

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4508387号
(P4508387)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006.01)

G O 3 G 15/08 5 O 1 D

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08

請求項の数 13 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-266575 (P2000-266575)
 (22) 出願日 平成12年9月4日(2000.9.4)
 (65) 公開番号 特開2002-72666 (P2002-72666A)
 (43) 公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)
 審査請求日 平成19年8月23日(2007.8.23)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (72) 発明者 大竹 智
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 後関 康秀
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 藤島 健司
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像装置及びプロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負帯電性トナー；該負帯電性トナーが容れられている容器；該容器に容れられている該負帯電性トナーを担持し、且つ搬送する現像剤担持体；および該現像剤担持体上に形成される該負帯電性トナーの層の層厚を規制するための現像剤層厚規制部材；を有する現像装置において、該現像剤担持体が、基体と、表面層としての樹脂層とを有し、該樹脂層は、分子構造中に -NH₂基、=NH基または -NH- 結合を有する結着樹脂と、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体とを含む樹脂組成物を加熱および硬化させて形成されてなるものであり、且つ該樹脂層は、該負帯電性トナーに対する負帯電付与性を有しているものであることを特徴とする現像装置。

【請求項2】

前記共重合体は、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合比(重量%)が、98:2~80:20であり、且つ、重量平均分子量が2,000~50,000である請求項1に記載の現像装置。

【請求項3】

前記スルホン酸含有アクリルアミド系単量体が2-アクリルアミド-2-メチルプロパ

10

20

ンスルホン酸である請求項 1 又は 2 に記載の現像装置。

【請求項 4】

前記結着樹脂が、分子構造中に $-NH_2$ 基、 $=NH$ 基または $-NH-$ 結合を有するフェノール樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の現像装置。

【請求項 5】

前記フェノール樹脂が、含窒素化合物を触媒として用いて製造されたフェノール樹脂である請求項 4 に記載の現像装置。

【請求項 6】

前記含窒素化合物が、アンモニアである請求項 5 に記載の現像装置。

【請求項 7】

前記結着樹脂が、ポリアミド樹脂およびポリウレタン樹脂から選ばれる少なくとも一方である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の現像装置。

【請求項 8】

前記樹脂層は、導電性微粉末が含有された導電性の樹脂層である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の現像装置。

【請求項 9】

前記樹脂層は、固体潤滑剤が含有された樹脂層である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の現像装置。

【請求項 10】

前記樹脂層中に、更に個数平均粒径が $0.3 \sim 30 \mu m$ の、樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が含有されている請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の現像装置。

【請求項 11】

樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が真密度が $3 g/cm^3$ 以下の球状粒子である請求項 10 に記載の現像装置。

【請求項 12】

樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が、導電性の球状粒子である請求項 10 又は 11 に記載の現像装置。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の現像装置を有してい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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法及び磁気記録法等に用いられる、静電潜像担持体上に形成された潜像を現像剤により現像して顕像化するための現像剤担持体を有する現像装置及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段により静電潜像担持体（感光体ドラム）上に電氣的潜像を形成し、次いで、該静電潜像を現像剤（トナー）で現像を行なって可視像化してトナー像とし、必要に応じて紙等の転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電子写真法における現像方式は、主として、一成分現像方式と二成分現像方式とに分けられる。

【0003】

二成分現像方法は、トナーとキャリアを攪拌することにより、各々を摩擦帯電させ、この帯電したトナーを用いて静電潜像を可視像化する。この方法に属するものとしては、トナーを搬送するキャリアの種類により、下記のように称される方法がある。即ち、鉄粉等の磁性を有する材料を用いる磁気ブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、及び、ファーを用いるファーブラシ法等が挙げられる。

又、一成分系現像方法に属するものには、例えば、トナー粒子を噴霧状態にして用いるパウダークラウド法、トナー粒子を直接的に静電潜像面に接触させて現像する接触現像法、トナー粒子を静電潜像面に直接接触させず、トナー粒子を静電潜像と現像剤担持体間の電界の作用により潜像面に向けて飛翔させるジャンピング現像法、及び、磁性の導電性トナーを静電潜像面に接触させて現像するマグネドライ法等がある。

【 0 0 0 4 】

これらの現像方法に適用するトナーとしては、従来より、天然或いは合成樹脂中に着色剤を分散させた着色樹脂微粉体が使用されている。例えば、スチレン - アクリル樹脂やポリエステル樹脂等の結着樹脂中に、各種顔料、染料、カーボンブラック及び酸化鉄等の着色粒子を分散させたものを、平均粒径が $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度になるように微粒子化させたものがトナーとして用いられる。

10

いずれのトナーも、現像時には、現像される静電潜像の極性に応じて、正又は負の電荷を有する必要がある。トナーに電荷を保持させる方法としては、トナーの結着樹脂の摩擦帯電性を利用する方法、トナーに添加する各種粒子に摩擦帯電特性を持たせる方法が一般的であり、特に、荷電制御剤と称される特定物質をトナー中に添加することが一般的である。

【 0 0 0 5 】

一般的に現像プロセスにおいて、トナーに適正な電荷を持たせようとする場合、先ず第一は、トナーが十分な摩擦帯電可能な材料から構成されている、即ち、先に述べた、結着樹脂や添加剤、更には、荷電制御剤といった材料として適切な物質を選択することが挙げられる。しかしながら、例えば、トナー成分の大半を占める結着樹脂は、現像のみではなく、定着工程において重要な役割を担わせられるため、現像（摩擦帯電）特性ばかりを重視した材料を選択するわけにはいかない。

20

【 0 0 0 6 】

近年、省エネルギー等の観点から、より低温又は低ワットエージで定着させる技術が要求されており、トナーで言えば、定着性のよい結着樹脂を使用することが行なわれるが、一般的に、定着性のよい樹脂は、帯電性に劣るのが通例である。低エネルギーでトナーを定着させるためのトナー材料の選定方法の例として、結着樹脂の T_g （ガラス転移点）や樹脂の分子量分布において低分子量成分を増やすという方法があるが、このような結着樹脂は帯電性に劣ることが多い。又、トナーには、定着工程における耐オフセット性の向上のため、或いは、樹脂の可塑効果を強めて定着性を向上させる等の目的で、いわゆるワックス類が添加される場合が多いが、これらのワックス成分も、現像性に対しては悪い方向の特性を与え易い。

30

【 0 0 0 7 】

他方、荷電制御剤をトナーに添加し、トナーの摩擦帯電性を向上させる方法が用いられるが、ここにおいても種々の問題がある。例えば、荷電制御剤自身はトナー粒子の表層にあってその性能を発揮するわけであるが、一般的に、トナー原材料を分散混練後、微粒子化する方法で製造された場合、荷電制御剤の添加量に対する表面の存在割合が低いのは当然であり、十分な電荷を保持させるためには多めの添加量が必要となる。しかし、荷電制御剤を多量に添加させることは、他の弊害を引き起こす可能性が高くなる。例えば、顔料 / 染料系の荷電制御剤は、トナー微粒子化時に遊離したり、又、トナーに含まれるがトナー表面に露出した荷電制御剤により、感光体ドラム、ブレード（現像剤層厚規制部材）、現像スリーブ及びその他の部材が汚染され易い。又、樹脂系の荷電制御剤においては、定着性の阻害や耐オフセット性の悪化をもたらす易いことが知られている。

40

【 0 0 0 8 】

又、トナーにおいては、荷電制御剤の添加とか、トナーの体積抵抗値が高過ぎること等による、いわゆるチャージアップ現象が発生し、画像濃度の低下や画像ムラを引き起こし易いことも知られており、電荷のコントロールの難しさがある。

【 0 0 0 9 】

トナーに適正な電荷を持たせる方法の第二として、摩擦帯電付与部材を構成する材料に適

50

切なものを使用することで、トナー帯電電荷のバランスをとる方法が数多く提案されている。一般的に、現像スリーブは、その表面に現像剤を担持して搬送するのでトナーとの接触機会を多く持つことから、いずれの場合においても、トナーの電荷に対する影響力は強い。

