覆層は、導電性粒子等の添加剤を含んでいてもよい。導電性粒子としては、金、銀、銅等の金属、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粒子が挙げられる。

【0093】

50

芯材の表面に被覆層を形成する方法としては、被覆樹脂、樹脂粒子、及び必要に応じて各種添加剤を溶媒に溶解した被覆層形成用溶液を用いる方法が挙げられる。

具体的には、芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法；被覆層形成用溶液を芯材表面に噴霧するスプレー法；芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法；ニードーコーター中で芯材と被覆層形成用溶液とを混合し、溶剤を除去するニードーコーター法；等が挙げられる。

被覆層形成用溶液を構成する溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂の種類や、塗布適性等を勘案して選択すればよい。

【0094】

被覆層の平均厚は、例えば0.1 μm 以上1 μm 以下が好ましい。

10

【0095】

被覆層による芯材表面の被覆率は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、100%であってもよい。

【0096】

第一のキャリアの体積平均粒径は、例えば20 μm 以上50 μm 以下が好ましい。

【0097】

<静電荷像現像剤セット>

本実施形態に係る静電荷像現像剤セット（「現像剤セット」とも称する。）は、トナー及び前記式（1）を満たす第一のキャリアを含む現像剤と、補給用トナーと、補給用キャリアとして前記式（2）を満たす第二のキャリアと、を含む。補給用トナーは、第一のキャリアと共に現像剤を構成するトナーと同じ構成でもよく異なる構成でもよいが、同じ構成のトナーが好ましい。

20

【0098】

本実施形態に係る現像剤セットを構成する静電荷像現像剤において、トナーと第一のキャリアとの混合比（質量比）は、例えば3：100乃至12：100であり、5：100乃至9：100であることが好ましい。

【0099】

以下、本実施形態に係る現像剤セットを構成するトナーについて、材料、製造方法、物性などを詳細に説明する。

【0100】

30

[トナー]

トナーは、トナー粒子を含み、さらに外添剤を含んでもよい。即ち、本実施形態は、トナー粒子をトナーとして用いてもよく、トナー粒子に外添剤を外添してトナーとして用いてもよい。

【0101】

（トナー粒子）

トナー粒子は、例えば、結着樹脂と、必要に応じて、着色剤と、離型剤と、その他添加剤と、を含んで構成される。

【0102】

－結着樹脂－

40

結着樹脂としては、例えば、スチレン類（例えばスチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等）、（メタ）アクリル酸エステル類（例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等）、エチレン性不飽和ニトリル類（例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等）、ビニルエーテル類（例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等）、ビニルケトン類（ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等）、オレフィン類（例えばエチレン、プロピレン、ブタジエン等）等の単量体の単独重合体、又はこれら単量体を2種以上組み合わせた共重合体からなるビニル系樹脂が挙げられる。

50

結着樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、変性ロジン等の非ビニル系樹脂、これらと前記ビニル系樹脂との混合物、又は、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等も挙げられる。

これらの結着樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0103】

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂が好適である。ポリエステル樹脂としては、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合体が挙げられる。

【0104】

多価カルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えばシュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アルケニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸等）、脂環式ジカルボン酸（例えばシクロヘキサンジカルボン酸等）、芳香族ジカルボン酸（例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等）、これらの無水物、又はこれらの低級（例えば炭素数1以上5以下）アルキルエステルが挙げられる。これらの中でも、多価カルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸が好ましい。

多価カルボン酸は、ジカルボン酸と共に、架橋構造又は分岐構造をとる3価以上のカルボン酸を併用してもよい。3価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの無水物、又はこれらの低級（例えば炭素数1以上5以下）アルキルエステル等が挙げられる。

多価カルボン酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0105】

多価アルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等）、脂環式ジオール（例えばシクロヘキサングリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等）、芳香族ジオール（例えばビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等）が挙げられる。これらの中でも、多価アルコールとしては、例えば、芳香族ジオール、脂環式ジオールが好ましく、より好ましくは芳香族ジオールである。

多価アルコールとしては、ジオールと共に、架橋構造又は分岐構造をとる3価以上の多価アルコールを併用してもよい。3価以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが挙げられる。

多価アルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0106】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、50℃以上80℃以下が好ましく、50℃以上65℃以下がより好ましい。

ガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）により得られたDSC曲線より求め、より具体的にはJIS K 7121-1987「プラスチックの転移温度測定方法」のガラス転移温度の求め方に記載の「補外ガラス転移開始温度」により求められる。

【0107】

ポリエステル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、5000以上100000以下が好ましく、7000以上50000以下がより好ましい。ポリエステル樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、2000以上10000以下が好ましい。ポリエステル樹脂の分子量分布 M_w/M_n は、1.5以上100以下が好ましく、2以上60以下がより好ましい。

重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定する。GPCによる分子量測定は、測定装置として東ソー製GPC・HLC-8120を用い、東ソー製カラム・TSK gel SuperHM-M（15cm）を使用し、THF溶媒で行う。重量平均分子量及び数平均分子量は、この測定結果から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して算出する。

【0108】

ポリエステル樹脂は、周知の製造方法により得られる。具体的には、例えば、重合温度を180℃以上230℃以下とし、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合の際に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる方法により得られる。

原料の単量体が、反応温度下で溶解又は相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させてもよい。この場合、重縮合反応は溶解補助剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪い単量体が存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪い単量体とその単量体と重縮合予定の酸又はアルコールとを縮合させておいてから主成分と共に重縮合させるとよい。

【0109】

結着樹脂の含有量としては、例えば、トナー粒子全体に対して、40質量%以上95質量%以下が好ましく、50質量%以上90質量%以下がより好ましく、60質量%以上85質量%以下がさらに好ましい。

【0110】

—着色剤—

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、ピグメントイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ピグメントレッド、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート等の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系等の染料；が挙げられる。

着色剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0111】

着色剤は、必要に応じて表面処理された着色剤を用いてもよく、分散剤と併用してもよい。また、着色剤は、複数種を併用してもよい。

【0112】

着色剤の含有量としては、例えば、トナー粒子全体に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましく、3質量%以上15質量%以下がより好ましい。

【0113】

—離型剤—

離型剤としては、例えば、炭化水素系ワックス；カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス；モンタンワックス等の合成又は鉱物・石油系ワックス；脂肪酸エステル、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス；などが挙げられる。離型剤は、これに限定されるものではない。

【0114】

離型剤の融解温度は、50℃以上110℃以下が好ましく、60℃以上100℃以下がより好ましい。

融解温度は、示差走査熱量測定（DSC）により得られたDSC曲線から、JIS K 7121-1987「プラスチックの転移温度測定方法」の融解温度の求め方に記載の「融解ピーク温度」により求める。

【0115】

離型剤の含有量としては、例えば、トナー粒子全体に対して、1質量%以上20質量%以下が好ましく、5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

