

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4393181号  
(P4393181)

(45) 発行日 平成22年1月6日 (2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日 (2009.10.23)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/113 (2006.01)

G 0 3 G 9/10 3 5 1

G 0 3 G 9/107 (2006.01)

G 0 3 G 9/10 3 3 1

G 0 3 G 5/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/10 3 2 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 5/08 1 0 5

G 0 3 G 9/09 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 6 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-419150 (P2003-419150)  
 (22) 出願日 平成15年12月17日 (2003.12.17)  
 (65) 公開番号 特開2005-181486 (P2005-181486A)  
 (43) 公開日 平成17年7月7日 (2005.7.7)  
 審査請求日 平成18年10月24日 (2006.10.24)

(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 100090538  
 弁理士 西山 恵三  
 (74) 代理人 100096965  
 弁理士 内尾 裕一  
 (72) 発明者 栢 孝明  
 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 寺内 和男  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分系現像剤及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーとキャリアを含有する二成分系現像剤を第1の現像剤担持体及び第2の現像剤担持体を配設した現像剤担持体から交番電界を印加し、少なくとも光受容層が非晶質である感光体にトナーを現像する画像形成装置に用いられる二成分系現像剤であって、

該トナーは少なくとも、重量平均粒径が4.0乃至10.0  $\mu\text{m}$ の非磁性カラートナーであり、

該キャリアは、BET比表面積が1200  $\text{cm}^2/\text{g}$ 以上のフェライトコアが樹脂コート材でコートされてなるコートフェライトキャリアであり、飽和磁化が30乃至70  $\text{Am}^2/\text{kg}$ の範囲にあり、且つ見かけ比重が1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上2.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である事を特徴とする二成分系現像剤。

10

【請求項 2】

該キャリアの動的抵抗率が25000  $\text{V}/\text{cm}$ における抵抗率Bが1.0  $\times 10^8$ 乃至1.0  $\times 10^{11}$   $\text{cm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の二成分系現像剤。

【請求項 3】

該樹脂コート材は、フッ素系樹脂及び少なくともフッ素系樹脂100質量部に対して微粒子を1乃至40質量部含有し、

該磁性キャリアの粉体の接触角が95乃至125°であることを特徴とする請求項1または2に記載の二成分系現像剤。

【請求項 4】

20

該微粒子は、個数粒径分布基準で少なくともピーク値が、 $0.08$ 乃至 $0.60\mu\text{m}$ に存在することを特徴とする請求項3に記載の二成分系現像剤。

【請求項5】

該フッ素系樹脂は、フルオロアルキルユニットを少なくとも有し、パーフルオロ基を5乃至9含有する(メタ)アクリル樹脂と(メタ)アクリル樹脂がグラフト化されている樹脂であることを特徴とする請求項3に記載の二成分系現像剤。

【請求項6】

トナーとキャリアを含有する二成分系現像剤を第1の現像剤担持体及び第2の現像剤担持体を配設した現像剤担持体から交番電界を印加し、少なくとも光受容層が非晶質である感光体にトナーを現像する画像形成方法において、

10

該二成分系現像剤が、請求項1乃至5のいずれかに記載の二成分系現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法に用いられる二成分系現像剤およびそれをもちいた画像形成方法構成に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プリンターや複写機等の電子写真法を用いた画像形成装置において、画質、耐久性及び高速対応性の観点からトナー及び磁性キャリアを含有する二成分系現像剤が好適に用いられている。このような二成分系現像剤を現像する方法としては、十分な画像濃度を確保し、細線再現性を高めるために感光体に現像剤の磁気ブラシを接触させ、感光体の周速に対して現像スリーブの周速を速くし、交番電界と直流電界を重畳して現像する方法が用いられる。

20

【0003】

このような接触二成分現像方法に用いられる磁性キャリアとしては、フェライト、マグネタイト等の表面に絶縁性樹脂をコートして用いられる。これは、印加電界に対してある程度以上の耐圧性が求められるキャリア特性である。しかし、樹脂コートに伴ってキャリアは絶縁化され、現像時に現像電極として働かなくなるためにハーフトーンとベタ黒との間にエッジ効果が出る、いわゆる白抜け等画像欠陥を生じる場合がある。

30

【0004】

ところで、近年、フルカラー化、システム化、デジタル化が進むと共に、出力画像の高画質化、高速化、高安定化の要求が高まっており、複写機、各種プリンターの軽印刷市場への進出が期待される。複写機や各種プリンターで一般的に用いられている電子写真方式で、印刷市場にわって入っていくためには、高画質化、高安定化は最低限の課題である。

【0005】

従来、電子写真プロセスにおいて用いられる感光体として、セレン系感光体、アモルファスシリコン感光体、有機感光体等が実用化されているが、その中でも特に、非晶質シリコンを含むアモルファスシリコン感光体は画質及び耐久性に優れた特性を備えていることが知られており、高画質や高速化、高安定を求められる場合に好適に用いられる。

40

【0006】

しかしながら、アモルファスシリコン感光体を用いて、磁性キャリアを含む二成分現像剤にAC電界を重畳して反転現像を行なおうとすると、現像部において、現像用の磁性キャリアから感光ドラムに対して電荷注入が行なわやすく、白地部(感光ドラムに一樣帯電した後、露光しなかった部分)、黒字部(感光ドラムに一樣帯電した後、露光した部分)共にその電位が現像スリーブに印加している電圧のDC成分に収束するようになる。このため、白地部と現像スリーブの電位差が減少し、かぶりが発生するとともに、黒字部と現像スリーブの電位差も減少することから画像濃度が低下してしまう。これは、反転現像だけでなく正規現像を行った場合にも同様に起こりうる問題である。

50

## 【 0 0 0 7 】

高速化を実現する場合、現像工程においては、トナーの帯電性、搬送性を上げる目的で複数の現像剤担持体を配置した現像装置が用いられている。（例えば、特許文献1参照）

また、現像剤としても、キャリアの粒径や磁気力を規定して、より高耐久化を目指している。（例えば、特許文献2，3参照）

【特許文献1】特開平07-181800

【特許文献2】特開昭60-179766

【特許文献3】特開2002-13043

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

## 【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した二成分系現像剤及びそれを用いた画像形成方法を提供するものである。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の目的は、高画像濃度で、ドット再現性に優れる二成分系現像剤及びそれを用いた画像系製法方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 0 】

本発明のさらなる目的は、低消費量印字においても、長期にわたり安定した画像濃度画像を出力できる二成分系現像剤及びそれを用いた画像系製法方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 1 】

20

最近、アモルファスシリコン感光体に2成分現像剤を用いて顕像化し、フルカラー画像形成方法に用いる検討が行われてきている。この場合、アモルファスシリコン感光体の高耐久性、画像の鮮明さを生かし、用いられる2成分現像剤としては以下の課題が挙げられる。一つ目は2成分現像剤の長寿命化である。二つ目は、カラー画像に要求される画質を、特に白抜け、ガサといった画像の問題点を解決することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

トナーとキャリアを含有する二成分系現像剤を第1の現像剤担持体及び第2の現像剤担持体を配設した現像剤担持体から交番電界を印加し、少なくとも光受容層が非晶質である感光体にトナーを現像する画像形成装置に用いられる二成分系現像剤において、該トナーは少なくとも、重量平均粒径が4.0乃至10.0 $\mu\text{m}$ の非磁性カレントナーであり、該キャリアは、表面が樹脂コートされ、飽和磁化が30乃至60 $\text{A m}^2/\text{Kg}$ の範囲にあり、且つ見かけ比重が1.5 $\text{g/cm}^2$ 以上2.0 $\text{g/cm}^2$ 以下の範囲にある。

30

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 3 】

本発明者らは、アモルファスシリコン感光体を用い、更に現像剤担持体として複数の担持体を用いた。これにより、白抜け等の画像は改善したが、アモリファスシリコン感光体を用いる上で、更なる、2成分現像剤の長寿命化が必要であった。また、複数の現像剤担持体を用いる上で、現像剤の循環の良い剤、そこで、本発明者らが、検討した結果、アモルファスシリコン感光体を用い、且つ、キャリアの見かけ比重が1.5以上2.0以下の範囲にすることにより、達成したものである。

40

## 【 0 0 1 4 】

本発明のキャリアは、見かけ比重が1.5以上2.0以下にすることが良い。より好ましくは1.6以上1.95以下である。キャリアの見かけ比重が1.5より小さい場合、現像器内での2成分現像剤の圧縮が不十分になり、トナーの帯電が不十分になる。また、現像器内で攪拌力が小さくなり、飛散等の原因になると考えられる。また、見かけ比重が2.0より大きい場合、現像剤の圧縮が大きく、2成分現像剤の剤寿命を下げる要因になる。また、現像剤担持体の間の現像剤の分布が不均一になりやすく、画像欠陥を引き起こしやすい。

## 【 0 0 1 5 】

50

キャリアの見かけ比重を下げるためには、所望の比重となるように、樹脂分散型のキャリアを用いたり、また、BET比表面積が $1200\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上のフェライトキャリアを用いればよい。

【0016】

本発明の磁性キャリアは、 $1000 \times (103/4) \cdot A/m$  (1000エルステッド)の磁界下で測定した磁化の強さ(1000)が30乃至70  $\text{Am}^2/\text{kg}$  ( $\text{emu/g}$ )であり、好ましくは35乃至65  $\text{Am}^2/\text{kg}$ である。磁化の強さ(1000)が70  $\text{Am}^2/\text{kg}$ を越える場合には、現像剤磁気ブラシ中でのトナーへのストレスが増大し、トナーが劣化し、またキャリアへのスペントも起こりやすくなる場合がある。また、磁化の強さ(1000)が30  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合、スリーブへの磁氣的拘束力がなくなり、キャリア附着し、感光体表面に付着して画像に欠陥を生ずる場合がある。

10

【0017】

本発明に用いられるトナーの重量平均粒径は、4.0乃至10.0  $\mu\text{m}$ である。前記トナーの重量平均粒径は、4.0  $\mu\text{m}$ 乃至10.0  $\mu\text{m}$ であることが、ドットの再現性、転写効率を十分に満足する上で好ましい。好ましくは、5乃至9  $\mu\text{m}$ が良い。トナーの重量平均粒径が4.0  $\mu\text{m}$ より小さいと、トナーの比表面積が大きくなることから、帯電量をコントロールすることが難しくなり、現像性を低下させ、白抜けも悪化する場合がある。トナーの重量平均粒径が10.0  $\mu\text{m}$ を越えると、ドットの再現性に劣り、高画質化に問題がある。トナーの重量平均粒径は、製造時におけるトナー粒子の分級や、分級品の混合等によって調整することが可能である。