【 0 0 1 0 】

非接触の現像装置に用いられる現像スリーブには、従来より、例えば、金属、その合金又はその化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、ブラスト及びヤスリがけ等で所定の表面粗さになるように処理したものが用いられている。しかしながら、この場合、現像剤層は、規制部材によって現像剤担持体表面に形成される現像剤層中の現像剤担持体表面近傍に存在する現像剤は、非常に高い電荷を有することとなり、現像剤担持体表面に強烈に引きつけられてしまい、これにより、後からくるトナーと担持体との摩擦機会が持たなくなるため、現像剤に好適な帯電が与えられなくなる、いわゆるチャージアップ現象を引き起こす。このような状況では、十分に満足できる現像及び転写が行われず、この結果、画像濃度が充分でない、画像ムラのある、或いは、文字飛び散りの多い等の、劣化した画質の画像になってしまう。

10

【 0 0 1 1 】

このような過剰な電荷を有する現像剤の発生や、現像剤の強固な付着を防止するため、摩擦帯電可能な樹脂中に、カーボンブラックやグラファイトの如き導電性物質や固体潤滑剤を分散させた被膜を上記現像剤担持体基体上に形成する方法が、特開平 0 1 - 2 7 7 2 6 5 号公報等に掲示されている。しかしながら、近年、電子写真画像の高精細化が要求され、プリンター装置の解像度も、6 0 0、8 0 0 及び 1 2 0 0 d p i が主流となっており、それに伴って、トナーの電荷（トリボ）も、高目で、且つ、安定化させる技術が求められている。上記に掲示された方法では、トナーのチャージアップを防止し、トリボを安定化させることは可能となったが、トリボを高めに安定化させることはできない。

20

【 0 0 1 2 】

又、現像剤担持体を潜像担持体に直接接触させ現像を行う、いわゆる接触現像方法においては、一般的には、ステンレス等の金属の主軸に、ウレタンゴム、E P D M ゴム或いはシリコンゴム等の弾性体を円筒上に成形したものや、アルミニウムやステンレス等の金属製の円筒部材の表面にエラストマーの層を形成したものが用いられている。更に、これらの場合、いわゆるゴム中には、可塑剤、加硫剤、離型剤及び低分子量成分等の不純物が含まれているため、これらが潜像担持体や現像剤層形成部材と接触した際に、ブリードしてこれらの部材及び画像に悪影響を及ぼすことから、ゴム層の表面に、バリアー層、保護層等の層を設け、上記悪影響を防止することが行なわれている。更には、最表面に、離型性のよい材料や、トナーに摩擦帯電電荷を与え易い樹脂で表面層を形成することも知られている。

30

【 0 0 1 3 】

更に、これらの摩擦帯電付与部材からなる表面層によるトナーへの電荷付与を大きくするために、表面層を形成するための結着樹脂に摩擦帯電付与性の強い、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂及び含窒素アクリル樹脂等を用いたり、結着樹脂中に更に荷電制御剤や帯電性粒子を含有させる技術が数多く開示されている。

40

【 0 0 1 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、このような摩擦帯電材料を使いこなすことは、難しい点が多く存在する。例えば、トナーと帯電部材に用いる材料における摩擦帯電量は、その材料に何をを用いるかでほぼ決まってしまう、より好ましい帯電レベルにコントロールすることは難しい。従って、現像剤担持体に求められる性能として、トナーの帯電性能に合わせて、現像プロセス上、適度な帯電レベルに合わせられることが求められており、それに加えて、削れや汚染が少なく、耐久性が良好で、長期にわたる画出しにおいても帯電レベルが安定であり、画像性能を安定させることのできるものが求められている。

【 0 0 1 5 】

50

従って、本発明の目的は、繰り返し複写又は耐久によっても現像剤担持体表面の削れや汚染が生じ難く、高耐久性を有し、長期にわたる画出しにおいても帯電レベルが安定し、画像性能を安定させることのできる現像剤担持体、それを用いた現像装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。又、本発明の目的は、異なる環境条件下においても長期に渡って、画像の濃度低下、スリーブゴースト及びカブリの発生の如き問題点を生ぜず、文字ラインのシャープ性が良好で、画像濃度の高い、高品位画像を安定して得ることのできる現像剤担持体、それを用いた現像装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。更に、本発明の目的は、トナーの帯電特性に合わせて、現像剤担持体側からトナー帯電量を好ましいレベルにコントロールすることが可能な現像剤担持体、それを用いた現像装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。

10

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、負帯電性トナー；該負帯電性トナーが容れられている容器；該容器に容れられている該負帯電性トナーを担持し、且つ搬送する現像剤担持体；および該現像剤担持体上に形成される該負帯電性トナーの層の層厚を規制するための現像剤層厚規制部材；を有する現像装置において、該現像剤担持体が、基体と、表面層としての樹脂層とを有し、該樹脂層は、分子構造中に -NH₂基、=NH基または -NH-結合を有する結着樹脂と、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体とを含有する樹脂組成物を加熱および硬化させて形成されてなるものであり、且つ該樹脂層は、該負帯電性トナーに対する負帯電付与性を有しているものであることを特徴とする現像装置である。

20

【0017】

本発明は、上記の現像装置を有していることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0018】

又、本発明の好ましい形態としては、上記共重合体において、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合比（重量％）が、98：2～80：20であり、且つ、重量平均分子量が2,000～50,000の共重合体であることが挙げられる。更には、スルホン酸含有アクリルアミド系単量体が2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることが望ましい。

30

又、前記結着樹脂が、分子構造中に -NH₂基、=NH基または -NH-結合を有するフェノール樹脂であることが好ましく、更には、フェノール樹脂が、含窒素化合物を触媒として用いて製造されたフェノール樹脂であり、更には、前記含窒素化合物が、アンモニアであり、更には、前記結着樹脂が、ポリアミド樹脂およびポリウレタン樹脂から選ばれる少なくとも一方であることが望ましい。

【0019】

又、本発明の好ましい形態としては、前記樹脂層中に、導電性微粉末及び／又は固体潤滑剤を含有した導電性樹脂層であることが好ましい。更に、本発明の好ましい形態としては、上記樹脂層中に、更に、個数平均粒径が0.3～30μmの樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が含有されている形態のもの、又、この樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が真密度が3g/cm³以下の球状粒子である形態のもの、樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子が、導電性の球状粒子であるもの等が挙げられる。

40

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは、前記した従来技術の課題について鋭意検討を行った結果、現像剤担持体表面の樹脂層中に、少なくとも、結着樹脂と、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体とを含有させ、該結着樹脂中の一部又は全てに、その分子構造中に、少なくとも -NH₂基、=NH基、若しくは -NH-結合のいずれかを含有させたものを用いることによって、現像剤（トナー）を迅速に帯電させることが可能であり、且つ、適切な帯電量

50

に保持できるにもかかわらず、トナー部分の汚染がし難く、又、高湿環境においても高い帯電量が得られ、低湿環境においても帯電過剰となることのない現像剤担持体を得ることができることを知見して本発明に至った。

【0021】

ここで現像装置における現像剤と該樹脂層との関係について述べる。負帯電性トナーに対して、上記構成を有する本発明の現像剤担持体を用いれば、トリボを均一且つ十分にトナーに付与することができ、トナーの帯電量を高めに保持できるようになる。更に、トナー中に、顔料系の帯電制御剤や、シリカ或いはテフロン等の微粉体を添加してトナーのトリボを高めようとする場合と比べて、本発明の好ましい形態のように、現像剤担持体の表面を形成する樹脂層中に、導電性微粉末や固体潤滑剤、或いは、樹脂層表面に凹凸を形成する

10

【0022】

本発明において、現像剤担持体表面に、摩擦帯電付与部材として以上に述べたような構成の樹脂層を用いると、トナーに対して良好な負帯電付与性が得られることについての明確な理由は定かではないが、下記のように考えている。即ち、本発明において用いる、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体と、その一部又は全てに、その分子構造中に、少なくとも、 $-NH_2$ 基、 $=NH$ 基、若しくは $-NH-$ 結合のいずれかを有する結着樹脂とを組み合わせ使用し、更に、これらを均一に混合させた樹脂組成物を利用して現像剤担持体表面に樹脂層を形成することによって、上記共重合体と結着樹脂との構造的な相互作用が生じ、樹脂組成物全体の帯電性が均一且つ十分な正帯電性を有するようになる結果、本発明の現像剤担持体は、負帯電性トナーに対して良好な負帯電付与性を示すようになるものと考えている。

20

【0023】

本発明において使用する上記共重合体は、ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合比が98:2~80:20であり、且つ、重量平均分子量が2,000~50,000の共重合体であることが好ましい。即ち、共重合体におけるスルホン酸含有アクリルアミド系単量体の割合が2重量%より少なくなると、トナーに対し正電荷を誘起させる能力に劣る傾向がある。一方、共重合体におけるスルホン酸含有アクリルアミド系単量体の割合が20重量%よりも多くなると、耐湿性等の環境安定性の悪化や、樹脂層を形成した場合に、被覆膜特性の低下が生じる場合があるので好ましくない。