【0116】

—その他の添加剤—

その他の添加剤としては、例えば、磁性体、帯電制御剤、無機粉体等の周知の添加剤が挙げられる。これらの添加剤は、内添剤としてトナー粒子に含まれる。

【0117】

トナー粒子の特性等

トナー粒子は、単層構造のトナー粒子であってもよいし、芯部（コア粒子）と芯部を被覆する被覆層（シェル層）とで構成された所謂コア・シェル構造のトナー粒子であってもよい。

ここで、コア・シェル構造のトナー粒子は、例えば、結着樹脂と必要に応じて着色剤及び離型剤等のその他添加剤とを含んで構成された芯部と、結着樹脂を含んで構成された被覆層と、で構成されていることがよい。

【0118】

トナー粒子の体積平均粒径（ D_{50v} ）としては、 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0119】

トナー粒子の各種平均粒径、及び各種粒度分布指標は、コールターマルチサイザーII（ベックマン・コールター社製）を用い、電解液はISOTON-II（ベックマン・コールター社製）を使用して測定される。

測定に際しては、分散剤として、界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい）の5質量%水溶液2ml中に測定試料を0.5mg以上50mg以下加える。これを電解液100ml以上150ml以下中に添加する。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で1分間分散処理を行い、コールターマルチサイザーIIにより、アパーチャー径として $100\mu\text{m}$ のアパーチャーを用いて $2\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の範囲の粒径の粒子の粒度分布を測定する。サンプリングする粒子数は5000個である。

測定される粒度分布を基にして分割された粒度範囲（チャンネル）に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描いて、累積16%となる粒径を体積粒径 D_{16v} 、数粒径 D_{16p} 、累積50%となる粒径を体積平均粒径 D_{50v} 、数平均粒径 D_{50p} 、累積84%となる粒径を体積粒径 D_{84v} 、数粒径 D_{84p} と定義する。

これらを用いて、体積平均粒度分布指標（ GSD_v ）は $(D_{84v}/D_{16v})^{1/2}$ 、数平均粒度分布指標（ GSD_p ）は $(D_{84p}/D_{16p})^{1/2}$ として算出される。

【0120】

トナー粒子の形状係数 $SF1$ としては、110以上150以下が好ましく、120以上140以下がより好ましい。

【0121】

形状係数 $SF1$ は、下記式により求められる。

$$\text{式： } SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

上記式中、 ML はトナーの絶対最大長、 A はトナーの投影面積を各々示す。

具体的には、形状係数 $SF1$ は、主に顕微鏡画像又は走査型電子顕微鏡（SEM）画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化され、以下のようにして算出される。すなわち、スライドガラス表面に散布した粒子の光学顕微鏡像をビデオカメラによりルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個の粒子の最大長と投影面積を求め、上記式によって計算し、その平均値を求めることにより得られる。

【0122】

（外添剤）

外添剤としては、例えば、無機粒子が挙げられる。該無機粒子として、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $CaO \cdot SiO_2$ 、 $K_2O \cdot (TiO_2)_n$ 、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 等が挙げられる。

【0123】

外添剤としての無機粒子の表面は、疎水化処理が施されていることがよい。疎水化処理は、例えば疎水化処理剤に無機粒子を浸漬する等して行う。疎水化処理剤は特に制限されないが、例えば、シラン系カップリング剤、シリコーンオイル、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

疎水化処理剤の量としては、通常、例えば、無機粒子100質量部に対して、1質量部以上10質量部以下である。

【0124】

外添剤としては、樹脂粒子（ポリスチレン、PMMA、メラミン樹脂等の樹脂粒子）、クリーニング活剤（例えば、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の粒子）等も挙げられる。

10

【0125】

外添剤の外添量としては、例えば、トナー粒子に対して、0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.01質量%以上2.0質量%以下がより好ましい。

【0126】

（トナーの製造方法）

次に、本実施形態に係るトナーの製造方法について説明する。

本実施形態に係るトナーは、トナー粒子を製造後、トナー粒子に対して、外添剤を外添することで得られる。

【0127】

トナー粒子は、乾式製法（例えば、混練粉碎法等）、湿式製法（例えば凝集合一法、懸濁重合法、溶解懸濁法等）のいずれにより製造してもよい。トナー粒子の製法は、これらの製法に特に制限はなく、周知の製法が採用される。

これらの中でも、凝集合一法により、トナー粒子を得ることがよい。

20

【0128】

具体的には、例えば、トナー粒子を凝集合一法により製造する場合、

結着樹脂となる樹脂粒子が分散された樹脂粒子分散液を準備する工程（樹脂粒子分散液準備工程）と、樹脂粒子分散液中で（必要に応じて他の粒子分散液を混合した後の分散液中で）、樹脂粒子（必要に応じて他の粒子）を凝集させ、凝集粒子を形成する工程（凝集粒子形成工程）と、凝集粒子が分散された凝集粒子分散液を加熱し、凝集粒子を融合・合一して、トナー粒子を形成する工程（融合・合一工程）と、を経て、トナー粒子を製造する。

30

【0129】

以下、各工程の詳細について説明する。

以下の説明では、着色剤、及び離型剤を含むトナー粒子を得る方法について説明するが、着色剤、離型剤は、必要に応じて用いられるものである。無論、着色剤、離型剤以外のその他添加剤を用いてもよい。

【0130】

－樹脂粒子分散液準備工程－

結着樹脂となる樹脂粒子が分散された樹脂粒子分散液と共に、例えば、着色剤粒子が分散された着色剤粒子分散液、離型剤粒子が分散された離型剤分散液を準備する。

40

【0131】

樹脂粒子分散液は、例えば、樹脂粒子を界面活性剤により分散媒中に分散させることにより調製する。

【0132】

樹脂粒子分散液に用いる分散媒としては、例えば水系媒体が挙げられる。

水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0133】

界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系

50

、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも特に、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤が挙げられる。非イオン系界面活性剤は、アニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤と併用してもよい。

界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0134】

樹脂粒子分散液において、樹脂粒子を分散媒に分散する方法としては、例えば回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミル等の一般的な分散方法が挙げられる。また、樹脂粒子の種類によっては、例えば転相乳化法を用いて樹脂粒子分散液中に樹脂粒子を分散させてもよい。

転相乳化法とは、分散すべき樹脂を、その樹脂が可溶性疎水性有機溶剤中に溶解せしめ、有機連続相（O相）に塩基を加えて、中和したのち、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の変換（いわゆる転相）が行われて不連続相化し、樹脂を、水媒体中に粒子状に分散する方法である。

【0135】

樹脂粒子分散液中に分散する樹脂粒子の体積平均粒径としては、例えば0.01 μm 以上1 μm 以下が好ましく、0.08 μm 以上0.8 μm 以下がより好ましく、0.1 μm 以上0.6 μm 以下がさらに好ましい。