20

【0018】

更に本発明のキャリアは動的抵抗率が、25000  $\text{V/cm}$ において $1.0 \times 10^8$ 乃至 $1.0 \times 10^{11}$   $\text{cm}$ であることが望ましい。

【0019】

本値は、キャリアの比抵抗が、画像レベルに正しくあっていない場合があるために、本発明者らが行った測定値である。すなわち、画像レベルを乱す電荷の注入は、キャリアの表面の電荷の受け渡しによる、電流を加味することで、より良い、画像との一致を見たものである。特に、比較的、抵抗の低い感光体であるアモルファスシリコン感光体を用いた場合、比抵抗の高いキャリアを用いるだけでは不十分であり、キャリアの移動による電荷の受け渡しまで加味することが必要であった。

30

【0020】

キャリアの動的抵抗が $1.0 \times 10^8$   $\text{cm}$ より小さい場合、キャリアの抵抗が低いため、感光体の潜像を乱しやすく、潜像を忠実に画像を再現しずらくなり、ガサと呼ばれる、面内均一性の悪い画像になりやすい。逆に、キャリアの動的抵抗が $1.0 \times 10^{11}$   $\text{cm}$ より大きい場合、トナーの充電性が下がり、濃度薄、白抜け等が発生しやすくなる。

【0021】

より好ましくは、 $1.0 \times 10^9$ 乃至 $5.0 \times 10^{10}$   $\text{cm}$ であることが望ましい。更には、 $5.0 \times 10^9$ 乃至 $2.0 \times 10^{10}$   $\text{cm}$ であることが望ましい。

【0022】

更に、本発明者らは、磁性体分散型樹脂キャリアの表面をトナーとの離型性の高いフッ素系樹脂を用い、そのフッ素系樹脂中にある程度以上の粒径を有する微粒子を分散させたコート材によりコートすることで、キャリア表面の凹凸並びに離型性をコントロールして現像時にトナー離れを改善し、現像スリーブと感光体が順方向回転させて現像する方式において、磁性キャリアが高抵抗であっても、白抜けなどの画像欠陥を改善できるようになり、本発明に至った。白抜け等の画像欠陥は、現像極における現像スリーブから感光体への電気力線の回り込みにより生じる。キャリアの抵抗がある程度低い場合には、キャリアが電極の役目を果たし、感光体極近傍に見かけ上電極が存在する状態になり、電気力線の回り込みを抑制できるためにエッジ効果が現れにくい。しかし、キャリアが高抵抗である場合には、感光体と現像スリーブ間(数百 $\mu\text{m}$ )に電界がかかるために電気力線は最近接部を中心に膨らむ形となる。従って現像ニップ部(現像剤が感光体と接触している部分)

40

50

後端においてトナーが現像によりキャリアから飛翔した後にキャリア表面のカウンターチャージが残留し、キャリアが高抵抗の場合には、そのカウンターチャージにより現像したトナーが引き戻されることによって白抜けが発生していることが判明した。したがって、白抜けには、キャリアの抵抗を低くすることが、キャリアが電極として働くために電気力線の回り込みを極力抑え、現像後のキャリア表面の残留電荷をリークさせる働きをすることにより良化することが判明した。また、高抵抗キャリアを用いても現像スリーブと感光体がカウンター方向で現像を行う場合には、現像後のキャリアは、瞬時に現像領域から離れることでトナーの引き戻しが発生しないことも判明した。

【 0 0 2 3 】

さらに、白抜けには、トナーが潜像電位に対し十分量現像することが、ハーフトーン並びにベタ画像部の電位差をなくすことで電気力線の回り込みがなくなり、効果があることも突き止めた。磁性体分散樹脂キャリアを用いる順方向での現像においては、潜像電位を十分に満たす現像性が重要である。そのために特に離型性の高いフッ素系樹脂を用い、さらにその表面に凹凸をつけることで、トナーとキャリアの剤離れを十分に行うことで、白抜けが大幅に改善できる。

【 0 0 2 4 】

本発明の磁性キャリアは、個数基準の平均粒径が 1 0 乃至 8 0  $\mu\text{m}$  である。平均粒径が 1 0  $\mu\text{m}$  未満の粒子は、キャリア付着しやすく、また、8 0  $\mu\text{m}$  を超えるものは、トナーに対して比表面積が小さくなることで良好な帯電付与ができなくなる場合がある。特に高画質化及びキャリア付着を防止する為には、1 5 乃至 6 0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 2 0 乃至 4 5  $\mu\text{m}$  が良い。

【 0 0 2 5 】

本発明の磁性キャリアは、比抵抗が  $1 \times 10^{10}$  乃至  $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$  であることが好ましい。 $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  未満の場合、白抜けは良化するが、微小ドットの潜像を乱してしまい、ハーフトーン再現性に劣るようになる。また、 $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$  を越える場合、キャリア表面のトナー離れを極力よくしても順方向の現像方式においては、エッジ効果などの画像欠陥を生じる場合がある。

【 0 0 2 6 】

本発明の磁性キャリアは、粉体の接触角が 9 5 乃至 1 2 5  $^{\circ}$  (好ましくは、1 0 5 乃至 1 2 5  $^{\circ}$ ) であり、粉体の接触角が 9 5  $^{\circ}$  未満であると、表面の凹凸だけでのトナー剤離れを十分に行うことができなくなり、白抜けが生じてしまう場合がある。1 2 5  $^{\circ}$  を越えると、白抜けは良化し、現像性も高くなる反面、現像スリーブを高速で回した場合にトナー飛散が起こり、機内を汚染してしまう場合がある。

【 0 0 2 7 】

本発明の磁性キャリアに用いるコート材を形成する樹脂としては、具体的には、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフルオロクロロエチレンの如きパーフルオロポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとトリフルオロクロロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニルとフッ化ビニリデンとの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体等が挙げられるが、特に本発明に好ましく用いられる、コート材を形成する樹脂としては、フルオロアルキルユニット、メチレンユニット ( $-\text{CH}_2-$ ) 及びエステルユニットを少なくとも有し、パーフルオロ基を 5 乃至 9 含有する (メタ) アクリル樹脂と (メタ) アクリル樹脂がグラフト化されている樹脂である。

【 0 0 2 8 】

上述した樹脂は、単独でも使用できるが、夫々を混合して使用してもよい。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。

【 0 0 2 9 】

特に、本発明では、前記コート材を形成するフッ素系樹脂がフッ素原子を 2 . 0 乃至 7 . 5 a t % 含有する重合体を有する樹脂であることが、後述するコート材中に含有させる

10

20

30

40

50

微粒子の表面性にもよるが、コートキャリアとして粉体の接触角を95乃至125°にするために必要である。

【0030】

さらに好ましくは、パーフルオロアルキルユニットは、下記一般式(2)で示され、又、パーフルオロアルキルユニットとメチレンユニットが結合した下記一般式(3)を用いることで、コアとの密着性に優れる。さらに、下記一般式(3)で示されるパーフルオロアルキルユニットとメチレンユニットと(メタ)アクリル酸又はそのエステルの重合体又は共重合体であることが、現像剤からのトナー離れに好ましい。

【0031】

【化1】

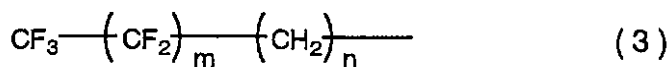
10



〔式中、mは0乃至10の整数を示す。〕

【0032】

【化2】



20

〔式中、mは0乃至10の整数を示し、nは1乃至15の整数を示す。〕

キャリアコート材を形成するフッ素系樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合には、この熱可塑性樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)の可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)において、重量平均分子量が20,000乃至300,000であることが、コート層の強度及びコート層と磁性コア粒子との密着性、及び磁性コア粒子への前記熱可塑性樹脂の付着性を高める点で好ましい。

【0033】

30

前記コート材を形成するフッ素系樹脂は、THFの可溶成分のGPCのクロマトグラムにおいて、分子量2,000乃至100,000の領域にメインピークを有することが好ましく、さらに、分子量2,000乃至100,000の領域にサブピーク又はショルダーを有することが好ましい。最も好ましくは、前記コート材を形成するフッ素系樹脂は、THFの可溶成分のGPCのクロマトグラムにおいて、分子量2万乃至10万の領域にメインピークを有し、分子量2,000乃至19,000の領域にサブピーク又はショルダーを有するのが良い。上記分子量分布を満足していることにより、小粒径のトナーにおいても多数枚の現像が可能な現像耐久性、トナーへの帯電安定性、外添剤のキャリア粒子表面への付着防止性がさらに向上する。

【0034】

40

また、前記コート材を形成するフッ素系樹脂がグラフト重合体の場合には、グラフト重合体の幹の重量平均分子量が15,000乃至200,000であり、枝の重量平均分子量が3,000乃至10,000であることが好ましい。前記重量平均分子量は、グラフト重合体の幹の部分の重合条件や、グラフト重合体の枝の部分の重合条件によって調整することが可能である。

【0035】

さらに、前記コート材には、フッ素系樹脂100質量部に対して1乃至40質量部の割合で微粒子を含有することがキャリア表面の凹凸をコントロールし、トナー離れを良好にするために必要である。微粒子としては、有機、無機いずれも微粒子を用いることができるが、キャリアにコートを施す際に粒子の形状を保つことが必要であり、好ましくは、架

50

橋樹脂粒子あるいは、無機の微粒子を好ましく用いることができる。具体的には、架橋ポリメチルメタクリレート樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、無機微粒子としては、アモルファスシリカ、酸化チタン、及びアルミナ等から単独あるいは混合して用いることができる。

#### 【0036】

微粒子の粒径は、個数基準でピーク値が0.1乃至0.5  $\mu\text{m}$  (より好ましくは0.2乃至0.3  $\mu\text{m}$ ) であることが、コート量にも依存するがキャリア表面の凹凸を形成し、トナー離れを良好にするために必要である。微粒子の中でもアモルファスシリカをゾルゲル法により製造したものが、粒度分布が非常にシャープであり、均一な凹凸を形成することができ、よりトナー離れ及び表面離型性を得る上で好ましい。

10

#### 【0037】

また、本発明の磁性キャリアには、コート樹脂に対し、前記微粒子を1乃至40質量部に加え、導電性粒子を1乃至15質量部を含有させて用いることが、キャリアの比抵抗を下げすぎず、かつキャリア表面の残留電荷除去のために好ましい。