30

【0024】

又、使用する共重合体の重量平均分子量が2,000よりも小さくなると、低分子量成分が多過ぎるため、トナーがスリーブに付着又は固着し易くなったり、樹脂層の帯電付与性が低下することが生じ易い。重量平均分子量が50,000よりも大きくなると、結着樹脂との相溶性が悪化し、環境変動や経時により安定した帯電性が得られなくなる。又、分子量が高過ぎると、溶媒中における樹脂粘度が高くなって、塗工不良を生じたり、顔料類を添加した場合には分散不良の原因となり、被覆して形成した樹脂層の組成が不均一になってトナー帯電が安定せず、更に、被覆樹脂層の表面粗さが安定せず、耐摩耗性が減少する等の原因となる。

40

【0025】

本発明において上記共重合体を製造するのに用いることのできるビニル系重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジメチル(アミノ)エチルメタクリレート、ジエチル(アミノ)メタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等が挙げられる。これらは単独で、若しくは、2種以上を混合して使用することができる。好ましい組み合わせとしては、スチレンとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの

50

組み合わせが挙げられる。尚、一般に、トナー用結着剤樹脂のガラス転移点は、70 以下乃至60 以下である場合が多いので、上記ビニル系重合性モノマーを使用するに際しては、基体を被覆して形成した樹脂層表面へのトナーの付着を避ける上で、65 以上、好ましくは70 以上、更に好ましくは90 以上のガラス転移点を有する被覆膜（樹脂層）が形成されるように、適宜に材料を選択して用いることが好ましい。

【0026】

又、上記に挙げたようなビニル系重合性単量体と共重合させるスルホン酸含有アクリルアミド系単量体としては、例えば、2 - アクリルアミドプロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - n - ブタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - n - ヘキサンスルホン酸、2 - アクリルアミド - n - オクタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - n - ドデカンスルホン酸、2 - アクリルアミド - n - テトラデカンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - フェニルプロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2, 2, 4 - トリメチルペンタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルフェニルエタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - (4 - クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - (2 - ピリジル)プロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 1 - メチルプロパンスルホン酸、3 - アクリルアミド - 3 - メチルブタンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - n - デカンスルホン酸及び2 - メタクリルアミド - n - テトラデカンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸を用いることが好ましい。

【0027】

前記ビニル系重合性単量体と、スルホン酸含有アクリルアミド系単量体を共重合させるに際して用いることのできる重合開始剤としては、過酸化物開始剤又はアゾ系開始剤等が挙げられる。中でも、その分解物がカルボキシル基を有し、負帯電性に効果のある過酸化物開始剤を用いることが好ましく、その開始剤をモノマー混合物に対して、0.5 ~ 5 重量%の範囲で用いるとよい。又、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合及び塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、メタノール、イソプロパノール及びブタノール等の低級アルコールを含む有機溶剤中で、上記モノマー混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

【0028】

次に、上記したようなビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体と共に、本発明の現像剤担持体における被覆層を構成する結着樹脂について説明する。本発明においては、その一部又は全てに、その分子構造中に、少なくとも - NH₂基、= NH基、若しくは - NH - 結合のいずれかを有する結着樹脂を使用する。

【0029】

- NH₂基を有する物質としては、R - NH₂で表される第1アミン若しくはそれらを有するポリアミン、R - CO - NH₂で表される第1アミド若しくはそれらを有するポリアミド等が挙げられる。又、= NH基を有する物質としては、R = NHで表される第2アミン若しくはそれらを有するポリアミン、(R - CO)₂ = NHで表される第2アミド若しくはそれらを有するポリアミド等が挙げられる。又、- NH - 結合を有する物質としては、前述したポリアミン、ポリアミド等の他に - NHCOO - 結合を有するポリウレタン等が挙げられる。そして、以上の物質を1種又は2種以上、或いは共重合体として含有し、工業的に合成された樹脂を好適に用いることができる。具体的には、例えば、アンモニアを触媒としたフェノール樹脂、ポリアミド樹脂及びウレタン樹脂等を好ましく用いることができる。

本発明において使用する結着樹脂に好適なフェノール樹脂としては、その製造工程において含窒素化合物を触媒として使用したフェノール樹脂を用いることが好ましい。即ち、本発明者らは、現像剤担持体の樹脂層に使用する結着樹脂について鋭意検討した結果、その製造工程において触媒として含窒素化合物を使用して製造されたフェノール樹脂は、加熱硬化時に、これと組み合わせて用いる前記した共重合体との構造的な相互作用を起こし易

10

20

30

40

50

いため、かかるフェノール樹脂と前記した共重合体とを用いた樹脂組成物を使用して樹脂層を形成すると、樹脂層全体の帯電性が、均一且つ十分な正帯電性を有するようになることを見いだした。

【0030】

上記した理由から、本発明における現像剤担持体上の被覆層を構成する材料の1つとして、製造工程で含窒素化合物を触媒として使用したフェノール樹脂を用いれば、良好なネガ付与性の現像装置を得ることが可能となる。フェノール樹脂の製造工程において触媒として用いることのできる含窒素化合物としては、例えば、酸性触媒としては、硫酸アンモニウム、磷酸アンモニウム、スルファミド酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム及びマレイン酸アンモニウムといった、酸のアンモニウム塩又はアミノ塩類、又、塩基性触媒としては、アンモニア、或いは、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、*N*，*N*-ジ*n*-ブチルアニリン、*N*，*N*-ジアミルアニリン、*N*，*N*-ジ*t*-アミルアニリン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、*n*-ブチルジエタノールアミン、ジ*n*-ブチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン及びヘキサメチレンテトラアミン等のアミノ化合物、ピリジン、ピコリン、ピコリン、2，4-ルチジン及び2，6-ルチジン等のピリジン或いはその誘導体、キノリン化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2，4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール及び2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール或いはその誘導体、等の含窒素複素環式化合物等が挙げられる。

【0031】

又、本発明において使用する結着樹脂に好適なポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン9、ナイロン13及びQ2ナイロン等、或いは、これらを主成分とするナイロンの共重合体等、或いは、*N*-アルキル変性ナイロン、*N*-アルコキシアルキル変性ナイロン等が挙げられ、いずれも好適に用いることができる。更には、ポリアミド変性フェノール樹脂等のようにポリアミドにて変性された各種樹脂、或いは、硬化剤としてポリアミド樹脂を用いたエポキシ樹脂、といったように、ポリアミド樹脂分を含有している樹脂であれば、いずれも好適に用いることができる。

【0032】

又、本発明において使用する結着樹脂に好適なウレタン樹脂としては、ウレタン結合を含んだ樹脂であれば、いずれも好適に用いることができる。ウレタン結合は、ポリイソシアネートとポリオールとの重合付加反応によって得られる。

【0033】

このポリウレタン樹脂の主原料となるポリイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、オルトトルイジンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、ジメチルジイソシアネート等が使用可能である。

又、ポリウレタン樹脂の主原料となるポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペートエステル、ポリブチレンアジペートエステル、ポリジエチレングリコールアジペートエステル、ポリヘキセンアジペートエステル、ポリカプロラクトンエステル等のポリエス

テルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール等が使用可能である。

【0034】

次に、上記のような成分からなる樹脂層を有する本発明の現像剤担持体の他の構成について説明する。

本発明の現像剤担持体は、基体表面に、上記した共重合体及び結着樹脂で形成された樹脂層を有するが、現像剤担持体に用いられる基体としては、例えば、金属、樹脂、ゴム或いはその複合材で作られた円柱状部材、円筒状部材及びベルト状部材が適用可能である。これらの中でも特に円筒管が好適に用いられる。円筒管としては、例えば、アルミニウム、ステンレン鋼及び真鍮の如き非磁性の金属又は合金を円筒状に成型し、その後、研磨及び研削を施したものが好適に用いられる。これらの金属製の円筒管は、画像の均一性をよくするために、高精度に成型或いは加工されて用いられる。例えば、長手方向の真直度は、好ましくは30 µm以下、より好ましくは20 µm以下がよく、スリーブと感光ドラムとの間隙の振れ、例えば、垂直面に対して均一なスペーサーを介して突き当て、スリーブを回転させた場合の垂直面との間隙の振れも、好ましくは30 µm以下、より好ましくは20 µm以下であることがよい。