樹脂粒子の体積平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所製、LA-700）の測定によって得られた粒度分布を用い、分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、体積について小粒径側から累積分布を引き、全粒子に対して累積50%となる粒径を体積平均粒径D50_vとして測定される。他の分散液中の粒子の体積平均粒径も同様に測定される。

【0136】

樹脂粒子分散液に含まれる樹脂粒子の含有量としては、例えば、5質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以上40質量%以下がより好ましい。

【0137】

樹脂粒子分散と同様にして、例えば、着色剤分散液、離型剤分散液も調製される。つまり、樹脂粒子分散における粒子の体積平均粒径、分散媒、分散方法、及び粒子の含有量に関しては、着色剤分散液中に分散する着色剤粒子、及び離型剤分散液中に分散する離型剤粒子についても同様である。

【0138】

—凝集粒子形成工程—

次に、樹脂粒子分散液と共に、着色剤粒子分散液と、離型剤分散液と、を混合する。

そして、混合分散液中で、樹脂粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とをヘテロ凝集させ目的とするトナー粒子の径に近い径を持つ、樹脂粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とを含む凝集粒子を形成する。

【0139】

具体的には、例えば、混合分散液に凝集剤を添加すると共に、混合分散液のpHを酸性（例えばpH2以上5以下）に調整し、必要に応じて分散安定剤を添加した後、樹脂粒子のガラス転移温度に近い温度（具体的には、例えば、樹脂粒子のガラス転移温度の-30℃以上且つガラス転移温度の-10℃以下）に加熱し、混合分散液に分散された粒子を凝集させて、凝集粒子を形成する。

凝集粒子形成工程においては、例えば、混合分散液を回転せん断型ホモジナイザーで攪拌下、室温（例えば25℃）で凝集剤を添加し、混合分散液のpHを酸性（例えばpH2以上5以下）に調整し、必要に応じて分散安定剤を添加した後に、加熱を行ってもよい。

【0140】

凝集剤としては、例えば、混合分散液に含まれる界面活性剤と逆極性の界面活性剤、無機金属塩、2価以上の金属錯体が挙げられる。凝集剤として金属錯体を用いた場合には、

10

20

30

40

50

界面活性剤の使用量が低減され、帯電特性が向上する。

凝集剤と共に、該凝集剤の金属イオンと錯体もしくは類似の結合を形成する添加剤を必要に応じて用いてもよい。この添加剤としては、キレート剤が好適に用いられる。

【0141】

無機金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩；ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体；などが挙げられる。

キレート剤としては、水溶性のキレート剤を用いてもよい。キレート剤としては、例えば、酒石酸、クエン酸、グルコン酸等のオキシカルボン酸；イミノ二酢酸（IDA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）等のアミノカルボン酸；などが挙げられる。

キレート剤の添加量としては、例えば、樹脂粒子100質量部に対して0.01質量部以上5.0質量部以下が好ましく、0.1質量部以上3.0質量部未満がより好ましい。

【0142】

－融合・合一工程－

次に、凝集粒子が分散された凝集粒子分散液を、例えば、樹脂粒子のガラス転移温度以上（例えば樹脂粒子のガラス転移温度より10℃から30℃高い温度以上）に加熱して、凝集粒子を融合・合一し、トナー粒子を形成する。

【0143】

以上の工程を経て、トナー粒子が得られる。

凝集粒子が分散された凝集粒子分散液を得た後、当該凝集粒子分散液と、樹脂粒子が分散された樹脂粒子分散液と、をさらに混合し、凝集粒子の表面にさらに樹脂粒子を付着するように凝集して、第2凝集粒子を形成する工程と、第2凝集粒子が分散された第2凝集粒子分散液に対して加熱をし、第2凝集粒子を融合・合一して、コア／シェル構造のトナー粒子を形成する工程と、を経て、トナー粒子を製造してもよい。

【0144】

ここで、融合・合一工程終了後は、溶液中に形成されたトナー粒子を、公知の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て乾燥した状態のトナー粒子を得る。

洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことがよい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等を施すことがよい。また、乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等を施すことがよい。

【0145】

そして、本実施形態に係るトナーは、例えば、得られた乾燥状態のトナー粒子に、外添剤を添加し、混合することにより製造される。混合は、例えばVブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディーゲミキサー等によって行うことがよい。さらに、必要に応じて、振動篩分機、風力篩分機等を使ってトナーの粗大粒子を取り除いてもよい。

【0146】

<画像形成装置／画像形成方法>

本実施形態に係る画像形成装置は、像保持体と、像保持体の表面を帯電する帯電手段と、帯電した像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、静電荷像現像剤により、像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着手段と、補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、現像手段内の静電荷像現像剤に補給用トナー及び補給用キャリアを補給する補給手段と、を備える。

本実施形態に係る画像形成装置は、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットが適用され、現像手段が、該現像手段の使用開始時において、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する静電荷像現像剤を収容しており、補給手段が、本実施形態に係る静電荷像現

10

20

30

40

50

像剤セットを構成する補給用トナー及び第二のキャリアを収容している。

【0147】

本実施形態に係る画像形成装置では、像保持体の表面を帯電する帯電工程と、帯電した像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容する現像手段により、像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着工程と、現像手段内の静電荷像現像剤に補給用トナー及び補給用キャリアを補給する補給工程と、を有する画像形成方法（本実施形態に係る画像形成方法）が実施される。

本実施形態に係る画像形成方法は、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットが適用され、現像手段が、該現像手段の使用開始時において、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する静電荷像現像剤を収容しており、補給工程が、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する補給用トナー及び第二のキャリアを現像手段内の静電荷像現像剤に補給する。

【0148】

本実施形態に係る画像形成装置は、像保持体の表面に形成されたトナー画像を直接記録媒体に転写する直接転写方式の装置；像保持体の表面に形成されたトナー画像を中間転写体の表面に一次転写し、中間転写体の表面に転写されたトナー画像を記録媒体の表面に二次転写する中間転写方式の装置；トナー画像の転写後、帯電前の像保持体の表面をクリーニングするクリーニング手段を備えた装置；トナー画像の転写後、帯電前に像保持体の表面に除電光を照射して除電する除電手段を備える装置；等の周知の画像形成装置が適用される。

本実施形態に係る画像形成装置が中間転写方式の装置の場合、転写手段は、例えば、表面にトナー画像が転写される中間転写体と、像保持体の表面に形成されたトナー画像を中間転写体の表面に一次転写する一次転写手段と、中間転写体の表面に転写されたトナー画像を記録媒体の表面に二次転写する二次転写手段と、を有する構成が適用される。

【0149】

本実施形態に係る画像形成装置において、例えば、現像手段及び補給手段を含む部分が、画像形成装置に対して脱着されるカートリッジ構造（プロセスカートリッジ）であってもよい。プロセスカートリッジとしては、例えば、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する静電荷像現像剤を収容している現像手段と、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する補給用トナー及び第二のキャリアを収容している補給手段と、を備えるプロセスカートリッジが好適に用いられる。