#### 【0038】

導電性粒子としては、比抵抗が $1 \times 10^8$   $\text{cm}$ 以下のものが好ましく、さらには、比抵抗が $1 \times 10^6$   $\text{cm}$ 以下のものがより好ましい。導電性粒子は、具体的には、カーボンブラック、マグネタイト、グラファイト、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、及び酸化錫から選ばれる少なくとも一種以上の粒子を含有する粒子が好ましい。特に導電性を有する粒子としては、カーボンブラックが、粒径が小さくキャリア表面の微粒子による凹凸を阻害することなく好ましく用いることができる。導電性粒子の粒径は、個数基準でピーク値が10 nm乃至60 nm (より好ましくは15乃至50 nm) であることが、キャリア表面の残留電荷を良好に除去し、かつキャリアからの脱離を良好に防止するために好ましい。

20

#### 【0039】

コート層を形成する樹脂のコート量は、磁性コア粒子100質量部に対し、0.3乃至4.0質量部であることが、微粒子による表面凹凸の効果を得るために好ましい。0.3より少ないと微粒子を保持できず、微粒子の脱落が起こる等の問題を生じる場合がある。4.0質量部を越えるとコート時に均一なコートができなくなり、チャージアップや、コア表面が露出し、その部分でのトナースペントを生じる場合がある。

30

#### 【0040】

本発明の磁性キャリアに用いるコアは、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、マグネタイト、フェライト等の磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散型樹脂キャリア、いわゆる樹脂キャリアを使用できる。

#### 【0041】

前記バインダー樹脂としては、ポリマー鎖中にメチレンユニットを有するビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂及びポリエーテル樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、混合して使用しても良い。

40

#### 【0042】

前記ビニル樹脂を形成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン及び不飽和モノオレフィン；ブタジエン、イソプレンの如き不飽

50

和ジオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等の如きハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 - n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 - 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン；N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如きN - ビニル化合物；ビニルナフタリン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクロレイン等が挙げられる。これらの中から一種又は二種以上使用して重合させたものが、前記ビニル樹脂として用いられる。

#### 【0043】

磁性体分散型樹脂コア粒子を製造する方法としては、バインダー樹脂のモノマーと磁性体を混合し、前記モノマーを重合して磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。このとき、重合に用いられるモノマーとしては、前述したビニル系モノマーの他に、エポキシ樹脂を形成するためのビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂を形成するためのフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂を形成するための尿素とアルデヒド類、メラミンとアルデヒド類が用いられる。例えば、硬化系フェノール樹脂を用いた磁性体分散型コア粒子の製造方法としては、水性媒体に磁性体を入れ、この水性媒体中でフェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で重合して磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。

#### 【0044】

磁性体分散樹脂コア粒子を製造する他の方法としては、ビニル系又は非ビニル系の熱可塑性樹脂、磁性体、その他の添加剤を混合機により十分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き混練機を用いて溶融・混練して、これを冷却後、粉碎・分級を行って磁性体分散型コア粒子を得る方法がある。この際、得られた磁性体分散型コア粒子を熱あるいは機械的に球形化して前記樹脂キャリア用の磁性体分散型コア粒子として用いることが好ましい。バインダー樹脂としては、前述したなかでも、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂の如き熱硬化性樹脂が、耐久性、耐衝撃性、耐熱性に優れる点で好ましい。バインダー樹脂は、本発明の特性をより好適に発現せしめるためには、フェノール樹脂がより好ましい。

#### 【0045】

本発明のキャリアは、磁性体を含用して用いる。前記樹脂キャリアに用いる磁性体の量としては、前記磁性キャリアに対して70乃至95質量%（より好ましくは、80乃至92質量%）含有することが磁性キャリアの真比重を小さくし、機械的強度を十分に確保する上で好ましい。さらに、磁性キャリアの磁気特性を変えるために、磁性体分散型コア粒子中には磁性体に加えて非磁性無機化合物を配合することが好ましい。

#### 【0046】

また、非磁性無機化合物は、磁性体よりも比抵抗値が大きく、非磁性無機化合物の個数平均粒径は磁性体の個数平均粒径よりも大きい方が、磁性キャリアの比抵抗値を高める上で好ましい。

#### 【0047】

磁性体及び非磁性無機化合物の総量に対して、磁性体は50乃至100質量%含まれていることが、樹脂キャリアの磁化の強さを調整してキャリア付着を防止し、さらに、樹脂

10

20

30

40

50



キャリアの比抵抗値を調整する上で好ましい。

【0048】

本発明に用いられる磁性キャリアは、磁性体がマグネタイト微粒子であるか、又は、鉄元素及びマグネシウム元素を少なくとも含む磁性フェライト微粒子であることが好ましく、また、非磁性無機化合物がヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の微粒子であることが、キャリアの磁気特性、真比重を調整する上で、より好ましい。

【0049】

フェノール樹脂を生成するためのフェノール類としては、フェノール自体の他、m - クレゾール、p - tert - ブチルフェノール、o - プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールAの如きアルキルフェノール類及びベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子や臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類の如きフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。中でもフェノール (ヒドロキシベンゼン) が、より好ましい。

【0050】

アルデヒド類としては、ホルマリン又はパラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等が挙げられる。中でもホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0051】

アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1乃至4が好ましく、特に好ましくは1.2乃至3である。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が1より小さいと、粒子が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行し難いために、生成する粒子の強度が弱くなる傾向がある。一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が4よりも大きいと、反応後に水系媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

【0052】

フェノール類とアルデヒド類とを縮重合させる際に使用する塩基性触媒としては、通常のレゾール型樹脂の製造に使用されているものが挙げられる。このような塩基性触媒としては、例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミンの如きアルキルアミンが挙げられる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は、0.02乃至0.3が好ましい。

【0053】

本発明の磁性キャリアとトナーは、比表面積が合う形で混合して用いることができる。トナー濃度としては、二成分現像剤100質量%に対し、4質量%乃至12質量%程度で用いることが、帯電量付与、カブリ、画像濃度、白抜け防止など考慮して好ましく用いられる。トナー及びキャリアを混合した二成分系現像剤の安息角が30乃至41°であることが、白抜けを改良しつつ、トナー飛散を抑制し、かつ転写性の両立を良好にする為に必要である。現像剤の安息角は、キャリアの表面性、トナーの形状、トナー外添剤の種類、外添剤量、外添剤粒径などを変えることにより適宜使用できる。

【0054】

本発明に用いられるトナーの平均円形度は、0.940以上0.980以下であることが、転写性と現像性を両立させる上でより好ましい。トナーの平均円形度が0.940より低い場合には、転写効率が悪くなることがある。トナーの平均円形度が0.980を越えると、転写効率は、かなりよくなる反面、耐久が進むとトナーが徐々に劣化し、転写性も劣るようになるとクリーニング不良を起こしやすくなることがある。トナーの平均円形度は、トナー粒子の製造方法や、トナー粒子に機械的な力や熱をかけることによる公知の球形化処理方法によって調整することが可能である。

【0055】

本発明のトナーには、流動性、転写性、特にトナー離れを改良して白抜けを向上させる目的で、微粒子を外添して用いる。トナー表面に外添される外添剤としては、そのうちの一つが無機微粒子であり、少なくとも、酸化チタン、酸化アルミナ、シリカのうちのいずれか一種以上であり、無機微粒子の平均粒径 (個数分布のピーク値) が80nm以上20

10

20

30

40

50

0 nm以下であることが、キャリアとのトナー離れを良化するためのスペーサー粒子として機能させる上で好ましい。また、前記外添剤には、平均粒径（個数分布のピーク値）が50 nm以下の微粒子を併用して用いることが、トナーの流動性を向上させる上で好ましい。

【0056】

本発明において、「ポリエステルユニット」とは、ポリエステルに由来する部分を示し、ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーとしては、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、又は二以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸エステル等のカルボン酸成分とが原料モノマーとして使用できる。

【0057】

具体的には、例えば二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン（2・2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（3・3）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2・0）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（2・0）-ポリオキシエチレン（2・0）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（6）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、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、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0058】

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0059】

前記カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6乃至12のアルキル基で置換された琥珀酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0060】

前記ポリエステル樹脂は、特に下記一般式（1）で代表されるビスフェノール誘導体をアルコール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0061】

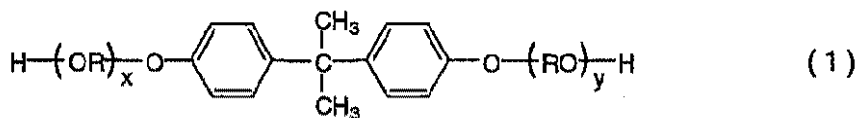
10

20

30

40

## 【化 3】



〔式中、Rはエチレン基及びプロピレン基から選ばれる一種以上であり、x、yは1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。〕

また、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、及びこれらの酸無水物やエステル化合物が挙げられる。三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で0.1乃至1.9mol%が好ましい。

## 【0062】

また、本発明においては、(a)ポリエステル樹脂、(b)ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、(c)ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、(d)ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、及び(e)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、(f)ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物のいずれかから選択される樹脂を用いることが好ましい。

## 【0063】

本発明に用いられる離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。さらにベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物等が挙げられる。特に好ましく用いられるワックスとしては、分子鎖が短く、かつ立体障害が少なくモビリティに優れるパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスである。

## 【0064】

本発明に用いるトナーにおいては、結着樹脂、着色剤、離型剤、無機微粒子を有するオイルレス定着に用いられるトナーが好ましく、結着樹脂がポリエステルユニットを含むこと、離型剤は、炭化水素系ワックスであり、前記トナーの示差熱分析測定における吸熱曲線において、温度30乃至200の範囲に一個又は二個以上の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピークの中の最大吸熱ピークの温度が65乃至110であるトナーが、トナーの凝集度を適度に上げて転写性を向上させ、かつ白抜けなど画像欠陥を良好にできることから好ましく用いることができる。

## 【0065】

本発明に用いられる離型剤は、結着樹脂100質量部に対する含有量が1乃至10質量部であることが好ましく、2乃至8質量部であることがより好ましい。前記含有量が1質量部より少ないと、オイルレス定着時にうまく離型性を発揮できなかつたり、低温定着性を満足できなかつたりすることがある。10質量部を越えると、トナー表面へ離型剤がしみ出しやすくなり、白抜けが悪化する場合がある。

## 【0066】

本発明のトナーには、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。このような荷電制御剤としては、例えば、有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸

金属錯体、ポリオール金属錯体等が挙げられる。その他には、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類等のカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体等も挙げられる。また、荷電制御剤としては、ビスフェノール類、カリックスアレーン等のフェノール誘導体等も用いられる。本発明では、芳香族カルボン酸の金属化合物を用いることが、帯電の立ち上がりを良好にする上で好ましい。