【0035】

更に、本発明の現像剤担持体を構成する基板表面に被覆する樹脂層に、導電性微粉末及び/又は固体潤滑剤を含有させて導電性樹脂層とすることが好ましい。潤滑性物質が分散された樹脂層を現像剤担持体の基体表面に形成することで、より本発明の効果が促進できる。この際に使用することのできる潤滑性物質としては、例えば、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、雲母、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石及びステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等の固体潤滑剤が挙げられる。これらの中でも特にグラファイトが、樹脂層の導電性を損なわないので好ましい。この際に使用する固体潤滑剤としては、その個数平均粒径が、0.2 ~ 20 µm程度のもの、より好ましくは、個数平均粒径が1 ~ 15 µmのものを使用するとよい。

【0036】

上記したような固体潤滑剤の添加量としては、結着樹脂100重量部に対して、10 ~ 120重量部の範囲であれば、特に好ましい結果を与える。即ち、添加量が120重量部を超えた場合は、被覆した樹脂層の強度の低下及びトナーの帯電量の低下が認められ、一方、10重量部未満では、長期にわたって使用した場合等、本発明の現像剤担持体を構成する樹脂層表面におけるトナー付着を防止する効果が少なくなる傾向がある。

【0037】

本発明では、基材表面に形成する樹脂層の体積抵抗を調整するため、固体潤滑剤の他に結着樹脂中に導電性微粒子を分散含有させてもよい。この際に使用する導電性微粒子としては、個数平均粒径が20 µm以下のものが好ましい。より好ましくは、10 µm以下のものが好ましく、又、表面に凹凸が形成されるのを避けるためには1 µm以下のものを使用することが好ましい。

【0038】

本発明で使用するすることのできる導電性微粒子としては、例えば、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック及びチャンネルブラック等のカーボンブラック；酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリウム、酸化アンチモン及び酸化インジウム等の金属酸化物等；アルミニウム、銅、銀及びニッケル等の金属、グラファイト、金属繊維及び炭素繊維等の無機系充填剤等が挙げられる。上述した導電性微粒子の添加量としては、結着樹脂100重量部に対して100重量部以下の範囲で使用するのが特に好ましい結果を与える。即ち、100重量部を超えると、形成する樹脂層の被膜強度の低下、及び、トナーの帯電量の低下が認められる。

【0039】

本発明の現像剤担持体の樹脂層の好ましい構成としては、上記に述べた樹脂に添加する固体潤滑剤や導電性微粒子物質に加えて、更に、樹脂層表面に凹凸を形成するために、個数

10

20

30

40

50

平均粒径が $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子を添加することが好ましい。かかる粒子を、本発明の現像剤担持体を構成する樹脂層中に分散させると、現像剤担持体の表面粗さを安定化させ、現像剤担持体上のトナーコート量を最適化することができる。この結果、前記したビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体によって得られる摩擦帯電付与効果を、更に十分に発揮させることが可能となる。上記粒子は、現像剤担持体の樹脂層表面に均一な表面粗度を保持させると同時に、樹脂層表面が摩耗した場合でも樹脂層の表面粗度の変化が少なく、且つ、トナー汚染やトナー融着を発生しにくくする効果がある。

【0040】

本発明の現像剤担持体を構成する樹脂層表面に凹凸を形成するために用いる上記粒子としては、個数平均径が $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ のもの、好ましくは個数平均径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ のものをを用いるとよい。該粒子の個数平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満では、樹脂層表面に均一な粗さを付与する効果と帯電性能を高める効果が少なく、現像剤への迅速且つ均一な帯電が不十分となると共に、樹脂層の磨耗によるトナーのチャージアップ、トナー汚染及びトナー融着が発生し、ゴーストの悪化、画像濃度低下を生じ易くなるため好ましくない。一方、個数平均粒径が $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、樹脂層表面の粗さが大きくなり過ぎ、トナーの帯電が十分に行なわれにくくなってしまうと共に、樹脂層の機械的強度が低下してしまうため好ましくない。

【0041】

本発明において、前記樹脂層表面に凹凸を形成するための粒子は球状であることが望ましい。ここで言う球状粒子における球状とは、粒子の長径/短径の比が $1.0 \sim 1.5$ 程度のもを意味しており、本発明において好ましくは、長径/短径の比が $1.0 \sim 1.2$ の粒子を使用することが好ましい。球状粒子の長径/短径の比が 1.5 を超える場合には、樹脂層表面粗さの不均一化が発生し、トナーの迅速且つ均一な帯電化及び導電性樹脂層の強度の点で好ましくない。

【0042】

更に好ましくは、球状粒子の真密度は、 3 g/cm^3 以下、好ましくは 2.7 g/cm^3 以下、より好ましくは $0.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であるとよい。即ち、球状粒子の真密度が 3 g/cm^3 を超える場合には、樹脂層中での球状粒子の分散性が不十分となるため、樹脂層表面に均一な粗さを付与しにくくなる。又、塗料の保存安定性がよくないため、ここでも均一表面凹凸を有する摩擦帯電付与部材表面が得にくくなる。球状粒子の真密度が 0.9 g/cm^3 より小さい場合にも、樹脂層中での球状粒子の分散性及び保存安定性が不十分となる。

【0043】

本発明に用いられる球状粒子は、公知の球状粒子が使用可能である。例えば、球状の樹脂粒子、球状の金属酸化物粒子及び球状の炭素化物粒子等が挙げられる。球状の粒子としては、例えば、懸濁重合、分散重合法等による球状の樹脂粒子等が用いられる。これらの中でも、球状の樹脂粒子を用いれば、より少ない添加量で、現像剤担持体表面に好適な表面粗さが得られ、更に均一な表面状態が得られ易いので好ましい。このような球状粒子としては、例えば、ポリアクリレート及びポリメタクリレート等のアクリル系樹脂粒子、ナイロン等のポリアミド系樹脂粒子、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂粒子、シリコン系樹脂粒子、フェノール系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂粒子、スチレン系樹脂粒子及びベンゾグアナミン粒子、等々が挙げられる。粉碎法により得られた樹脂粒子に、熱的に或いは物理的な球形化処理を行ってから用いてもよい。

【0044】

又、上記に挙げたような球状粒子は、その表面に無機物を付着或いは固着させて用いてもよい。この際に用いることのできる無機微粉体としては、例えば、 SiO_2 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 CrO 、 Al_2O_3 、 ZnO 及び MgO の如き酸化物、 Si_3N_4 の如き窒化物、 SiC の如き炭化物、 CaSO_4 、 BaSO_4 及び CaCO_3 の如き硫酸塩、炭酸塩、等々が挙げられる。このような無機微粉末は、カップリング剤により有機処理したものを

10

20

30

40

50

いてもよい。

【0045】

特に、結着樹脂との密着性を向上させる目的、或いは、粒子に疎水性を与える等々の目的では、カップリング剤により処理した無機微粉末を用いることが好ましい。この際に用いるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びジルコアルミネートカップリング剤等がある。より具体的には、例えば、シランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 γ -クロルエチルトリクロルシラン、 γ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び、1分子当たり2～12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々1個宛の硅素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。このようなカップリング剤で処理された無機微粉末が表面に付着或いは固着された球状樹脂粒子等を用いれば、添加させる球状粒子の樹脂層中への分散性が良好となり、形成される樹脂層表面の均一性、耐汚染性、トナーへの帯電付与性及び耐磨耗性等を向上させることができる。

10

20

【0046】

又、本発明で使用する上記したような構成の球状粒子は、導電性を有するものであることがより好ましい。即ち、球状粒子に導電性を持たせることによって、その導電性のゆえに粒子表面にチャージが蓄積しにくくなるので、現像スリーブ表面へのトナー付着の軽減やトナーの帯電付与性を向上させることができる。本発明において好適な球状粒子の導電性としては、体積抵抗値が $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^{-3} \sim 10^6 \cdot \text{cm}$ の粒子であることが好ましい。即ち、球状粒子の体積抵抗が $10^6 \cdot \text{cm}$ を超えると、摩擦によって樹脂層表面に球状粒子が露出して部分的に絶縁性となるため、これが核となってトナーの汚染や融着が発生し易くなると共に、迅速、且つ、均一な帯電が行われにくくなる恐れがある。