【0150】

以下、本実施形態における現像手段及び補給手段について、より具体的に説明する。

【0151】

現像手段は、トナー及びキャリアが補給される一方で劣化したキャリアを多く含む現像剤（劣化現像剤）を排出する、トリクル現像方式を採用している。

現像手段は、例えば、現像剤を収容する現像剤収容室、現像剤収容室に設けられ、現像剤を攪拌し且つ搬送する攪拌手段（例えば、スクリュウ）、トナーを保持して像保持体の表面へ搬送する現像部材（例えば、ロール状の部材）、補給用トナーを受け入れるトナー補給口、補給用キャリアを受け入れるキャリア補給口、及び、劣化した現像剤を排出する現像剤排出口を備える。トナー補給口、キャリア補給口、及び現像剤排出口はそれぞれ、現像剤収容室に設けられ、開閉可能な機構であることが好ましい。

【0152】

現像剤収容室の内部において、現像剤は攪拌手段によって攪拌され、トナーがキャリアとの摩擦によって帯電する。帯電したトナーの一部は、現像部材に保持され像保持体の表面へ搬送される。現像剤収容室には、トナー補給口及びキャリア補給口から、トナー及びキャリアが補給され、一方、攪拌によって劣化したキャリアを多く含む現像剤は、現像剤排出口から徐々に排出される。

【0153】

補給手段は、例えば、補給用トナーを収容する補給用トナー収容室、補給用キャリアを収容する補給用キャリア収容室、補給用トナー収容室と現像手段とをつなぐトナー補給路、及び、補給用キャリア収容室と現像手段とをつなぐキャリア補給路を備える。補給用トナー収容室および補給用キャリア収容室は、画像形成装置に着脱可能なカートリッジでもよい。

【0154】

なお、トナー補給路とキャリア補給路とは、現像手段の手前で連結し一つの経路になっていてもよく、この場合、現像手段には、トナー補給口とキャリア補給口とを兼ねる一つの補給口が設けられていてもよい。

また、補給手段には、補給用トナー収容室と補給用キャリア収容室とを兼ねる一つの収容室が設けられ、該収容室に補給用トナーと第二のキャリアとが混合された現像剤が収容されていてもよい。

【0155】

現像手段の現像剤収容室に収容されている現像剤は、トナーとキャリアとの混合比（質量比）が、例えば3：100乃至12：100であり、5：100乃至9：100であることが好ましい。この範囲を満足する現像剤が、使用開始時において現像剤収容室に収容されていることが望ましい。また、この範囲を満足するように、補給用トナー及び補給用キャリアが補給手段から現像手段へと補給されることが望ましい。

【0156】

本実施形態に係る画像形成装置および画像形成方法は、現像手段に収容されている現像剤が下記式（3）を満たすことが望ましい。

$$\text{式（3）} \quad 0.6 \leq B' / B \leq 1.4$$

【0157】

式（3）中のB及びB'は、現像手段内に収容されている現像剤の総質量であり、トナー載り量 4.2 g/m^2 、面積 0.06 m^2 の画像を30,000枚形成する前の総質量をBとし、形成した後の総質量をB'とする。

【0158】

上記条件で画像を形成した場合において、現像手段に収容されている現像剤量の変動が式（3）の範囲内であると、画像形成を長期に亘って繰り返した場合に起こるオーガーマークの発生が抑制される。

【0159】

以下、本実施形態に係る画像形成装置の一例を示すが、これに限定されるわけではない。以下の説明においては、図に示す主要部を説明し、その他はその説明を省略する。

【0160】

図1は、本実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

図1に示す画像形成装置は、色分解された画像データに基づくイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の各色の画像を出力する電子写真方式の第1乃至第4の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10K（画像形成手段）を備えている。これらの画像形成ユニット（以下、単に「ユニット」と称する場合がある）10Y、10M、10C、10Kは、水平方向に互いに予め定められた距離離間して並設されている。これらユニット10Y、10M、10C、10Kは、画像形成装置に対して脱着するプロセスカートリッジであってもよい。

【0161】

各ユニット10Y、10M、10C、10Kの図面における上方には、各ユニットを通して中間転写体としての中間転写ベルト20が延設されている。中間転写ベルト20は、図における左から右方向に互いに離間して配置された駆動ロール22及び中間転写ベルト20内面に接する支持ロール24に巻きつけて設けられ、第1のユニット10Yから第4のユニット10Kに向う方向に走行されるようになっている。なお、支持ロール24は、図示しないバネ等により駆動ロール22から離れる方向に力が加えられており、両者に巻

10

20

30

40

50

きつけられた中間転写ベルト 20 に張力が与えられている。また、中間転写ベルト 20 の像保持体側面には、駆動ロール 22 と対向して中間転写体クリーニング装置 30 が備えられている。

【0162】

図 1 に示す画像形成装置は、補給室 8 Y、8 M、8 C、8 K と補給路（図示せず）とで構成される補給装置（補給手段）を備えている。各ユニット 10 Y、10 M、10 C、10 K の現像装置（現像手段）4 Y、4 M、4 C、4 K はそれぞれ、補給室 8 Y、8 M、8 C、8 K と補給路で接続されている。補給室 8 Y、8 M、8 C、8 K はそれぞれ、着脱可能な補給用トナー収容室（図示せず）及び着脱可能な補給用キャリア収容室（図示せず）を備えており、補給室 8 Y、8 M、8 C、8 K から、現像装置 4 Y、4 M、4 C、4 K へ、各色トナー及びキャリアの補給がなされる。

10

【0163】

第 1 乃至第 4 のユニット 10 Y、10 M、10 C、10 K は、同等の構成を有しているため、ここでは中間転写ベルト走行方向の上流側に配設されたイエロー画像を形成する第 1 のユニット 10 Y について代表して説明する。なお、第 1 のユニット 10 Y と同等の部分に、イエロー（Y）の代わりに、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）を付した参照符号を付すことにより、第 2 乃至第 4 のユニット 10 M、10 C、10 K の説明を省略する。

【0164】

第 1 のユニット 10 Y は、像保持体として作用する感光体 1 Y を有している。感光体 1 Y の周囲には、感光体 1 Y の表面を予め定められた電位に帯電させる帯電ロール（帯電手段の一例）2 Y、帯電された表面を色分解された画像信号に基づくレーザ光線 3 Y によって露光して静電荷像を形成する露光装置（静電荷像形成手段の一例）3、静電荷像に帯電したトナーを供給して静電荷像を現像する現像装置（現像手段の一例）4 Y、現像したトナー画像を中間転写ベルト 20 上に転写する一次転写ロール 5 Y（一次転写手段の一例）、及び一次転写後に感光体 1 Y の表面に残存するトナーを除去する感光体クリーニング装置（クリーニング手段の一例）6 Y が順に配置されている。