#### 【0067】

本発明においては、荷電制御剤は、結着樹脂100に対する含有量が0.1乃至10質量部であることが好ましく、0.2乃至5質量部であることがより好ましい。0.1質量部より少ないと高温高湿から低温低湿までの環境でのトナーの帯電量の変化が大きくなる場合がある。10質量部より多いとトナーの低温定着性に劣る場合がある。

10

#### 【0068】

本発明に用いられる着色剤としては、公知の顔料及び染料を単独で、又は併せて用いることができる。例えば染料としては、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等が挙げられる。

#### 【0069】

顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、プリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

20

#### 【0070】

また、フルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.パットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

30

#### 【0071】

係る顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパースバイオレット1の如き油溶染料；C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料が挙げられる。

40

#### 【0072】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2、3、15、16、17；C.I.アシッドブルー6；C.I.アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

50

## 【 0 0 7 3 】

イエロー用着色顔料としては、C . I . ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、93、97、155、180、C . I . バットイエロー 1、3、20 等が挙げられる。

## 【 0 0 7 4 】

着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 15 質量部であることが好ましく、3 乃至 12 質量部であることがより好ましく、4 乃至 10 質量部であることがさらに好ましい。着色剤の含有量が 15 質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表されるような中間色の再現性も低下し易くなり、さらにはトナーの帯電性の安定性が低下し、また低温定着性も得られにくくなる。着色剤の含有量が 1 質量部より少ない場合には、着色力が低くなり、濃度を出すためにトナーを多く使用しなければならなくなり、ドット再現性を損ないやすく、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

10

## 【 0 0 7 5 】

次に本発明で用いるアモルファスシリコン感光体について述べる。

## 【 0 0 7 6 】

〔無機光導電体：アモルファスシリコン系感光体（a - Si）〕

電子写真において、感光体における感光層を形成する光導電材料としては、高感度で、S/N 比〔光電流（Ip）/ 暗電流（Id）〕が高く、照射する電磁波のスペクトル特性に適合した吸収スペクトルを有すること、光応答性が早く、所望の暗抵抗値を有すること、使用時において人体に対して無害であること、等の特性が要求される。特に、事務機としてオフィスで使用される画像形成装置内に組み込まれる画像形成装置用感光体の場合には、上記の使用時における無公害性は重要な点である。この様な点に優れた性質を示す光導電材料に水素化アモルファスシリコンがある。

20

## 【 0 0 7 7 】

a - Si : H を用いた画像形成装置用感光体は、一般的には、導電性支持体を 50 ~ 400 に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱 CVD 法、光 CVD 法、プラズマ CVD 法（以下、「PCVD 法」と称する）等の成膜法により a - Si からなる光導電層を形成する。なかでも PCVD 法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上に順次 a - Si 堆積膜を形成する方法が好適なものとして実用に付されている。

30

## 【 0 0 7 8 】

（支持体）

本発明において使用される支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Fe などの周知の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

## 【 0 0 7 9 】

また、レーザー光などの可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消する別の方法として、帯電キャリアの減少が実質的にない範囲で支持体の表面に複数の球状痕跡窪みによる凹凸形状を設けてもよい。

40

## 【 0 0 8 0 】

又、レーザー光等の可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消するさらに別の方法として、感光層の下側に光吸収層等の干渉防止層或いは領域を設けても良い。

## 【 0 0 8 1 】

（光導電層）

本発明に於いて、その目的を効果的に達成するために支持体上、必要に応じて下引き層（不図示）上に形成され、感光層の一部を構成する光導電層は真空堆積膜形成方法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作成される。

50

具体的には、例えばグロー放電法（低周波CVD法、高周波CVD法またはマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法などの数々の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作成される画像形成装置用感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する画像形成装置用感光体を製造するに当たっての条件の制御が比較的容易であることからしてグロー放電法が好適である。

【0082】

グロー放電法によって光導電層1103を形成するには、基本的にはシリコン原子（Si）を供給し得るSi供給用の原料ガスと、水素原子（H）を供給し得るH供給用の原料ガスまたはノ及びハロゲン原子（X）を供給し得るX供給用の原料ガスを、内部が減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されてある所定の支持体上にa-Si:H、Xからなる層を形成すればよい。

10

【0083】

また、本発明において光導電層中に水素原子またはノ及びハロゲン原子が含有されることが必要であるが、これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性および電荷保持特性を向上させるために必須不可欠であるからである。よって水素原子またはハロゲン原子の含有量、または水素原子とハロゲン原子の和の量はシリコン原子と水素原子またはノ及びハロゲン原子の和に対して10～30原子%、より好ましくは15

20

【0084】

本発明において使用されるSi供給用ガスとなり得る物質としてはガス状態の、またはガス化し得る水素化珪素（シラン類）が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作成時の取り扱い易さ、Si供給効率の良さ等の点でSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が好ましいものとして挙げられる。

【0085】

そして、形成される光導電層中に水素原子を構造的に導入し、水素原子の導入割合の制御をいっそう容易になるように図り、本発明の目的を達成する膜特性を得るために、これらのガスに更にH<sub>2</sub>およびノまたはHeあるいは水素原子を含む珪素化合物のガスも所望量混合して層形成することが必要である。また、各ガスは単独種のみでなく所定の混合比で複数種混合しても差し支えないものである。

30

【0086】

また本発明において使用されるハロゲン原子供給用の原料ガスとして有効なのは、たとえばハロゲンガス、ハロゲン化物、ハロゲンをふくむハロゲン間化合物、ハロゲンで置換されたシラン誘導体等のガス状のまたはガス化し得るハロゲン化合物が好ましく挙げられる。また、さらにはシリコン原子とハロゲン原子とを構成要素とするガス状のまたはガス化し得る、ハロゲン原子を含む水素化珪素化合物も有効なものとして挙げることができる。

【0087】

光導電層中に含有される水素原子またはノ及びハロゲン原子の量を制御するには、例えば支持体の温度、水素原子またはノ及びハロゲン原子を含有させるために使用される原料物質の反応容器内へ導入する量、放電電力等を制御すればよい。

40

【0088】

本発明においては、光導電層には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有させることが好ましい。伝導性を制御する原子は、光導電層中に万偏なく均一に分布した状態で含有されても良いし、あるいは層厚方向には不均一な分布状態で含有している部分があってもよい。

【0089】

前記伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げるこ

50

とができ、周知の如く、p型伝導特性を与える周期律表Ⅲb族に属する原子（第Ⅲb族原子）またはn型伝導特性を与える周期律表Ⅴb族に属する原子（第Ⅴb族原子）を用いることができる。

【0090】

また、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質を必要に応じてH<sub>2</sub>および/またはHeにより希釈して使用してもよい。

【0091】

さらに本発明においては、光導電層1103に炭素原子及び/または酸素原子及び/または窒素原子を含有させることも有効である。炭素原子及び/または酸素原子及び/または窒素原子は、光導電層中に万遍なく均一に含有されても良いし、光導電層の層厚方向に含有量が変化するような不均一な分布をもたせた部分があっても良い。

10

【0092】

本発明において、光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは20～50μm、より好ましくは23～45μm、最適には25～40μmとされるのが望ましい。

【0093】

本発明の目的を達成し、所望の膜特性を有する光導電層を形成するために、Si供給用のガスと希釈ガスとの混合比、反応容器内のガス圧、放電電力ならびに支持体温度を適宜設定することが必である。

【0094】

20

なお、前記の各条件は、通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。

【0095】

（表面層）

本発明においては、上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を形成することが好ましい。この表面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電氣的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

【0096】

30

表面層は、アモルファスシリコン（a-Si）系の材料や、例えば、水素原子（H）及び/またはハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiC：H，X」と表記する）、水素原子（H）及び/またはハロゲン原子（X）を含有し、更に酸素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiO：H，X」と表記する）、水素原子（H）及び/またはハロゲン原子（X）を含有し、更に窒素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiN：H，X」と表記する）、水素原子（H）及び/またはハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子、酸素原子、窒素原子の少なくとも一つを含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiCON：H，X」と表記する）、または、アモルファスカーボン（a-C：H，X）等の材料が好適に用いられる。

40

【0097】

本発明に於いて、その目的を効果的に達成するために、表面層は真空堆積膜形成方法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメータの数値条件が設定されて作成される。具体的には、例えばグロー放電法（低周波CVD法、高周波CVD法またはマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法などの数々の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作成される画像形成装置用感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、感光体の生産性から光導電層と同等の堆積法によることが好ましい。

50

## 【0098】

表面層を a - Si C を主成分として構成する場合の炭素量は、シリコン原子と炭素原子の和に対して 30 % から 90 % の範囲が好ましい。

## 【0099】

また、本発明において表面層中に水素原子または / 及びハロゲン原子が含有されることが必要であるが、これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性特性および電荷保持特性を向上させるために必須不可欠である。水素含有量は、構成原子の総量に対して通常の場合 30 ~ 70 原子 %、好適には 35 ~ 65 原子 %、最適には 40 ~ 60 原子 % とするのが望ましい。また、弗素原子の含有量として、通常の場合 0 . 01 ~ 15 原子 %、好適には 0 . 1 ~ 10 原子 %、最適には 0 . 6 ~ 4 原子 % とされるのが望ましい。

10

## 【0100】

表面層内の欠陥（主にシリコン原子や炭素原子のダングリングボンド）は、例えば自由表面から光導電層への電荷の注入による帯電特性の劣化、使用環境、例えば高い湿度のもとで表面構造が変化することによる帯電特性の変動、更にコロナ帯電時や光照射時に光導電層により表面層に電荷が注入され、前記表面層内の欠陥に電荷がトラップされることによる繰り返し使用時の残像現象の発生等、画像形成装置用感光体としての特性に悪影響を及ぼすことが知られている。

## 【0101】

表面層内の水素含有量を 30 原子 % 以上に制御することで前記表面層内の欠陥が大幅に減少し、電気的特性面及び高速連続使用性の向上を図ることができる。一方、前記表面層中の水素含有量が 70 原子 % を超えると表面層の硬度が低下により耐久性が低下する。

20

## 【0102】

また、表面層中の弗素含有量を 0 . 01 原子 % 以上の範囲に制御することで表面層内のシリコン原子と炭素原子の結合の発生をより効果的に達成することが可能となる。さらに、表面層中の弗素原子の働きとして、コロナ等のダメージによるシリコン原子と炭素原子の結合の切断を効果的に防止することができる。一方、表面層中の弗素含有量が 15 原子 % を超えると表面層内のシリコン原子と炭素原子の結合の発生の効果およびシリコン原子と炭素原子の結合の切断を防止する効果がほとんど認められなくなる。さらに、過剰の弗素原子が表面層中のキャリアの走行性を阻害するため、残留電位や画像メモリーが顕著に認められてくる。