30

【0047】

本発明で好適に用いることができる導電性球状粒子を得る方法としては、以下に述べるような方法が好ましいが、必ずしもこれらに限定されるものではない。本発明に用いられる特に好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、例えば、球状の樹脂粒子やメソカーボンマイクロビーズを焼成することにより炭素化及び/又は黒鉛化して、低濃度且つ良導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。そして、球状の樹脂粒子に用いられる樹脂材料としては、例えば、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及びポリアクリロニトリルが挙げられる。又、メソカーボンマイクロビーズは、通常、中ピッチを加熱焼成していく過程で生成する球状結晶を多量のタール、中油及びキノリン等の溶剤で洗浄することによって製造することができる。

40

【0048】

より好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、例えば、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及びポリアクリロニトリル等の球状樹脂粒子表面に、メカノケミカル法によってバルクメソフェーズピッチを被覆し、被覆された粒子を酸化性雰囲気下で熱処理した後に焼成して炭素化及び/又は黒鉛化し、導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。

【0049】

上記に挙げたような方法で得られる導電性の球状炭素粒子は、上記したいずれの方法においても、焼成条件を変化させることによって、得られる球状炭素粒子の導電性をある程度

50

は制御することが可能であるため、本発明で使用する導電性を有する球状粒子として好ましく使用できる。又、上記の方法で得られる球状炭素粒子は、場合によっては、更に導電性を高めるために、導電性球状粒子の真密度が 3 g / cm^3 を超えない程度の範囲で、導電性の金属及び／又は金属酸化物のめっきを施していてもよい。

【 0 0 5 0 】

本発明に好適に用いられる導電性球状粒子を得る他の方法としては、球状の樹脂粒子からなる芯粒子に対して、芯粒子の粒径よりも小さい導電性微粒子を適当な配合比で機械的に混合することによって、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により芯粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着させた後、例えば、機械的衝撃力を付与することにより生ずる局部的温度上昇によって芯粒子表面を軟化させ、芯粒子表面に導電性微粒子を成膜して導電化処理した球状樹脂粒子を得る方法が挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

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

20

【 0 0 5 2 】

更に、本発明に用いることのできる導電性球状粒子を得る他の方法としては、球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させることにより、導電性微粒子が分散された導電性球状粒子を得る方法が挙げられる。球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させる方法としては、例えば、結着樹脂と導電性微粒子とを混練して導電性微粒子を分散させた後、冷却固化し、所定の粒径に粉碎し、機械的处理及び熱的处理により球形化して導電性球状粒子を得る方法、又は、重合性単量体中に重合開始剤、導電性微粒子及びその他の添加剤を加え、分散機によって均一に分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に攪拌機によって所定の粒子径になるように懸濁させて重合を行い、導電性微粒子が分散された球状粒子を得る方法が挙げられる。

30

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

本発明において、個数平均粒径の測定には、マルチサイザーII型（コールター製）に $100 \mu\text{m}$ アパーチャー（ $3.0 \mu\text{m}$ 以下の粒子は $50 \mu\text{m}$ アパーチャー）を取付けて測定を行った。導電性の粒子の測定は、粒度分布計LS-130型（コールター製）にリキッドモジュールを取付けて測定した。

40

【 0 0 5 5 】

本発明の現像剤担持体の表面を構成する樹脂層に添加し、導電性を付与する材料としては、一般に公知の導電性微粉末が挙げられる。例えば、銅、ニッケル、銀及びアルミニウム等の金属或いは合金の粉体、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ及び酸化チタン等の金属酸化物、カーボンファイバー、カーボンブラック及びグラファイト等の炭素系の導電性微粉末等が挙げられる。導電性微粉末の添加量は、その現像システムにより異なるが、例えば、ジャンピング現像法において、一成分絶縁性現像剤を用いる場合には、導電性樹脂層の体積抵抗値が、 $10^3 \cdot \text{cm}$ 以下になるように添加することが好ましい。カ

50

ーボンブラック、とりわけ導電性のアモルファスカーボンは、特に電気伝導性に優れ、他の物質に比べて、少量の添加で導電性を付与することができ、添加量のコントロールにより、ある程度任意の抵抗値を得ることができるので好適である。

【0056】

次に、以上に説明した構成を有する本発明の現像剤担持体の表面に担持させる現像剤について説明する。現像剤を構成するトナーは、主として、結着樹脂、離型剤、荷電制御剤及び着色剤等を熔融混練し、固化した後粉碎し、しかる後、分級等をして粒度分布を揃えた着色樹脂微粉体である。トナーに用いられる結着樹脂としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。

例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -クロルスチレン等のスチレン及びその置換体の単重合体；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-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチル共重合体、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-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、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-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テンペル樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂及び芳香族系石油樹脂等を、単独或いは混合して使用できる。

【0057】

又、トナー中には、着色剤として、上記に挙げたような顔料を含有させることができる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンブラックSM、ファースト・イエローG、ベンジジン・イエロー、ピグメント・イエロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFRR、ピグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレッドBレーキ、フタロシアニン・ブルー、ピグメント・ブルー、プリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン・ファーストイエローCGG、カヤセットY963、カヤセットYG、ザボン・ファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、オラゾール・ブラウンB、ザボン・ファーストスカーレットCG及びオイルピンクOP等を使用することができる。

【0058】

磁性トナーとするためには、トナー中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト及びニッケル等の強磁性金属の粉末、又は、マグネタイト、ヘマタイト及びフェライト等の合金や化合物が挙げられる。これらの磁性粉の含有量はトナー重量に対して15～70重量%とすることが好ましい。

【0059】

又、トナーには、定着時の離型性向上、定着性向上の目的で、ワックス類を含有させることができる。そのようなワックス類としては、例えば、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等が挙げられる。ここで、誘導体には、酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体及びグラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス及びペトロラクトム等も利用できる。

【0060】

更に、必要に応じて、トナー中に荷電制御剤を含有させてもよい。荷電制御剤には、負荷電制御剤及び正荷電制御剤がある。トナーを負帯電性に制御するものとしては下記に挙げる物質がある。例えば、有機金属錯体やキレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸及び芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類或いはビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【 0 0 6 1 】

又、トナーを正帯電させるための物質としては下記のようなものがある。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物及びフェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド及びジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート及びジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物及びイミダゾール化合物が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

トナーには必要に応じて、更に流動性改善等の目的で、無機微粉末の如き粉末を外添してもよい。このような微粉末としては、例えば、シリカ微粉末、アルミナ、チタニア、酸化ゲルマニウム及び酸化ジルコニウム等の金属酸化物；炭化ケイ素及び炭化チタン等の炭化物；窒化ケイ素及び窒化ゲルマニウム等の窒化物等の無機微粉体を用いることができる。更に、これらの微粉体は、有機ケイ素化合物、チタンカップリング剤等で有機処理して用いることができる。この際に用いることのできる有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、
- クロルエチルトリクロルシラン、
- クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び、1 分子当たり 2 ～ 12 個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々 1 個宛の Si に結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等を使用することができる。

【 0 0 6 3 】

又、未処理の微粉体を窒素含有のシランカップリング剤で処理したものをを用いてもよい。特に、ポジトナーの場合に好適である。そのような処理剤の例としては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、トリメトキシシリル -
- プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル -
- プロピルベンジルアミン、トリメトキシシリル -
- プロピルピペリジン、トリメトキシシリル -
- プロピルモルホリン及びトリメトキシシリル -
- プロピルイミダゾール、等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

上記に挙げたような各種のシランカップリング剤により無機微粉体を処理する方法として

10

20

30

40

50

は、例えば、１）スプレー法、２）有機溶媒法、３）水溶液法等がある。スプレー法による処理とは、一般に、pigmentを攪拌し、ここにカップリング剤の水溶液或いは溶媒液をスプレーし、この後水或いは溶媒を１２０～１３０ 程度で除去乾燥する方法である。又、有機溶媒法による処理とは、少量の水と共に加水分解用触媒を含む有機溶媒（例えば、アルコール、ベンゼン或いはハロゲン化炭化水素等）にカップリング剤を溶解し、これにpigmentを浸漬した後、濾過或いは圧搾により固液分離を行って、１２０～１３０ 程度で乾燥させるものである。水溶液法とは、０．５％程度のカップリング剤を、一定pHの水或いは水-有機溶媒中で加水分解させ、ここにpigmentを浸漬した後、同様に固液分離を行って乾燥するものである。