20

一次転写ロール 5 Y は、中間転写ベルト 20 の内側に配置され、感光体 1 Y に対向した位置に設けられている。各一次転写ロール 5 Y、5 M、5 C、5 K には、一次転写バイアスを印加するバイアス電源（図示せず）がそれぞれ接続されている。各バイアス電源は、図示しない制御部による制御によって、各一次転写ロールに印加する転写バイアスを可変する。

30

【0165】

以下、第 1 ユニット 10 Y においてイエロー画像を形成する動作について説明する。

まず、動作に先立って、帯電ロール 2 Y によって感光体 1 Y の表面が -600 V 乃至 -800 V の電位に帯電される。

感光体 1 Y は、導電性（例えば 20°C における体積抵抗率： $1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 以下）の基体上に感光層を積層して形成されている。この感光層は、通常は高抵抗（一般の樹脂の抵抗）であるが、レーザ光線 3 Y が照射されると、レーザ光線が照射された部分の比抵抗が変化する性質を持っている。そこで、帯電した感光体 1 Y の表面に、図示しない制御部から送られてくるイエロー用の画像データに従って、露光装置 3 を介してレーザ光線 3 Y を出力する。レーザ光線 3 Y は、感光体 1 Y の表面の感光層に照射され、それにより、イエロー画像パターンの静電荷像が感光体 1 Y の表面に形成される。

40

【0166】

静電荷像とは、帯電によって感光体 1 Y の表面に形成される像であり、レーザ光線 3 Y によって、感光層の被照射部分の比抵抗が低下し、感光体 1 Y の表面の帯電した電荷が流れ、一方、レーザ光線 3 Y が照射されなかった部分の電荷が残留することによって形成される、いわゆるネガ潜像である。

感光体 1 Y 上に形成された静電荷像は、感光体 1 Y の走行に従って予め定められた現像位置まで回転される。そして、この現像位置で、感光体 1 Y 上の静電荷像が、現像装置 4

50

Yによってトナー画像として現像され可視化される。

【0167】

現像装置4 Y内には、例えば、少なくともイエロートナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤が収容されている。イエロートナーは、現像装置4 Yの内部で攪拌されることで摩擦帯電し、感光体1 Y上に帯電した帯電荷と同極性（負極性）の電荷を有して現像剤ロール（現像剤保持体の一例）上に保持されている。そして感光体1 Yの表面が現像装置4 Yを通過していくことにより、感光体1 Y表面上の除電された潜像部にイエロートナーが静電的に付着し、潜像がイエロートナーによって現像される。イエローのトナー画像が形成された感光体1 Yは、引続き予め定められた速度で走行され、感光体1 Y上に現像されたトナー画像が予め定められた一次転写位置へ搬送される。

10

【0168】

現像装置4 Yには、画像形成の繰返しに伴ってトナーが消費されるので、補給室8 Yに収められたイエロートナーの補給がなされる。また、現像装置4 Yには、補給室8 Yから、キャリアの補給もなされる。現像装置4 Yは、現像剤排出口（図示せず）を有し、劣化したキャリアを多く含む現像剤を徐々に排出する。

【0169】

感光体1 Y上のイエロートナー画像が一次転写位置へ搬送されると、一次転写ロール5 Yに一次転写バイアスが印加され、感光体1 Yから一次転写ロール5 Yに向う静電気力がトナー画像に作用され、感光体1 Y上のトナー画像が中間転写ベルト20上に転写される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（－）と逆極性の（＋）極性であり、第1ユニット10 Yでは制御部に（図示せず）によって例えば $+10\mu\text{A}$ に制御されている。

20

一方、感光体1 Y上に残留したトナーは感光体クリーニング装置6 Yで除去されて回収される。

【0170】

第2のユニット10 M以降の一次転写ロール5 M、5 C、5 Kに印加される一次転写バイアスも、第1のユニットに準じて制御されている。

こうして、第1のユニット10 Yにてイエロートナー画像の転写された中間転写ベルト20は、第2乃至第4のユニット10 M、10 C、10 Kを通して順次搬送され、各色のトナー画像が重ねられて多重転写される。

30

【0171】

第1乃至第4のユニットを通して4色のトナー画像が多重転写された中間転写ベルト20は、中間転写ベルト20と中間転写ベルト内面に接する支持ロール24と中間転写ベルト20の像保持面側に配置された二次転写ロール（二次転写手段の一例）26とから構成された二次転写部へと至る。一方、記録紙（記録媒体の一例）Pが供給機構を介して二次転写ロール26と中間転写ベルト20とが接触した隙間に予め定められたタイミングで給紙され、二次転写バイアスが支持ロール24に印加される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（－）と同極性の（－）極性であり、中間転写ベルト20から記録紙Pに向う静電気力がトナー画像に作用され、中間転写ベルト20上のトナー画像が記録紙P上に転写される。なお、この際の二次転写バイアスは二次転写部の抵抗を検出する抵抗検出手段（図示せず）により検出された抵抗に応じて決定されるものであり、電圧制御されている。

40

【0172】

この後、記録紙Pは定着装置（定着手段の一例）28における一對の定着ロールの圧接部（ニップ部）へと送り込まれトナー画像が記録紙P上へ定着され、定着画像が形成される。

【0173】

トナー画像を転写する記録紙Pとしては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙が挙げられる。記録媒体は記録紙P以外にも、OHPシート等も挙げられる。

50

定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させるには、記録紙Pの表面も平滑が好ましく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等が好適に使用される。

【0174】

カラー画像の定着が完了した記録紙Pは、排出部へ向けて搬出され、一連のカラー画像形成動作が終了される。

【0175】

<プロセスカートリッジ>

本実施形態に係るプロセスカートリッジについて説明する。

本実施形態に係るプロセスカートリッジは、トナー及びキャリアを含む静電荷像現像剤を収容し、静電荷像現像剤により、像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、補給用トナー及び補給用キャリアを収容し、現像手段内の静電荷像現像剤に補給用トナー及び補給用キャリアを補給する補給手段と、を備え、画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジである。

本実施形態に係るプロセスカートリッジは、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットが適用され、現像手段が、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する静電荷像現像剤を収容しており、補給手段が、本実施形態に係る静電荷像現像剤セットを構成する補給用トナー及び第二のキャリアを収容している。

【0176】

本実施形態に係るプロセスカートリッジは、上記構成に限られず、現像手段と、補給手段と、その他、必要に応じて、例えば、像保持体、帯電手段、静電荷像形成手段、及び転写手段等のその他手段から選択される少なくとも一つと、を備える構成であってもよい。

【実施例】

【0177】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

以下において、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0178】

<トナーの製造>

[スチレンアクリル樹脂粒子分散液の調製]