30

## 【0103】

表面層中の弗素含有量や水素含有量は、H<sub>2</sub>ガスの流量、支持体温度、放電パワー、ガス圧等によって制御し得る。

## 【0104】

本発明に於ける表面層の層厚としては、通常 0 . 01 ~ 3 μm、好適には 0 . 05 ~ 2 μm、最適には 0 . 1 ~ 1 μm とされるのが望ましいものである。層厚が 0 . 01 μm よりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、3 μm を越えると残留電位の増加等の電子写真特性の低下がみられる。

## 【0105】

40

本発明による表面層 1104 は、その要求される特性が所望通りに与えられるように注意深く形成される。即ち、Si、C 及び / または N 及び / または O、H 及び / または X を構成要素とする物質はその形成条件によって構造的には結晶からアモルファスまでの形態を取り、電気物性的には導電性から半導体性、絶縁性までの間の性質を、又、光導電的性質から非光導電的性質までの間の性質を各々示すので、本発明においては、目的に応じた所望の特性を有する化合物が形成される様に、所望に従ってその形成条件の選択が厳密になされる。

## 【0106】

例えば、表面層を耐圧性の向上を主な目的として設けるには、使用環境に於いて電気絶縁性的挙動の顕著な非単結晶材料として作成される。

50



## 【0107】

又、連続繰り返し使用特性や使用環境特性の向上を主たる目的とする場合には、上記の電気絶縁性の度合はある程度緩和され、照射される光に対して有る程度の感度を有する非単結晶材料として形成される。

## 【0108】

更に、表面層の低抵抗による画像流れを防止し、或いは残留電位等の影響を防止する為に、一方では帯電効率を良好にする為に、層作成に際して、その抵抗値を適宜に制御する事が好ましい。

## 【0109】

さらに本発明に於いては、光導電層と表面層の間に、炭素原子、酸素原子、窒素原子の含有量を表面層より減らしたブロッキング層（下部表面層）を設けることも帯電能等の特性を更に向上させるためには有効である。

10

## 【0110】

また表面層と光導電層との間に炭素原子及び／または酸素原子及び／または窒素原子の含有量が光導電層に向かって減少するように変化する領域を設けても良い。これにより表面層と光導電層の密着性を向上させ、界面での光の反射による干渉の影響をより少なくすることができる。

## 【0111】

（電荷注入阻止層）

本発明の画像形成装置用感光体においては、導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能は発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

20

## 【0112】

該層に含有される伝導性を制御する原子は、該層中に万偏なく均一に分布されても良いし、あるいは層厚方向には万偏なく含有されてはいるが、不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。分布濃度が不均一な場合には、支持体側に多く分布するように含有させるのが好適である。

30

## 【0113】

しかしながら、いずれの場合にも支持体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化をはかる点からも必要である。

## 【0114】

電荷注入阻止層に含有される伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、p型伝導特性を与える周期律表第III族原子またはn型伝導特性を与える周期律表第V族原子を用いることができる。

## 【0115】

本発明において電荷注入阻止層中に含有される伝導性を制御する原子の含有量としては、本発明の目的が効果的に達成できるように所望にしたがって適宜決定される。

40

## 【0116】

さらに、電荷注入阻止層には、炭素原子、窒素原子及び酸素原子の少なくとも一種を含有させることによって、該電荷注入阻止層に直接接触して設けられる他の層との間の密着性の向上をよりいっそう図ることができる。

## 【0117】

該層に含有される炭素原子または窒素原子または酸素原子は該層中に万偏なく均一に分布されても良いし、あるいは層厚方向には万偏なく含有されてはいるが、不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。しかしながら、いずれの場合にも支持体の表

50

面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化をはかる点からも必要である。

【 0 1 1 8 】

本発明における電荷注入阻止層の全層領域に含有される炭素原子及び／または窒素原子および／または酸素原子の含有量は、本発明の目的が効果的に達成されるように適宜決定される。

【 0 1 1 9 】

また、本発明における電荷注入阻止層に含有される水素原子および／またはハロゲン原子は層内に存在する未結合手を補償し膜質の向上に効果を奏する。

【 0 1 2 0 】

本発明において、電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的效果等の点から好ましくは  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最適には  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  とされるのが望ましい。

【 0 1 2 1 】

本発明において電荷注入阻止層を形成するには、前述の光導電層を形成する方法と同様の真空堆積法が採用される。

【 0 1 2 2 】

このほかに、本発明の画像形成装置用感光体においては、感光層の前記支持体側に、少なくともアルミニウム原子、シリコン原子、水素原子または／及びハロゲン原子が層厚方向に不均一な分布状態で含有する層領域を有することが望ましい。

【 0 1 2 3 】

また、本発明の画像形成装置用感光体に於いては、支持体と光導電層あるいは電荷注入阻止層との間の密着性の一層の向上を図る目的で、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、あるいはシリコン原子を母体とし、水素原子及び／またはハロゲン原子と、炭素原子及び／または酸素原子及び／または窒素原子とを含む非晶質材料等で構成される密着層を設けても良い。更に、前述のごとく、支持体からの反射光による干渉模様の発生を防止するための光吸収層を設けても良い。

【 0 1 2 4 】

( 製造装置 )

上記の様な感光体は、周知の C V D 装置を使用して作成される。

【 0 1 2 5 】

図 3 に、R F 帯を用いた高周波プラズマ C V D 法 ( 「 R F - P C V D 」 と称する ) の装置の一例を示す。この装置は大別すると、堆積装置 ( 2 1 0 0 )、原料ガスの供給装置 ( 2 2 0 0 )、反応容器 ( 2 1 1 1 ) 内を減圧にするための排気装置 ( 図示せず ) から構成されている。堆積装置 ( 2 1 0 0 ) 中の反応容器 ( 2 1 1 1 ) 内には円筒状支持体 ( 2 1 1 2 )、支持体加熱用ヒーター ( 2 1 1 3 )、原料ガス導入管 ( 2 1 1 4 ) が設置され、更に高周波マッチングボックス ( 2 1 1 5 ) が接続されている。

【 0 1 2 6 】

原料ガス供給装置 ( 2 2 0 0 ) は、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{PH}_3$  等の原料ガスのポンプ ( 2 2 2 1 ~ 2 2 2 6 ) とバルブ ( 2 2 3 1 ~ 2 2 3 6、2 2 4 1 ~ 2 2 4 6、2 2 5 1 ~ 2 2 5 6 ) およびマスフローコントローラー ( 2 2 1 1 ~ 2 2 1 6 ) から構成され、各原料ガスのポンプはバルブ ( 2 2 6 0 ) を介して反応容器 ( 2 1 1 1 ) 内のガス導入管 ( 2 1 1 4 ) に接続されている。

【 0 1 2 7 】

また、図 4 に、V H F 帯を用いた高周波プラズマ C V D 法 ( 「 V H F - P C V D 」 と称する ) の装置の一例を示す。この装置は図 3 の堆積装置 ( 2 1 0 0 ) を図 4 に示す堆積装置 ( 3 1 0 0 ) に交換して原料ガス供給装置 ( 2 2 0 0 ) と接続することにより、V H F - P C V D 法による製造装置とした例である。この装置は大別すると、真空気密化構造を成した減圧にし得る反応容器 ( 3 1 1 1 )、原料ガスの供給装置 ( 2 2 0 0 )、および反応容器内を減圧にするための排気装置 ( 不図示 ) から構成されている。反応容器 ( 3 1 1

10

20

30

40

50

1) 内には円筒状支持体(3112)、支持体加熱用ヒーター(3113)、原料ガス導入管(3114)、電極が設置され、電極には更に高周波マッチングボックス(3120)が接続されている。また、反応容器(3111)内は排気管(3121)を通じて不図示の拡散ポンプに接続されている。また、円筒状支持体(3112)によって取り囲まれた空間(3130)が放電空間を形成している。

【0128】

次に本発明で用いる現像器構成について述べる。

【0129】

図1に本発明で用いる画像形成装置の一例を示す。本現像器4cは、実施例1の現像4a、4bと同様に、二成分磁気ブラシ現像器として構成されており、実施例1にて説明したトナーと磁性キャリアを含有する二成分現像剤19を収容した現像容器16を備える。図1に示すように、その現像容器16の感光ドラム1と対面した開口部に、現像剤19を担持して感光ドラム1と対向した現像部に搬送する現像剤担持体である現像スリーブ11c、11dを2個、隣り合わせて感光ドラム1に対向させて、その移動方向に沿って上流側と下流側に設けられている。ここでは、現像スリーブ11c、11dは、共に感光ドラム1との対向部が同方向に移動する向き、それぞれ矢印C、D方向に回転する。

【0130】

図2に示すように、感光ドラム1移動方向上流側の現像スリーブ11a内のマグネーロー12aの、現像部より現像スリーブ11c回転方向上流に位置するN1極と現像剤層厚規制ブレード15で現像剤層厚が規制される。そして実施例1と同様に、図示しない電源から現像バイアスが両者の現像スリーブ11cと11dに、共通に印加される。現像バイアスに関しては実施例1と同様のものを印加する。

【0131】

2本の現像スリーブ11cと11d各々の構成は、実施例1の現像器4a、4bに設けられた現像スリーブと同じで、それぞれ、内側に固定された磁界発生手段であるマグネートロロー12c、12dが配置された、回転可能な非磁性円筒11a、11bから構成される。

【0132】

この2本の現像スリーブ11a、11b上の剤の流れは、感光ドラム1の移動方向、上流側の現像スリーブ11cで1回目の現像が終了した現像剤が、下流側の現像スリーブ11dに受け渡されて、2回目の現像を行う。現像スリーブ11cと11d間の現像剤の受け渡しは、両現像スリーブ11c、11d内のマグネーロー12c、12dそれぞれに設けられているN極とS極を対向して受け渡す構成である。

【0133】

この構成の場合、2回目の現像時のT/D比が確実に低下しているので、1回目の現像後の現像剤が確実に攪拌されずに、現像剤中のキャリアに誘起される逆電荷(キャリアからトナーが剥がされることにより、キャリアに誘起される逆電荷(+側)即ちカウンターチャージ)が残っている場合は、2回目の現像時にハキムムラ等が発生しやすくなる。しかし、本構成のようにすれば、カウンターチャージが発生した現像後の剤が上流スリーブ11c上を移動し、更に下流スリーブ11dに受け渡されて、2回目の現像を行なうまでの間に、充分なトナーとキャリアの動きがあることで、カウンターチャージは消滅する。その結果、T/D比は下がるもののハキムムラ等は発生しない。