【００６５】

10

他の有機処理方法を用いたものとして、シリコンオイルで処理した微粉体を用いることも可能である。この際に用いることのできる好ましいシリコンオイルとしては、２５における粘度が、およそ０．５～１０，０００ mm^2/s 、好ましくは、１～１，０００ mm^2/s のものが挙げられる。このようなものとしては、例えば、メチルヒドロジェンシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル及びフッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。又、側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルを用いてもよい。

【００６６】

20

特にポジトナーの場合は、シリコンオイルで有機処理したものを使用することが好ましい。シリコンオイルによる処理は、例えば、次のようにして行なうことができる。必要に応じて加熱しながら顔料を激しく攪乱し、これに、上記に挙げたようなシリコンオイル或いはその溶液をスプレー若しくは気化して吹き付ける方法か、又は、顔料をスラリー状にしておき、これを攪拌しつつシリコンオイル或いはその溶液を滴下する方法によって容易に処理できる。これらのシリコンオイルは、１種或いは２種以上の混合物或いは併用や多重処理して用いられる。又、シランカップリング剤による処理と併用しても構わない。

【００６７】

30

更に、以上のようにして形成されるトナーは、種々の方法で、球形化処理や表面平滑化処理を施して用いると、転写性が良好となるのでより好ましい。球形化処理や表面平滑化処理する方法としては、攪拌羽根又はブレード等、及びライナー又はケーシング等を有する装置で、例えば、トナーをブレードとライナーの間の微小間隙を通過させる際に、機械的な力により表面を平滑化したりトナーを球形化したりする方法、温水中にトナーを懸濁させて球形化処理する方法、熱気流中にトナーを曝し、球形化する方法等がある。

【００６８】

40

又、球状のトナーを作る方法としては、例えば、水中に、トナーの結着樹脂の原料となる単量体を主成分とする混合物を懸濁させ、重合してトナー化する方法がある。一般的な方法としては、例えば、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて、架橋剤、荷電制御剤、離形剤及びその他の添加剤を均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物とした後、この重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層、例えば、水相中に適当な攪拌機を用いて適当な粒径に分散し、更に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子からなるトナーを得る方法が挙げられる。

【００６９】

次に、上記したような優れた効果を発揮し得る現像剤担持体が組み込まれて構成される本発明の現像装置の一例を、図を参照しながら説明する。図１は一成分磁性現像剤を使用し非接触の現像方法を用いた現像装置の一例である。公知のプロセスにより形成された静電潜像を担持する像担持体、例えば、電子写真感光ドラム１は、矢印B方向に回転される。現像ローラー１２におけるスリーブ８は、ホッパー３によって供給された一成分現像剤としての磁性トナー４を担持して、矢印方向A方向に回転することにより、現像スリーブ８と感光ドラム１とが対向した現像部Dにトナー４を搬送する。現像スリーブ８内には、磁

50

性トナー 4 を現像スリーブ 8 上に磁氣的に吸引且つ保持するために、磁石 5 が配置されている。現像スリーブ 8 は、金属円筒管 6 上に被覆された導電性の樹脂層 7 を有する。ホッパー 3 中には磁性トナー 4 を攪拌するための攪拌翼 10 が設けられている。

【0070】

現像スリーブ 8 上の磁性トナー 4 の層厚を規制する部材 11 としては、ゴム弾性を有するものが望ましい。この弾性板 11 を図 1 の現像装置では現像スリーブ 8 の回転方向と逆の向きで圧接させている。このような現像装置では、現像スリーブ 8 上に薄いトナー層を形成することができる。磁性トナー 4 の薄層の厚みは、現像部 D における現像スリーブ 8 と感光ドラム 1 との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。磁性トナー 4 は現像スリーブ 8 上の導電性樹脂層 7 及び弾性板 11 との摩擦により、感光ドラム 1 上の静電潜像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

10

このようなトナー薄層により静電潜像を現像する方式の現像装置、即ち、本発明は、非接触型現像装置に特に有効である。

【0071】

上記現像スリーブ 8 には、これに担持された一成分磁性現像剤である磁性トナー 4 を飛翔させるために、電源 9 により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電潜像の画像部（磁性トナー 4 が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ 8 に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或いは階調性を向上するために、現像スリーブ 8 に交番バイアス電圧を印加して、現像部 D に向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。

20

【0072】

この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ 8 に印加することが好ましい。又高電位部と低電位部を有する静電潜像の高電位部にトナーを付着させて可視化する所謂正規現像では、静電潜像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電潜像の低電位部にトナーを付着させて可視化する所謂反転現像では、トナーは、静電潜像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。尚、高電位、低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、磁性トナー 4 は現像スリーブ 8 との摩擦により帯電する。

【0073】

30

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。先ず、下記の方法によって、実施例及び比較例で使用したビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体を作製した。

< 共重合体 (a) の製造例 >

・メタノール	300 g
・トルエン	100 g
・スチレン	468 g
・2-エチルヘキシルアクリレート	90 g
・2-アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸	42 g
・ラウロイルパーオキサイド	6 g

40

【0074】

上記原料をフラスコに仕込み、攪拌装置、温度測定装置及び窒素導入装置を装着して、窒素雰囲気下 65 で溶液重合させ、10 時間保持して重合反応を終了させた。得られた重合物を減圧乾燥、粉碎して、重量平均分子量 10,000 の電荷制御樹脂であるビニル系

50

重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体（a）を得た。
更に、上記の組成を下記の表1に示したように変更することにより、電荷制御樹脂である
ビニル系重合性単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体（b）及び
（c）を得た。

【0075】

【表1】

表1：ビニル系単量体とスルホン酸含有アクリルアミド系単量体との共重合体

共重合体	原料の単量体組成（重量％）		重合開始剤	重量平均分子量 （Mw）
	スチレンと2-エチルヘキシル アクリレートとの混合物	2-アクリルアミド-2-メチル プロパンスルホン酸		
（a）	93	7	1	10,000
（b）	82	18	3	3,000
（c）	96	4	0.3	40,000

10

【0076】

<実施例1>

上記で得られた共重合体（a）50重量部をメチルエチルケトン50重量部に溶解させる
ことにより、共重合体溶液（a）を作製した。

20

- ・カーボンブラック 1重量部
- ・結晶性グラファイト 9重量部
- ・アンモニアを触媒として製造したフェノール
樹脂（メタノール50％含有） 40質量部
- ・共重合体溶液（a） 8重量部
- ・イソプロピルアルコール 42質量部

30

上記材料に直径1mmのジルコニアビーズをメディア粒子として加え、サンドミルにて2
時間分散し、フルイを用いてビーズを分離し、塗工液を得た。この塗工液を用いてスプレ
ー法により、外径16mmのアルミニウム製円筒管上に導電性の塗工層を形成させ、続
いて熱風乾燥炉により、150℃で30分間加熱して硬化させて、樹脂層を有する本実施
例の現像剤担持体を作製した。

【0077】

得られた現像剤担持体の評価の際には、下記の原材料を用いて作製した一成分系現像剤（
トナー）を用いた。

- ・スチレン-アクリル系樹脂 100部
- ・マグネタイト 100部
- ・3,5-ジ・ターシャリーブチルサリチル酸
クロム錯体 1部
- ・低分子量ポリプロピレン 5部

40

上記材料を一般的な乾式トナー製法にて、混練、粉碎及び分級を行なって、重量平均粒径
が5.8μmの負帯電性樹脂微粉体（磁性トナー）を得た。この微粉体100部に疎水性
コロイダルシリカ1.0部を外添して、負帯電性磁性トナーAとした。

【0078】

50

本実施例の現像剤担持体と、上記のトナー A とを用いて、H / H（高温高湿）、及び L / L（低温 / 低湿）環境下で L B P 9 1 0（キヤノン製）を用いて画像画出しテストを行なった。

【 0 0 7 9 】

【評価】

下記に挙げる評価項目について耐久試験を行い、実施例及び比較例の現像剤担持体の評価を行った。耐久環境としては、低温 / 低湿（L / L）下及び高温 / 高湿（H / H）下の2つの耐久環境について行った。具体的には、低温 / 低湿（L / L）下を、15 / 10 % RH の環境下とし、高温 / 高湿（H / H）下を、32.5 / 85 % RH とした。そして、表 3 に低温低湿環境下での評価結果を、及び、表 4 に高温高湿環境下での評価結果を夫々示した。