- ・スチレン : 320部
- ・n-ブチルアクリレート : 80部
- ・アクリル酸 : 12部
- ・10-ドデカンチオール : 2部

上記の材料を混合して溶解した混合物を、非イオン性界面活性剤（三洋化成製ノニポール400）6部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬製ネオゲンSC）10部を添加したイオン交換水550部にフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、ここに、過硫酸アンモニウム4部を添加したイオン交換水50部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間乳化重合を継続した。その結果、体積平均粒径（D50v）210nm、ガラス転移温度（Tg）50℃、重量平均分子量（Mw）38000、固形分量30%のスチレンアクリル樹脂粒子分散液（1）を得た。

【0179】

[離型剤分散液の調製]

- ・パラフィンワックス（日本精蝋社製HN P-9） : 50部
- ・アニオン性界面活性剤（第一工業製薬製ネオゲンSC） : 2部
- ・イオン交換水 : 200部

上記の材料を120℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製ウルトラタラックスT50）で十分に混合し分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径200nm、固形分量20%の離型剤分散液（1）を得た。

【0180】

[着色剤分散液の調製]

- ・シアン顔料（大日精化社製、C.I. Pigment Blue 15:3）：20部
- ・アニオン性界面活性剤（第一工業製薬製ネオゲンSC）：2部
- ・イオン交換水：80部

上記の材料を混合し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー（スギノマシン製HJP30006）により1時間分散し、体積平均粒径180nm、固形分量20%の着色剤分散液（1）を得た。

【0181】

[トナー粒子の作製]

- ・スチレンアクリル樹脂粒子分散液（1）：200部
- ・離型剤分散液（1）：30部
- ・着色剤分散液（1）：25部
- ・ポリ塩化アルミニウム：0.4部
- ・イオン交換水：100部

上記の材料をステンレス製フラスコに投入し、ホモジナイザー（IKA社製ウルトラタラックスT50）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、ここに、スチレンアクリル樹脂粒子分散液（1）を70部追加した。

その後、濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて系内のpHを8.0に調整した後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁力シールして攪拌を継続しながら90℃まで加熱して3時間保持した。反応終了後、降温速度2℃/分で冷却し、濾過し、イオン交換水で洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を行った。これをさらに30℃のイオン交換水3Lを用いて再分散し、15分間300rpmで攪拌し洗浄した。この洗浄操作をさらに6回繰り返し、濾液のpHが7.54、電気伝導度6.5μS/cmとなったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりNo.5A濾紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を12時間継続してトナー粒子を得た。トナー粒子は、体積平均粒径が6.5μmであり、体積平均粒度分布指標が1.2であり、形状係数SF1が1.22であった。

【0182】

[外添剤の外添]

トナー粒子100部に、疎水性チタニア（富士チタン工業社製のJMT2000）1.2部及び疎水性シリカ（日本アエロジル社製のRY50）1.8部を加え、ヘンシェルミキサーにて混合し外添トナーを得た。

【0183】

<キャリアAの製造>

樹脂被覆型の磁性キャリアであり、オイル処理されていないシリコン粒子を被覆層に含むキャリアA1～A4を製造した。

【0184】

<キャリアA1>

[シリコン粒子の作製]

メチルビニルポリシロキサン100部と、メチルヒドロジェンシロキサン10部とを混合し、混合物に炭酸カルシウム粉末（数平均粒径0.1μm、奥多摩工業（株）製TP-123）30部、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル1部、及び水200部を添加し、ミキサーで6,000rpm、3分間乳化を行った。その後、塩化白金酸－オレフィン錯塩を白金量として0.001部添加し、窒素雰囲気下80℃で10時間重合反応を行った。その後、塩酸を投入して炭酸カルシウムを分解後、水洗浄を行った。湿式分級して、目的とする体積粒径D16v及び体積粒径D50vを有する多孔質エラストマー粒子を選別し、100℃で12時間真空乾燥を行い、シリコン粒子を得た。

【0185】

10

20

30

40

50

[磁性キャリアの作製]

真空脱気型 5 L ニーダーにフェライト粒子 (Mn-Mg フェライト、真比重 4.7 g/cm³、体積平均粒径 45 μm、飽和磁化 60 emu/g、表面粗さ 1.5 μm) を 2,000 部入れ、さらに樹脂被覆層形成用溶液 380 部を入れ、攪拌しながら、60℃にて -200 mmHg まで減圧し、20 分間混合した後、昇温及び減圧させ 70℃/-720 mmHg で 30 分間攪拌し乾燥させ、樹脂被覆粒子を得た。次に、目開き 75 μm の網で篩分を行い、キャリアを得た。得られたキャリア 100 部に対して、シリコン粒子 0.1 部を加えて V ブレンダーを用いて 40 rpm で 15 分間攪拌し、キャリア A1 を得た。

—樹脂被覆層形成用溶液の組成—

- ・シクロヘキシルメタクリレート/ジメチルアミノエチル共重合体樹脂：3 部
- ・トルエン：20 部

【0186】

[トータルエネルギー量の測定]

キャリア A1 を 92 部と、外添トナー 8 部とを、V ブレンダーに入れ 20 分間攪拌して混合し、その後、目開き 212 μm の篩で篩分して現像剤とした。

この現像剤を、温度 25℃/湿度 25% RH の環境下に 17 時間放置した後、パウダーレオメータ (freeman technology 社製 FT4) を用いて既述の操作および条件によりトータルエネルギー量を測定した。

【0187】

<キャリア A2>

シリコン粒子を 0.01 部に変更した以外はキャリア A1 と同様にしてキャリア A2 を作製した。

【0188】

<キャリア A3>

シリコン粒子を添加しなかった以外はキャリア A1 と同様にしてキャリア A3 を作製した。

【0189】

<キャリア A4>

フェライト粒子の体積平均粒径を 35 μm に変更した以外はキャリア A1 と同様にしてキャリア A4 を作製した。

【0190】

<キャリア B の製造>

樹脂被覆型の磁性キャリアであり、オイル処理されたシリコン粒子を被覆層に含むキャリア B1~B4 を製造した。

【0191】

<キャリア B1>

[オイル処理シリコン粒子の作製]

メチルビニルポリシロキサン 100 部と、メチルヒドロジェンシロキサン 10 部とを混合し、混合物に炭酸カルシウム粉末 (数平均粒径 0.1 μm、奥多摩工業 (株) 製 TP-123) 30 部、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1 部、及び水 200 部を添加し、ミキサーで 6,000 rpm、3 分間乳化を行った。その後、塩化白金酸-オレフィン錯塩を白金量として 0.001 部添加し、窒素雰囲気下 80℃で 10 時間重合反応を行った。その後、塩酸を投入して炭酸カルシウムを分解後、水洗浄を行った。湿式分級して、目的とする体積粒径 D16v 及び体積粒径 D50v を有する多孔質エラストマー粒子を選別し、100℃で 12 時間真空乾燥を行った。