【0134】

この系の場合、現像器を2個、感光ドラム1の回りに配置することがなく、1個の現像器で対応が可能となり、構成が簡略化できる。

【0135】

尚、図2に於ける攪拌搬送スクリーュー13、14は、現像器4a、4bと同様に長手方向の攪拌搬送を行なうらせん状のスクリーューを用いる事もできる。

【0136】

本発明に関する物性の好適な測定法について以下に説明する。

## 【0137】

< トナー粒子又はトナーの粒度分布の測定 >

測定装置としては、コールターカウンター T A - I I 或いはコールターマルチサイザー I I (コールター社製) を用いる。電解液は、約 1 % N a C l 水溶液を用いる。電解液には、1 級塩化ナトリウムを用いて調製された電解液や、例えば、I S O T O N (登録商標) - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。

## 【0138】

測定方法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として、界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩酸) を、0 . 1 ~ 5 m l を加え、さらに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理し、アパーチャーとして 1 0 0 μ m アパーチャーを用いて、前記測定装置により、試料の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、試料の体積分布と個数分布とを算出する。得られたこれらの分布から、試料の重量平均粒径を求める。チャンネルとしては、2 . 0 0 ~ 2 . 5 2 μ m ; 2 . 5 2 ~ 3 . 1 7 μ m ; 3 . 1 7 ~ 4 . 0 0 μ m ; 4 . 0 0 ~ 5 . 0 4 μ m ; 5 . 0 4 ~ 6 . 3 5 μ m ; 6 . 3 5 ~ 8 . 0 0 μ m ; 8 . 0 0 ~ 1 0 . 0 8 μ m ; 1 0 . 0 8 ~ 1 2 . 7 0 μ m ; 1 2 . 7 0 ~ 1 6 . 0 0 μ m ; 1 6 . 0 0 ~ 2 0 . 2 0 μ m ; 2 0 . 2 0 ~ 2 5 . 4 0 μ m ; 2 5 . 4 0 ~ 3 2 . 0 0 μ m ; 3 2 ~ 4 0 . 3 0 μ m の 1 3 チャンネルを用いる。

## 【0139】

< 平均円形度の測定 >

トナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置「F P I A - 1 0 0 0 型」(シスメックス社製) を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

## 【0140】

【数 1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

## 【0141】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1 . 0 0 0 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

## 【0142】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 C は、粒度分布の分割点 i での円形度 (中心値) を c i、頻度を f c i とすると、次式から算出される。

## 【0143】

【数 2】

$$\text{平均円形度 } C = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci})}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})}$$

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 1 0

10

20

30

40

50

m l を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を 0.02 g 加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150 型」(日科機バイオス社製)を用い、2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 40 以上とならない様に適宜冷却する。

#### 【0144】

トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のカラートナー粒子濃度が 3000 ~ 1 万個 /  $\mu$  l となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1000 個以上計測する。計測後、このデータを用いて、2  $\mu$  m 以下のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

10

#### 【0145】

< トナーの摩擦帯電量の測定 >

本発明のトナーの摩擦帯電量は、以下に示す方法によって求めることができる。まず現像ローラー上から、磁石を用い、現像剤を剥ぎ取る。

#### 【0146】

底に 500 メッシュのスクリーン 53 のある金属製の測定容器 52 に、複写機又はプリンターの現像剤保持体上から採取した二成分系現像剤を約 0.5 ~ 1.5 g 入れ金属製のフタ 54 をする。この時の測定容器 52 全体の重量を秤り W1 (g) とする。次に吸引機 51 (測定容器 52 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 57 から吸引し風量調節弁 56 を調整して真空計 55 の圧力を 250 mm A q とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計 59 の電位を V (ボルト) とする。ここで 58 はコンデンサーであり容量を C (m F) とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W2 (g) とする。この試料の摩擦帯電量 (m C / k g) は下式の如く算出される。

20

試料の摩擦帯電量 (m C / k g) =  $C \times V / (W1 - W2)$

(但し、測定条件は 23、60 % R H とする。)

< G P C による分子量の測定 (結着樹脂、コート層を形成する樹脂) >

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (G P C) によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

#### 【0147】

30

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン (T H F) を毎分 1 m l の流速で流し、試料濃度として 0.05 乃至 0.6 質量 % に調整した樹脂の T H F 試料溶液を 50 ~ 200  $\mu$  l 注入して測定する。検出器には R I (屈折率) 検出器を用いる。カラムとしては、103 ~ 2 x 106 の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えば、W a t e r s 社製の  $\mu$  - s t y r a g e l 500、103、104、105 の組み合わせや、昭和電工社製の s h o d e x K A - 801、802、803、804、805、806、807 の組み合わせが好ましい。

#### 【0148】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、P r e s s u r e C h e m i c a l C o. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の、分子量が  $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

40

#### 【0149】

< 離型剤及びトナーの最大吸熱ピークの測定 >

離型剤及びトナーの最大吸熱ピークは、示差熱分析測定装置 (D S C 測定装置)、D S C 2920 (T A インスツルメンツジャパン社製) を用いて、A S T M D 3418 - 8

50

2 に準じて測定することができる。

#### 【 0 1 5 0 】

測定方法としては、5 ～ 2 0 m g、好ましくは 1 0 m g の測定試料を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 3 0 乃至 2 0 0 の間で、昇温速度 1 0 / m i n で常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度 3 0 乃至 2 0 0 の範囲における吸熱ピークが得られる。複数個のピークが存在する場合、樹脂に起因する吸熱ピーク以上の領域におけるベースラインからの高さが一番高いものを最大吸熱ピークとする。

#### 【 0 1 5 1 】

##### < 磁性キャリアの粒径の測定 >

磁性キャリア粒子の粒径については、走査電子顕微鏡（5 , 0 0 0 倍）により、粒径 0 . 1  $\mu$  m 以上の磁性キャリア粒子をランダムに 3 0 0 個以上抽出し、デジタイザにより、個数平均の水平方向フェレ径をもってキャリアの個数平均粒子径とする。

#### 【 0 1 5 2 】

##### < 磁性体、無機微粒子及び微粒子等の粒径の測定 >

磁性体の粒径は、キャリアをマイクロトーム等により切断した断面を走査電子顕微鏡（2 0 , 0 0 乃至 5 0 , 0 0 0 倍）により、粒径が 0 . 0 0 5  $\mu$  m 以上の粒子をランダムに 3 0 0 個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、3 0 0 個以上の粒子の粒径分布のピークになる粒径をもって個数平均粒径を算出する。

#### 【 0 1 5 3 】

##### < 微粒子等の粒径の測定 >

微粒子の粒径は、キャリアからコート材をトルエンなどコート材が可溶な溶媒に溶かしだした成分を走査電子顕微鏡（2 0 , 0 0 乃至 5 0 , 0 0 0 倍）により、粒径が 0 . 0 0 5  $\mu$  m 以上の粒子をランダムに 5 0 0 個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、5 0 0 個以上の粒子の粒径分布のピークになる粒径をもって個数平均粒径を算出する。

#### 【 0 1 5 4 】

##### < 無機微粒子及び外添剤等の粒径の測定 >

トナー表面の無機微粒子及び外添剤の粒径については、走査電子顕微鏡（2 0 , 0 0 0 倍）により、粒径 0 . 0 0 1  $\mu$  m 以上の粒子をランダムに 5 0 0 個以上抽出し、長軸と短軸をデジタイザにより測定し、平均したものを粒径とし、5 0 0 個以上の粒子の粒径分布のピークになる粒径をもって、0 . 0 0 1 乃至 0 . 0 6  $\mu$  m の範囲でのピーク値を外添剤の個数平均粒径とし、0 . 0 6 以上の範囲のもののピーク値をもって無機微粒子の個数平均粒径として算出する。

#### 【 0 1 5 5 】

##### < 磁性キャリアの磁化の強さの測定 >

磁性キャリアの磁化の強さは、磁性キャリアの磁気特性と磁性キャリアの真比重とから求められる。磁気キャリアの磁気特性は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 B H V - 3 0 を用いて測定することができる。測定方法としては、円筒状のプラスチック容器に十分密になるように磁性キャリアを充填し、一方で 1 キロエルステッド（7 9 . 6 k A / m）の外部磁場を作り、この状態で前記容器に充填した磁性キャリアの磁化モーメントを測定する。さらに、前記容器に充填した磁性キャリアの実際の質量を測定して、磁性キャリアの磁化の強さ（A m <sup>2</sup> / k g）を求める。

#### 【 0 1 5 6 】

##### < 磁性キャリアの真比重の測定 >

磁性キャリア粒子の真比重は、乾式自動密度計オートピクノメータにより求めることができる。

#### 【 0 1 5 7 】

##### < 磁性キャリアの見かけ比重の測定 >

J I S Z - 2 5 0 4 により、キャリアの見かけ密度を測定した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 8 】

< 磁性キャリア、非磁性無機化合物及び磁性体の比抵抗の測定 >

なお、非磁性無機化合物及び磁性体の比抵抗値は、図 3 に示した測定装置を用いて行なう。セル E に、キャリア粒子を充填し、該充填キャリア粒子に接するように下部電極 2 1 及び上部電極 2 2 を配し、これらの電極間に電圧を印加し、そのときに流れる電流を測定することによって比抵抗を求める方法を用いる。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリア粒子と電極との接触面積  $S = \text{約 } 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚み  $d = \text{約 } 0.5 \text{ mm}$ 、上部電極 2 2 の荷重  $180 \text{ g}$  とする。

## 【 0 1 5 9 】

< 磁性キャリアの動的抵抗の測定 >

磁性キャリア  $400 \text{ g}$  用意し、清掃した CLC5000 現像器にキャリアを入れ、現像剤担持体である現像ローラ上（アルミ製  $24.5$  ）のキャリア量が  $30 \text{ mg/cm}^2$  になるように、現像ローラと規制ブレードの間隔を調整する。現像ローラ対向に  $60$  のアルミシリンダ（軸方向長さ  $358 \text{ mm}$ ）をセットし、現像ローラとシリンダの間隔が  $400 \mu\text{m}$  になるように調整する。アルミシリンダは周方向に  $200 \text{ mm/s}$  の速度で、現像シリンダはアルミシリンダと順方向に  $360 \text{ mm/s}$  の速度で回転させる。なお、アルミシリンダはグラウンド（電位  $0 \text{ V}$ ）に設置し、現像ローラーに直流で、 $+50 \text{ V}$  から  $+1000 \text{ V}$  までの電圧を加え、流れる電流値よりトナーの動的抵抗を求める。