10

【 0 0 8 0 】

（評価方法）

（ 1 ）画像濃度

画像濃度は、反射濃度計 R D 9 1 8（マクベス社製）を使用し、ベタ印字した際のベタ黒部の濃度を 5 点測定し、その平均値を画像濃度とし、その値で画像濃度低下を評価した。

【 0 0 8 1 】

（ 2 ）カブリ濃度

ベタ白部の反射率を測定し、更に未使用の紙の反射率を測定し、先の値から後者の値を引いてカブリ濃度とし、更に、両者を目視で観察して、これらを合わせて下記の基準で評価した。転写紙としては、127.9 g / m² の厚紙を使用し、反射率は T C - 6 D S（東京電色製）で測定した。

20

：反転カブリ濃度が 1.5 以下で、違いは殆どわからない。

：反転カブリ濃度が 1.5 ~ 2.5 で、注意深く見ないと違いがわからない。

：反転カブリ濃度が 2.5 ~ 3.5 で、画出しに連れて次第にカブリが認識できるようになる。

×：反転カブリ濃度が 3.5 ~ 4.0 で、実用レベル下限で、一見してカブリが確認できる。

×：反転カブリ濃度が 4.0 ~ 5.0 で、かなり悪い。

【 0 0 8 2 】

30

（ 3 ）ゴースト

ベタ白部とベタ黒部が隣り合う画像を現像した現像スリーブの位置が、現像スリーブの次の回転時に現像位置に来て、ハーフトーン画像を現像するようにして、ハーフトーン画像上に現われる濃淡差を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：濃淡差が全く見られない。

：軽微な濃淡差が見られる。

：濃淡差がやや見られるが、実用可。

×：濃淡差が顕著に見られ、実用不可。

【 0 0 8 3 】

（ 4 ）樹脂層の耐磨耗性

40

夫々の環境下における耐久前後で、現像剤担持体表面の算術平均粗さ（R a）を測定した。

【 0 0 8 4 】

（ 5 ）樹脂層の耐汚染性

耐久後の現像剤担持体表面を S E M で観察し、トナー汚染の程度を下記の基準で評価した。

：軽微な汚染が観察される。

：やや汚染が観察される。

：部分的に汚染が観察される。

×：著しい汚染が観察される。

50

【 0 0 8 5 】

(6) 文字シャープ性

高温高湿環境下 (3 2 . 5 、 8 5 %) で画出した転写紙上の文字を約 3 0 倍に拡大し、以下の評価基準に従い、評価を行った。

(優) : ラインが非常にシャープで、飛び散りは殆ど無い。

(良) : 僅かに飛び散っている程度で、ラインは比較的シャープ。

(普通) : 飛び散りがやや多く、ラインがぼんやりした感じになる。

× (悪い) : のレベルに満たない。

【 0 0 8 6 】

< 実施例 2 >

実施例 1 において、アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) を、ヘキサメチレンテトラミンを触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) に代えた以外は、実施例 1 と同様の操作で本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 8 7 】

< 実施例 3 >

実施例 1 において、アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) を、トリメチルアミンを触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) に代えた以外は、実施例 1 と同様の操作で本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 8 8 】

< 実施例 4 >

実施例 1 において、アンモニアを触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) を、ピリジン触媒として製造されたフェノール樹脂 (メタノール 5 0 % 含有) に代えた以外は実施例 1 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 8 9 】

< 実施例 5 >

実施例 1 において、共重合体溶液 (a) に代えて共重合体溶液 (b) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作で本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 9 0 】

< 実施例 6 >

実施例 1 において、共重合体溶液 (a) に代えて共重合体溶液 (c) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作で本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 9 1 】

< 実施例 7 >

実施例 1 と同様の材料を用い、同様の操作で分散を行った後、個数平均粒径 5 μ m の導電性球状炭素粒子を 2 部添加し、直径 3 m m のガラスビーズを用いて 1 時間分散し、フルイ

10

20

30

40

50

を用いてビーズを分離し、塗工液を得た。次に、実施例 1 と同様の操作で本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 9 2 】

本実施例で使用した導電性球状炭素粒子は、個数平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$ の球状フェノール樹脂 100 重量部に、ライカイ機（自動乳鉢、石川工場製）を用いて、個数平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末 14 重量部を均一に被覆し、酸化性雰囲気下で熱安定化処理した後、2,200 で焼成することにより黒鉛化して得た。この導電性球状炭素粒子は、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、真密度 1.50 g/cm^3 、体積抵抗 $7.5 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 及び長径 / 短径比が 1.15 であった。

10

【 0 0 9 3 】

< 実施例 8 >

実施例 7 において個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子の代わりに、個数平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子を 5 部添加した以外は実施例 8 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 0 9 4 】

本実施例で使用した個数平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子は、個数平均粒径 $2.3 \mu\text{m}$ の球状フェノール樹脂 100 部に、ライカイ機（自動乳鉢、石川工場製）を用いて、個数平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末 14 部を均一に被覆し、酸化性雰囲気下で熱安定化処理した後、2,200 で焼成することにより黒鉛化して得た。この導電性球状炭素粒子は、真密度 1.52 g/cm^3 、体積抵抗 $7.2 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 及び長径 / 短径比が 1.12 であった。

20

【 0 0 9 5 】

< 実施例 9 >

実施例 7 において個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子の代わりに、個数平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子を 1 部添加した以外は実施例 8 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

30

【 0 0 9 6 】

本実施例で使用した個数平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子は、個数平均粒径 $24 \mu\text{m}$ の球状フェノール樹脂 100 部に、ライカイ機（自動乳鉢、石川工場製）を用いて、個数平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の石炭系バルクメソフェーズピッチ粉末 14 部を均一に被覆し、酸化性雰囲気下で熱安定化処理した後、2,200 で焼成することにより黒鉛化して得た。この導電性の球状炭素粒子であり、真密度 1.45 g/cm^3 、体積抵抗 $9.6 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 及び長径 / 短径比が 1.18 であった。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 10 >

実施例 7 において、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子の代わりに、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のカーボンブラック被覆 P M M A 粒子を使用した以外は実施例 8 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

40

【 0 0 9 8 】

本実施例で使用した個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のカーボンブラック被覆 P M M A 粒子は、個数平均粒径 $4.8 \mu\text{m}$ の球状 P M M A 粒子 100 部に、ハイブリタイザー（奈良機械製）を用いて、導電性カーボンブラック 5 部を被覆して得られた導電性の球状 P M M A 粒子である

50

。この粒子は、真密度 1.20 g/cm^3 、体積抵抗 $6.8 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}$ 及び長径 / 短径比が 1.06 であった。

【0099】

<実施例 11>

実施例 7 において、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子の代わりに、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のカーボンブラック分散樹脂粒子を用いた以外は、実施例 8 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【0100】

本実施例で使用した個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のカーボンブラック樹脂粒子は、スチレン - ジメチルアミノエチルメタクリレート - ジビニルベンゼン共重合体（共重合比；90：10：0.05）を 100 重量部と、カーボンブラック 25 重量部とを材料として用い、混練、粉碎及び分級を行って、個数平均粒径 $5.3 \mu\text{m}$ の導電性の樹脂粒子を得た後、ハイブリタイザー（奈良機械製）を用いて球形化处理を行うことによって得られた導電性の球状の樹脂粒子である。この樹脂粒子は、真密度 1.21 g/cm^3 、体積抵抗 $5.2 \cdot \text{cm}$ 及び長径 / 短径比が 1.20 である。

【0101】

<実施例 12>

実施例 7 において個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の導電性球状炭素粒子に代えて、個数平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の PMMA 粒子を用いた以外は、実施例 8 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【0102】

<実施例 13>

実施例 1 においてフェノール樹脂の代わりにポリアミド樹脂を使用した以外は実施例 1 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【0103】

<実施例 14>

実施例 1 においてフェノール樹脂の代わりにポリウレタン樹脂を使用した以外は実施例 1 と同様の操作で、本実施例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、得られた現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【0104】

<比較例 1>

実施例 1 において、被覆層を形成しないで、粒径 # 150 のガラスビーズを用いて、基体表面をサンドブラストした FGB スリーブを用いた以外は実施例 1 と同様にして、本比較例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の構成を表 2 に示した。そして、この現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【0105】

<比較例 2>

実施例 1 で使用した共重合体（a）を除くこと以外は実施例 1 と同様にして、本比較例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、この現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら

10

20

30

40

50

画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 1 0 6 】

< 比較例 3 >

実施例 1 3 で使用した共重合体 (a) 及び導電性球状炭素粒子を除くこと以外は実施例 1 4 と同様にして、本比較例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、この現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 4 >