その後、ジメチルシリコンオイル 150 部をエタノール 1000 部に溶解し、多孔質エラストマー粒子 100 部と攪拌混合した後、エバポレーターを用いて溶剤のエタノールを留去し、乾燥させて、オイル処理シリコン粒子を得た。

【0192】

[磁性キャリアの作製]

10

20

30

40

50

真空脱気型 5 L ニーダーにフェライト粒子 (Mn-Mg フェライト、真比重 4.7 g/cm³、体積平均粒径 45 μm、飽和磁化 60 emu/g、表面粗さ 1.5 μm) を 2,000 部入れ、さらに樹脂被覆層形成用溶液 380 部を入れ、攪拌しながら、60℃にて -200 mmHg まで減圧し、20 分間混合した後、昇温及び減圧させ 70℃/-720 mmHg で 30 分間攪拌し乾燥させ、樹脂被覆粒子を得た。次に目開き 75 μm の網で篩分を行い、キャリアを得た。得られたキャリア 100 部に対して、オイル処理シリコン粒子 0.12 部を加えて V ブレンダーを用いて 40 rpm で 15 分間攪拌し、キャリア B1 を得た。

—樹脂被覆層形成用溶液の組成—

・シクロヘキシルメタクリレート重合体樹脂：3 部

・トルエン：20 部

【0193】

[XPS による樹脂粒子表面の分析]

X 線光電子分光装置 (日本電子社製 JPS-9000MX、励起源 Mg-Kα) の試料ホルダにキャリア B1 を固定し、X 線光電子分光装置のチャンバ内に挿入した。チャンバの真空度を 1×10^{-6} Pa 以下とし、出力を 200 W とし、XPS スペクトルを測定した。Si-O について 100 eV 付近のスペクトルを、Si 2p について 110 eV 付近のスペクトルを、C 1s について 290 eV 付近のスペクトルを、O 1s について 537 eV 付近のスペクトルを、N 1s について 404 eV 付近のスペクトルを、Mn 2p について 644 eV 付近のスペクトルを、Fe 2p について 715 eV 付近のスペクトルを、Ti 2p について 462 eV 付近のスペクトルを、Sr 3d について 138 eV 付近のスペクトルを、Mg 2s について 88 eV 付近のスペクトルを、F 1s について 694 eV 付近のスペクトルを測定した。各元素のスペクトルに基づいて、Si-O のスペクトル強度と他元素のスペクトル強度の比から、下記の式に従ってキャリア表面の樹脂粒子による被覆率を求めた。

式： $\text{Si-O} / \{ (\text{Si 2p}) + (\text{C 1s}) + (\text{O 1s}) + (\text{N 1s}) + (\text{Mn 2p}) + (\text{Fe 2p}) + (\text{Ti 2p}) + (\text{Sr 3d}) + (\text{Mg 2s}) + (\text{F 1s}) \} \times 100$

【0194】

[トータルエネルギー量の測定]

キャリア B1 を 92 部と、外添トナー 8 部とを、V ブレンダーに入れ 20 分間攪拌して混合し、その後、目開き 212 μm の篩で篩分して現像剤とした。

この現像剤を、温度 25℃/湿度 25% RH の環境下に 17 時間放置した後、パウダーレオメータ (freeman technology 社製 FT4) を用いて既述の操作および条件によりトータルエネルギー量を測定した。

【0195】

<キャリア B2>

オイル処理シリコン粒子を 0.07 部に変更した以外はキャリア B1 と同様にしてキャリア B2 を作製した。

【0196】

<キャリア B3>

オイル処理シリコン粒子を 0.008 部に変更した以外はキャリア B1 と同様にしてキャリア B3 を作製した。

【0197】

<キャリア B4>

フェライト粒子の体積平均粒径を 35 μm に変更した以外はキャリア B1 と同様にしてキャリア B4 を作製した。

【0198】

<実施例 1>

キャリア A1 を 92 部と、外添トナー 8 部とを、V ブレンダーに入れ 20 分間攪拌して混合し、その後、目開き 212 μm の篩で篩分して現像剤を得た。トリクル現像方式の画

10

20

30

40

50

像形成装置（富士ゼロックス社製 DocuPrint C3200A）を用意し、上記現像剤を現像装置に入れた。また、キャリア B1 と外添トナーを補給用キャリア収容室と補給用トナー収容室にそれぞれ入れた。

【0199】

温度 15℃／湿度 10％の環境下、紙（富士ゼロックス社製 P 紙）に、トナー載り量 4.2 g/m²、面積 0.06 m² の画像を 30,000 枚形成した。この画像形成前後の現像装置の質量をモニターし、現像装置内に収容されている現像剤の総量比を求めた。

また、30,000 枚目の画像を肉眼で観察し、下記基準に従ってオーガーマークを評価した。A 及び B が実使用上問題なく使用できるレベルである。

－評価基準－

- A：白筋が認められない。
- B：白筋がかすかに認められる。
- C：白筋が認められる。
- D：白筋がはっきりと認められる。

【0200】

<実施例 2～4、比較例 1～12>

キャリアの組合せを表 2 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして画像を形成し評価した。

【0201】

各キャリアの構成及び物性を表 1 に、各実施例及び各比較例の構成及び評価結果を表 2 に示す。

【0202】

【表 1】

キャリアの種類	キャリアの構成					体積平均粒径	トータルエネルギー量
	樹脂粒子	樹脂粒子のオイル処理	樹脂粒子の体積平均粒径	キャリアに占める樹脂粒子の質量割合	キャリア表面の樹脂粒子による被覆率		
キャリア A1	シリコンゴム	なし	5 μm	0.1%	未分析	45 μm	190mJ
キャリア A2	シリコンゴム	なし	5 μm	0.01%	未分析	45 μm	170mJ
キャリア A3	なし	—	—	—	未分析	45 μm	150mJ
キャリア A4	シリコンゴム	なし	5 μm	0.1%	未分析	35 μm	250mJ
キャリア B1	シリコンゴム	有り	5 μm	0.12%	1%	45 μm	240mJ
キャリア B2	シリコンゴム	有り	5 μm	0.07%	0.5%	45 μm	220mJ
キャリア B3	シリコンゴム	有り	5 μm	0.008%	0.1%	45 μm	180mJ
キャリア B4	シリコンゴム	有り	5 μm	0.12%	1%	35 μm	300mJ