## 【 0 1 6 0 】

< 磁性キャリアの磁化の強さの測定 >

磁性キャリアの磁化の強さは、磁性キャリアの磁気特性と磁性キャリアの真比重とから求められる。磁気キャリアの磁気特性は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 BHV-30 を用いて測定することができる。測定方法としては、円筒状のプラスチック容器に十分密になるように磁性キャリアを充填し、一方で  $79.6 \text{ kA/m}$ （ $1 \text{ kOe}$  ステッド）の外部磁場を作り、この状態で前記容器に充填した磁性キャリアの磁化モーメントを測定する。さらに、前記容器に充填した磁性キャリアの実際の質量を測定して、磁性キャリアの磁化の強さ（ $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）を求める。

## 【 0 1 6 1 】

< 画像濃度の測定 >

画像濃度に関しては、X-rite社製反射濃度計 500 Series Spectrodensitometer を用いて評価した。

## 【 0 1 6 2 】

< ベタ白画像のカブリの測定 >

画像部濃度が、 $1.6$  程度であり、白地部電位が現像バイアスから、画像部に対して反対方向に  $150 \text{ V}$  となるように、感光体上の電位を合わせた。画像形成中に感光体を止め、転写工程前の感光体上のトナーをマイラーテープを用いて剥ぎ取り、紙上に貼り付けた。また、マイラーテープをそのまま紙上に、貼り付けリファレンスとした。

## 【 0 1 6 3 】

測定に関しては、東京電色技術センター製 DENSITOMETER TC-6DS を用い、反射率（％）を、測定し、レファレンスとの差分をカブリの値とした。

## 【 0 1 6 4 】

< 白抜けの測定 >

転写紙の搬送方向に対して、ハーフトーン横帯（ $30 \text{ H}$  幅  $10 \text{ mm}$ ）とベタ黒横帯（ $\text{FFH}$  幅  $10 \text{ mm}$ ）を交互に並べたチャートを出力する。その画像をスキャナで読みとり、二値化処理を行う。二値化画像の搬送方向におけるあるラインの輝度分布（ $256$  階調）をとり、そのときのハーフトーンの輝度に接線を引き、ベタ部輝度と交わるまでのハーフトーン部後端の接線からずれた輝度の領域（面積：輝度数の和）をもって、白抜け度とする。

A： $50$  以下 殆ど目立たず、非常に良好である。

B： $51$  乃至  $150$  良好である。

10

20

30

40

50

C : 1 5 1 乃至 3 0 0 白抜けはあるが、実用上問題ないレベルである。

D : 3 0 1 乃至 6 0 0 白抜けが目立ち、問題である。

E : 6 0 1 以上 非常に目立つ。

【 0 1 6 5 】

< ドット再現性の測定 >

前記トナー及び前記改造機を用いて 3 0 H 画像を形成し、この画像を目視にて観察し、前記画像のドットの再現性について以下の基準に基づき評価した。なお、3 0 H 画像とは、2 5 6 階調を 1 6 進数で表示した値であり、0 0 H をベタ白とし、F F H をベタ黒とするときのハーフトーン画像である。

A : 全くガサツキを感じなく、なめらかである。

B : ガサツキを余り感じない。

C : ややガサツキ感はあるが、実用上問題ないレベルである。

D : ガサツキ感があり、問題である。

E : 非常にガサツキ感がある。

【 0 1 6 6 】

本発明に含まれる実施態様を以下に列挙する。

【 0 1 6 7 】

( 実施形態 1 )

トナーとキャリアを含有する二成分系現像剤を第 1 の現像剤担持体及び第 2 の現像剤担持体を配設した現像剤担持体から交番電界を印加し、少なくとも光受容層が非晶質である感光体にトナーを現像する画像形成装置に用いられる二成分系現像剤において、該トナーは少なくとも、重量平均粒径が 4.0 乃至 10.0  $\mu\text{m}$  の非磁性カラートナーであり、該キャリアは、表面が樹脂コートされ、飽和磁化が 3 0 乃至 7 0  $\text{A m}^2 / \text{K g}$  の範囲にあり、且つ見かけ比重が 1.5  $\text{g} / \text{c m}^3$  以上 2.0  $\text{g} / \text{c m}^3$  以下の範囲にある事の特徴とする 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

【 0 1 6 8 】

( 実施形態 2 )

前期キャリアの動的抵抗率が 2 5 0 0 0  $\text{V} / \text{c m}$  における抵抗率 B が  $1.0 \times 10^8$  乃至  $1.0 \times 10^{11}$   $\text{cm}$  であることを特徴とする二成分系現像剤。

【 0 1 6 9 】

( 実施形態 3 )

前期キャリアは樹脂中に磁性微粒子が分散されているコア、及び該コア表面に樹脂コートされてなる磁性体分散型樹脂キャリアであることを特徴とする実施形態 1 記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

【 0 1 7 0 】

( 実施形態 4 )

前期キャリアは、B E T 比表面積が 1200  $\text{c m}^2 / \text{g}$  のフェライトコア、及び該コア表面に樹脂コートされてなるコートフェライトキャリアであることを特徴とする実施形態 1 記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

【 0 1 7 1 】

( 実施形態 5 )

前記樹脂コート材は、フッ素系樹脂及び少なくともフッ素系樹脂 1 0 0 質量部に対して微粒子を 1 乃至 4 0 質量部含有し、前記磁性キャリアの粉体の接触角が 9 5 乃至 1 2 5 °であることを特徴とする実施形態 1 乃至 3 記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

【 0 1 7 2 】

( 実施形態 6 )

前記微粒子は、個数粒径分布基準で少なくともピーク値が、0.08 乃至 0.60  $\mu\text{m}$  に存在することを特徴とする実施形態 1 乃至 3 に記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

10

20

30

40

50



## 【 0 1 7 3 】

## ( 実施形態 7 )

前記コート材量が、磁性体分散樹脂コアに対し 0 . 5 乃至 4 . 0 質量部であり、前記フッ素樹脂に対し、前記微粒子を 1 乃至 4 0 質量部含有し、かつ導電性粒子を 1 乃至 1 5 質量部を含有する実施形態 1 乃至 3 いずれかに記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

## 【 0 1 7 4 】

## ( 実施形態 7 )

前記フッ素系樹脂は、フルオロアルキルユニットを少なくとも有し、パーフルオロ基を 5 乃至 9 含有する(メタ)アクリル樹脂と(メタ)アクリル樹脂がグラフト化されている樹脂であることを特徴とする実施形態 1 乃至 7 のいずれかに記載の 2 成分現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

10

## 【 0 1 7 5 】

## ( 実施形態 8 )

前記結着樹脂がポリエステルユニットを含有し、前記離型剤は、炭化水素系ワックスであり、前記トナーの示差熱分析測定における吸熱曲線において、温度 3 0 乃至 2 0 0 の範囲に一個又は二個以上の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピークの中の最大吸熱ピークの温度が 6 5 乃至 1 1 0 であることを特徴とする実施形態 6 に記載の二成分系現像剤及びそれを用いた画像形成方法。

## 【 0 1 7 6 】

20

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【 0 1 7 7 】

## ( アモルファスシリコン感光体の製造例 )

RF-PCVD法による画像形成装置用感光体の製造装置を用い、直径 6 0 m m の鏡面加工を施したアルミニウムシリンダー上に、表1に示す条件で負帯電の感光体作成した。

## 【 0 1 7 8 】

【表 1】

	電荷注入阻止層	光導電層	中間層	表面層
ガス種および流量				
SiH <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> /min (nomal)]	160	200	100	10
H <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min (nomal)]	500	800		
PH <sub>3</sub> [ppm] (SiH <sub>4</sub> に対して)	1000			
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [ppm] (SiH <sub>4</sub> に対して)		0.5	500	
CH <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> /min (nomal)]	20		300	480
支持体温度[°C]	260	260	260	260
内圧[Pa]	40	40	27	13
RF POWER[W]	300	600	300	200
膜厚[μm]	2	30	0.1	0.5

## (キャリアの製造例1)

個数平均粒径0.25 μmのマグネタイト粉と、個数平均粒径0.60 μmのヘマタイト粉に対して、夫々4.0重量%のシラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内で100 以上で高速混合攪拌し、そ

- ・フェノール 10 質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%) 6 質量部
- ・親油化処理したマグネタイト 63 質量部
- ・親油化処理したヘマタイト 21 質量部

上記材料と、28%アンモニア水5質量部、水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85 まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30 まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下(5 mmHg以下)、60 の温度で乾燥して、磁性体

が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

【 0 1 7 9 】

更に、上記で得られた磁性樹脂粒子の表面に、以下の方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートした。その際、樹脂粒子表面のシリコンコート樹脂量が 1.0 質量部になるように、トルエンを溶媒として 10 質量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートをを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 200 で 3 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径 3.2  $\mu\text{m}$ 、真比重 3.55  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、見かけ比重 1.87  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、磁化の強さ 45  $\text{Am}^2/\text{Kg}$  のキャリア 1 を得た。

【 0 1 8 0 】

【表 2】

キャリア	コア材料	マグネタイト部	ヘマタイト部	コート	個数平均粒径 $\mu\text{m}$	真比重 $\text{g}/\text{cm}^3$	見かけ比重 $\text{g}/\text{cm}^3$	磁化の強さ $\text{Am}^2/\text{Kg}$	動的抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
キャリア 1	樹脂分散型キャリア	63	21	シリコーン	32	3.55	1.87	45	$1.2 \times 10^{10}$
キャリア 2	樹脂分散型キャリア	63	21	フッ素アクリル	32	3.53	1.84	42	$1.1 \times 10^{10}$
キャリア 3	樹脂分散型キャリア	63	21	メタ、カーボン	33	3.53	1.84	42	$8.5 \times 10^9$
キャリア 4	樹脂分散型キャリア	63	21	フッ素アクリル	28	3.51	1.82	43	$9.2 \times 10^9$
キャリア 5	低比重フェライトキャリア	-	-	シリコーン	39	4.51	1.92	50	$1.2 \times 10^{10}$
キャリア 6	Cu-Zn フェライトキャリア	-	-	シリコーン	38	4.95	2.31	65	$7.6 \times 10^7$
キャリア 7	樹脂分散型キャリア	40	40	シリコーン	32	3.41	1.76	27	$2.4 \times 10^{11}$
キャリア 8	樹脂分散型キャリア	40	-	シリコーン	32	2.95	1.45	28	$1.3 \times 10^{11}$
キャリア 9	Ni-Zn フェライトキャリア	-	-	シリコーン	43	4.45	2.22	74	$4.3 \times 10^7$
キャリア 10	樹脂分散型キャリア	84	-	シリコーン、カーボン	35	3.43	1.85	62	$6.3 \times 10^9$