実施例 1 4 で使用した共重合体 (a) 及び導電性の球状炭素粒子を除くこと以外は実施例 1 4 と同様にして、本比較例の現像剤担持体を作成した。得られた現像剤担持体の樹脂層の構成を表 2 に示した。そして、この現像剤担持体を使用して、実施例 1 の場合と同様の方法でトナー A を供給しながら画像画出しテストを行なって評価し、その結果を表 3 及び 4 に示した。

【 0 1 0 8 】

【表 2 】

		表2：現像スリーブ表面の樹脂層の構成				
		P/B/CA/R 比*1	Ra (μm)	結着樹脂 (触媒の含窒素化合物)	共重合体	添加球状粒子 (個数平均粒径)
実施例	1	1/2/0.4/0	0.92	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	無し
	2	1/2/0.4/0	0.91	フェノール樹脂 (ヘキサメチレンテトラミン)	(a)	無し
	3	1/2/0.4/0	0.94	フェノール樹脂 (トリエチルアミン)	(a)	無し
	4	1/2/0.4/0	0.95	フェノール樹脂 (ピリジン)	(a)	無し
	5	1/2/0.4/0	0.93	フェノール樹脂 (アンモニア)	(b)	無し
	6	1/2/0.4/0	0.91	フェノール樹脂 (アンモニア)	(c)	無し
	7	1/2/0.4/0.2	1.05	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	導電性炭素粒子 ($5\mu\text{m}$)
	8	1/2/0.4/0.5	1.00	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	導電性炭素粒子 ($2\mu\text{m}$)
	9	1/2/0.4/0.1	1.19	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	導電性炭素粒子 ($20\mu\text{m}$)
	10	1/2/0.4/0.2	1.12	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	CB被覆PMMA粒子 ($5\mu\text{m}$)
	11	1/2/0.4/0.2	1.09	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	CB分散樹脂粒子 ($5\mu\text{m}$)
	12	1/2/0.4/0.2	1.15	フェノール樹脂 (アンモニア)	(a)	PMMA 粒子 ($5\mu\text{m}$)
	13	1/2/0.4/0.2	1.08	ポリアミド樹脂	(a)	導電性炭素粒子 ($5\mu\text{m}$)
	14	1/2/0.4/0.2	1.02	ポリウレタン樹脂	(a)	導電性炭素粒子 ($5\mu\text{m}$)
比較例	1	樹脂層無し、粒径#150のガラスビーズを用いてサンドブラスト処理をしたRa=1.18のもの				
	2	1/2/0/0	0.93	フェノール樹脂 (アンモニア)	無し	無し
	3	1/2/0/0	0.95	ポリアミド樹脂	無し	無し
	4	1/2/0/0	0.91	ポリウレタン樹脂	無し	無し

*1 P:導電性微粉末 (CB:カーボンブラック、GF:結晶性グラファイトでCB/GF = 1/9)、
B:結着樹脂、CA:共重合体、R:球状粒子

【 0 1 0 9 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3 : L / L 環境下での評価結果

		初期				耐久 (30k 後)				
		画像濃度	カブリ	ゴースト	粗さ Ra (μm)	画像濃度	カブリ	ゴースト	粗さ Ra (μm)	耐汚染性
実施例	1	1.44	○	○	0.92	1.38	○	○△	0.8	○
	2	1.42	○	○	0.91	1.37	○	○△	0.75	○△
	3	1.43	○	○	0.94	1.36	○	○△	0.81	○△
	4	1.45	○	○	0.95	1.35	○	○△	0.79	○△
	5	1.41	○	○	0.93	1.33	○△	△	0.79	○△
	6	1.44	○	○	0.91	1.34	○△	△	0.77	○△
	7	1.46	○	○	1.05	1.42	○	○	0.99	○
	8	1.44	○	○	1.00	1.39	○△	○△	0.91	○△
	9	1.46	○	○	1.19	1.41	○	○	1.09	○
	10	1.42	○	○	1.12	1.38	○	○	1.02	○
	11	1.41	○	○	1.09	1.38	○△	○△	0.95	○
	12	1.40	○	○	1.15	1.35	△	△	0.99	○△
	13	1.41	○	○	1.08	1.38	○△	○△	1.01	○
	14	1.42	○	○	1.02	1.38	○△	○△	0.95	○
比較例	1	1.25	△×	△	1.18	1.03	×	×	1.01	×
	2	1.38	○△	○	0.93	1.24	△	△	0.82	△
	3	1.33	○△	○	0.95	1.19	△×	×	0.83	△
	4	1.32	○△	○	0.91	1.17	△×	×	0.81	△

10

20

30

40

【 0 1 1 0 】

【 表 4 】

表4：H/H環境下における評価結果

		初期					耐久（30k 後）					
		画像濃度	カブリ	ゴースト	粗さRa (μm)	文字シャープ性	画像濃度	カブリ	ゴースト	粗さRa (μm)	耐汚染性	文字シャープ性
実施例	1	1.41	○	○	0.92	○	1.31	○	○△	0.78	○△	○
	2	1.40	○	○	0.91	○	1.30	○	○△	0.73	○△	○△
	3	1.42	○	○	0.94	○	1.32	○	○△	0.76	○△	○△
	4	1.42	○	○	0.95	○△	1.31	○	○△	0.73	○△	○△
	5	1.39	○	○	0.93	○△	1.28	○△	△	0.69	△	○△
	6	1.41	○	○	0.91	○	1.27	○	○△	0.71	△	○△
	7	1.44	○	○	1.05	○	1.39	○	○	0.97	○	○
	8	1.41	○	○	1.00	○	1.36	○	○△	0.85	○△	○△
	9	1.43	○	○	1.19	○	1.37	○	○	1.06	○	○△
	10	1.40	○	○	1.12	○	1.37	○	○	0.98	○△	○△
	11	1.41	○	○	1.09	○	1.35	○△	○△	0.93	○△	○
	12	1.39	○	○	1.15	○	1.33	○△	△	0.95	△	○△
	13	1.40	○	○	1.08	○	1.35	○	○△	0.98	○	○
	14	1.41	○	○	1.02	○	1.36	○	○	0.93	○	○
比較例	1	1.07	△	△	1.18	△	0.98	△×	×	0.99	×	×
	2	1.31	○	○	0.93	○△	1.17	○△	△	0.75	△	△
	3	1.27	○	○	0.95	○△	1.09	△	△×	0.76	△×	△
	4	1.25	○	○	0.91	○△	1.08	△	△×	0.73	△×	△

【0111】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、異なる環境条件下においても長期に渡ってトナーに対する負帯電付与性を安定化させ、更にトナーコートを一化させ、繰り返し複写又は耐久による現像剤担持体表面の導電性被覆層の摩耗、及び、トナーによるスリーブ汚染及びスリーブ融着等が生じない高耐久な現像剤担持体、それを用いた現像装置及びプロセスカートリッジが提供される。又、本発明によれば、上記した優れた特性を有する現像剤担持体、それを用いた現像装置及びプロセスカートリッジによって、画像濃度低下やゴーストの発生、カブリの悪化のない高品位な画像を長期に渡り提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の現像剤担持体を使用した現像装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

10

20

30

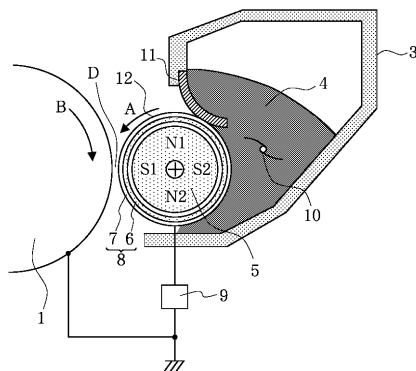
40

50

- 1 : 電子写真感光ドラム
- 3 : ホッパー (トナー容器)
- 4 : トナー
- 5 : 磁石
- 6 : 金属製円筒管
- 7 : 導電性被膜層
- 8 : 現像スリーブ (現像剤担持体)
- 9 : 電源
- 10 : トナー攪拌翼
- 11 : 弾性規制ブレード (現像剤層厚規制部材)
- 12 : 現像ローラー A : 現像スリーブの回転方向
- B : 感光ドラムの回転方向
- D : 現像領域

10

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 嶋村 正良
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岡本 直樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 齊木 一紀
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平07-072721(JP,A)
特開平07-199627(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| G03G | 15/08 |
| G03G | 9/08 |