【0203】

【表 2】

	キャリアの種類		現像剤の総量比 (経時／初期)	オーガー マーク
	初期	補給		
実施例1	キャリアA1	キャリアB1	0.95	A
実施例2	キャリアA2	キャリアB1	0.70	B
比較例1	キャリアA3	キャリアB1	0.54	D
比較例2	キャリアA4	キャリアB1	1.50	C
実施例3	キャリアA1	キャリアB2	0.95	A
実施例4	キャリアA2	キャリアB2	0.65	B
比較例3	キャリアA3	キャリアB2	0.49	D
比較例4	キャリアA4	キャリアB2	1.45	C
比較例5	キャリアA1	キャリアB3	0.50	D
比較例6	キャリアA2	キャリアB3	0.45	D
比較例7	キャリアA3	キャリアB3	0.42	D
比較例8	キャリアA4	キャリアB3	0.52	D
比較例9	キャリアA1	キャリアB4	1.54	C
比較例10	キャリアA2	キャリアB4	1.45	C
比較例11	キャリアA3	キャリアB4	1.46	C
比較例12	キャリアA4	キャリアB4	1.60	C

【符号の説明】

【0204】

- 1 Y、1 M、1 C、1 K 感光体（像保持体の一例）
 2 Y、2 M、2 C、2 K 帯電ロール（帯電手段の一例）
 3 露光装置（静電荷像形成手段の一例）
 3 Y、3 M、3 C、3 K レーザ光線
 4 Y、4 M、4 C、4 K 現像装置（現像手段の一例）
 5 Y、5 M、5 C、5 K 一次転写ロール（一次転写手段の一例）
 6 Y、6 M、6 C、6 K 感光体クリーニング装置（クリーニング手段の一例）
 8 Y、8 M、8 C、8 K 補給室
 10 Y、10 M、10 C、10 K 画像形成ユニット
 20 中間転写ベルト（中間転写体の一例）
 22 駆動ロール
 24 支持ロール
 26 二次転写ロール（二次転写手段の一例）
 28 定着装置（定着手段の一例）
 30 中間転写体クリーニング装置
 P 記録紙（記録媒体の一例）

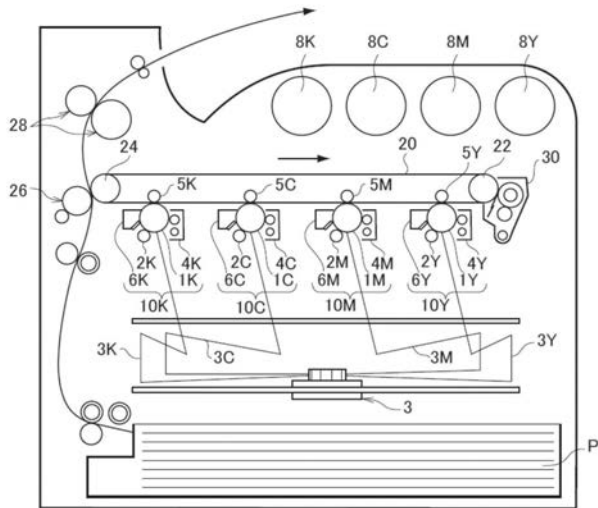
10

20

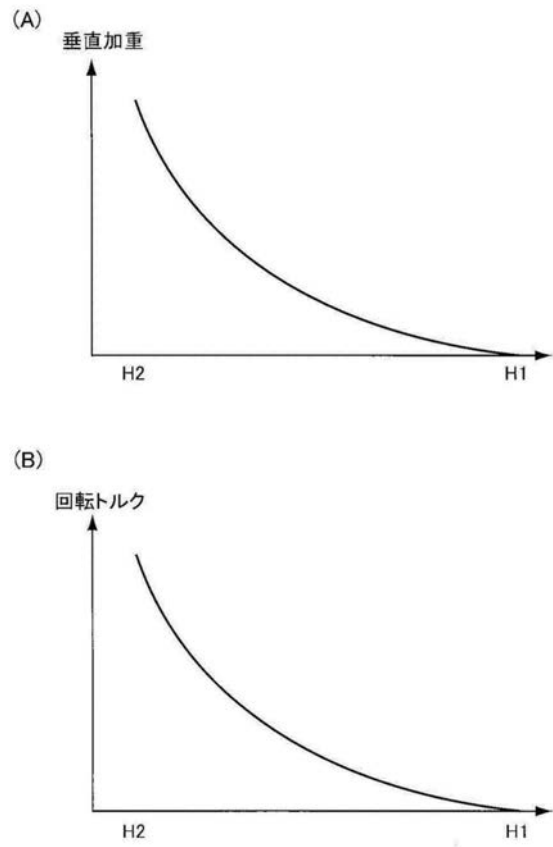
30

40

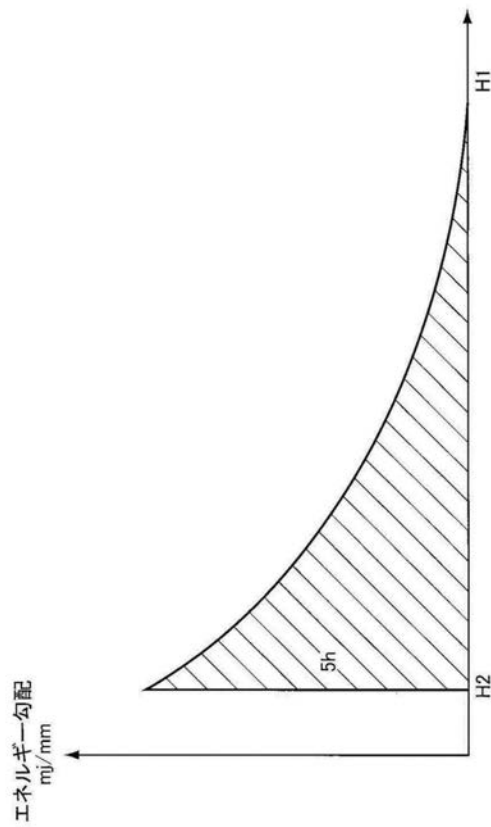
【図 1】



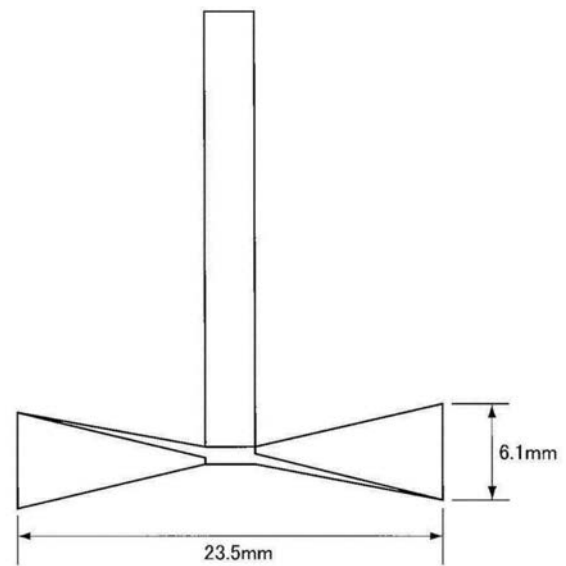
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 飯塚 章洋

神奈川県南足柄市竹松1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H500 AB04 CA04 CA16 CA17 CB02 EA44E EA56A EA62E FA04