(キャリアの製造例 2)

キャリア製造例 1 における磁性樹脂粒子をコアとして用い、その表面に以下の方法によりコートを施し、キャリア 2 を得た。

【 0 1 8 1 】

コート材として、メチルメタクリレートとパーフルオロアルキル基 ( $m = 7$ ) を有するメチルメタクリレートの共重合体 (共重合比 8 : 1 重量平均分子量 45,000) をキャリアコアに対し、2 質量部となるようにメチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒中

10

20

30

40

50

に 10 質量%となるようにコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径  $32 \mu\text{m}$ 、真比重  $3.53 \text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $1.84 \text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ  $42 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  のキャリア 2 を得た。

#### 【0182】

(キャリアの製造例 3)

キャリア製造例 2 のコート材に、さらにコート樹脂 100 質量部に対し、290 nm のメラミン粒子を 10 質量部、比抵抗  $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$  で 30 nm のカーボン粒子を 6 質量部加え、超音波分散機で 30 分間分散させた。コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5 質量部となるようにメチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒コート溶液を作製した。(溶液濃度 10 質量%)

10

このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径  $33 \mu\text{m}$ 、真比重  $3.53 \text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $1.84 \text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ  $42 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  のキャリア 3 を得た。

#### 【0183】

(キャリアの製造例 4)

20

キャリア製造例 1 における磁性樹脂粒子をコアとして用い、その表面に以下の方法によりコートを施し、キャリア 4 を得た。

#### 【0184】

キャリア製造例 3 のメラミン粒子、カーボン粒子の代わりに、コート樹脂 100 質量部に対し、比抵抗  $2 \times 10^4 \cdot \text{cm}$  の 380 nm の酸素欠陥型酸化錫粒子を 6 質量部加え、超音波分散機で 30 分間分散させた。コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5 質量部となるようにトルエンの溶媒コート溶液を作製した。(溶液濃度 10 質量%)

このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 200 で 3 時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径  $28 \mu\text{m}$ 、真比重  $3.51 \text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ  $43 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  のキャリア 4 を得た。

30

#### 【0185】

(キャリアの製造例 5)

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 70 \text{ モル}\%$ 、 $\text{MgO} = 25 \text{ モル}\%$ 、 $\text{ZnO} = 5 \text{ モル}\%$  になるように秤量し、ボールミルを用いて粉碎混合を行った。更にスプレードライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて 1200 で 4 時間保持し、本焼成を行った。その後解砕し、更に分級してキャリアコア粒子を得た。更に、上記で得られた粒子の表面に、キャリア 1 と同様な方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートしてキャリアを得た。この場合、BET 比表面積で  $700 \text{ cm}^2/\text{g}$  のフェライトキャリアが得られた。

40

#### 【0186】

次に、本焼成の温度を 1160 に下げ上記と同様にキャリアを作製した。この場合、BET 比表面積で  $1300 \text{ cm}^2/\text{g}$  のフェライトキャリアが得られた。このキャリアをキャリア 5 とする。

#### 【0187】

上記で得られたキャリア 5 の個数平均粒径は  $39 \mu\text{m}$  であった。真比重は、 $4.51 \text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $1.92 \text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ  $50 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  であった。

#### 【0188】

(キャリアの製造例 6)

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50 \text{ モル}\%$ 、 $\text{CuO} = 25 \text{ モル}\%$ 、 $\text{ZnO} = 25 \text{ モル}\%$  になる

50

ように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを仮焼した後、ボールミルにより粉碎を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを焼結し、更に分級してキャリアコア粒子を得た。更に、上記で得られた粒子の表面に、キャリア1と同様な方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートしてキャリア6を得た。

#### 【0189】

上記で得られたキャリア6の個数平均粒径は $38\text{ }\mu\text{m}$ であった。真比重は、 $4.98\text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $2.31\text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ $65\text{ Am}^2/\text{Kg}$ であった。

#### 【0190】

(キャリアの製造例7)

下記の原材料を用いること以外はキャリアの製造例1と同様にして、シリコンコートした樹脂分散型キャリアを作成した。

#### 【0191】

個数平均粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のマグネタイト粉と、個数平均粒径 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ のヘマタイト粉に対して、夫々4.0重量%のシラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内で100以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

- ・フェノール 12.5質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%) 7.5質量部
- ・親油化処理したマグネタイト 40質量部
- ・親油化処理したヘマタイト 40質量部

上記材料と、28%アンモニア水5質量部、水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下( $5\text{ mmHg}$ 以下)、60の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

#### 【0192】

更に、上記で得られた磁性樹脂粒子の表面に、以下の方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートした。その際、樹脂粒子表面のシリコンコート樹脂量が1.0質量部になるように、トルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を70で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を200で3時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200メッシュの篩で分級して個数平均粒子径 $32\text{ }\mu\text{m}$ 、真比重 $3.41\text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $1.76\text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ $24\text{ Am}^2/\text{Kg}$ のキャリア7を得た。

#### 【0193】

(キャリアの製造例8)

下記の原材料を用いること以外はキャリアの製造例1と同様にして、シリコンコートした樹脂分散型キャリアを作成した。

#### 【0194】

個数平均粒径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のマグネタイト粉と、個数平均粒径 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ のヘマタイト粉に対して、夫々4.0重量%のシラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内で100以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

- ・フェノール 37.5質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%) 22.5質量部
- ・親油化処理したマグネタイト 40質量部

上記材料と、28%アンモニア水5質量部、水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その

後、30 まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60 の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

#### 【0195】

更に、上記で得られた磁性樹脂粒子の表面に、以下の方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートした。その際、樹脂粒子表面のシリコンコート樹脂量が1.0質量部になるように、トルエンを溶媒として10質量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を200 で3時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200メッシュの篩で分級して個数平均粒子径32  $\mu\text{m}$ 、真比重2.95  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、見かけ比重1.45  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、磁化の強さ28  $\text{Am}^2/\text{Kg}$ のキャリア8を得た。

#### 【0196】

（キャリアの製造例9）

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 65$ モル%、 $\text{NiCO}_3 = 15$ モル%、 $\text{ZnO} = 20$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを仮焼した後、ボールミルにより粉砕を行い、更にスプレードライヤーにより造粒を行った。これを焼結し、更に分級してキャリアコア粒子を得た。更に、上記で得られた粒子の表面に、キャリア1と同様な方法で熱硬化性のシリコン樹脂をコートしてキャリア6を得た。

#### 【0197】

上記で得られたキャリア9の個数平均粒径は43  $\mu\text{m}$ であった。真比重は、4.45  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、見かけ比重 2.22  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、磁化の強さ74  $\text{Am}^2/\text{Kg}$ であった。

#### 【0198】

（キャリアの製造例10）

下記の原材料を用いること以外はキャリアの製造例1と同様にして、シリコンコートした樹脂分散型キャリアを作成した。

#### 【0199】

個数平均粒径0.25  $\mu\text{m}$ のマグネタイト粉と、個数平均粒径0.60  $\mu\text{m}$ のヘマタイト粉に対して、夫々4.0重量%のシラン系カップリング剤（3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン）を加え、容器内で100 以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

・フェノール 25 質量部

・ホルムアルデヒド溶液（ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%）

15 質量部

・親油化処理したマグネタイト 84 質量部

上記材料と、28%アンモニア水5質量部、水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85 まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30 まで冷却し、更に水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下（5 mmHg 以下）、60 の温度で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

#### 【0200】

キャリア製造例3のメラミン粒子、カーボン粒子の代わりに、コート樹脂100質量部に対し、260nmのシリカ粒子及びを10質量部、比抵抗 $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ で30nmのカーボン粒子を6質量部加え、超音波分散機で30分間分散させた。コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5質量部となるようにトルエンの溶媒コート溶液を作製した。

（溶液濃度10質量%）

このコート溶液を剪断応力を連続して加えながら溶媒を70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を200 で3時間攪拌しながら熱処理し、冷却後、解砕した後、200メッシュの篩で分級して個数平均粒子径35  $\mu\text{m}$ 、真比重3.43  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、磁化の強さ62  $\text{Am}^2/\text{Kg}$ のキャリア

10

20

30

40

50

ア 10 を得た。

# 【 0 2 0 1 】

## ハイブリッド樹脂の製造方法

ビニル系共重合体として、スチレン 1 . 9 m o l 、 2 - エチルヘキシルアクリレート 0 . 2 1 m o l 、 フマル酸 0 . 1 5 m o l 、 - メチルスチレンの 2 量体 0 . 0 3 m o l 、 ジクミルパーオキサイド 0 . 0 5 m o l を滴下ロートに入れる。また、ポリオキシプロピレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン 7 . 0 m o l 、 ポリオキシエチレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン 3 . 0 m o l 、 コハク酸 3 . 0 m o l 、 無水トリメリット酸 2 . 0 m o l 、 フマル酸 5 . 0 m o l 及び酸化ジブチル錫 0 . 2 g をガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、 1 4 5 の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を 4 時間かけて滴下した。次いで 2 0 0 に昇温を行い、 4 時間反応せしめてハイブリッド樹脂 ( 1 ) を得た。

# 【 0 2 0 2 】

## ( 参考例 1 )

以下の方法でシアントナー ( シアン 1 ) を調製した。

- ・ハイブリッド樹脂樹脂 ( 1 ) 6 0 質量部
- ・ Cu フタロシアニンのろ過工程から、顔料スラリーから水をある程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ずに得た固形分 4 0 質量 % の第 1 のペースト状顔料 ( 残りの 6 0 質量 % は水 ) 1 0 0 質量部

## ( 第一の混練工程 )

上記の原材料を上記の処方ですでにニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度 ( ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は 9 0 ~ 1 0 0 程度 ) に達した時点で水相中の顔料が、熔融樹脂相に分配もしくは移行し、これを確認した後、さらに 3 0 分間加熱熔融混練させ、ペースト中の顔料を十分に移行させる。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、さらに 1 3 0 まで昇温させ、約 3 0 分間加熱熔融混練を行ない、顔料を分散させるとともに水分を留去し、該工程を終了した後、冷却させ、混練物を取り出し第 1 の混練物を得た。この第 1 の混練物の含水量は 0 . 5 質量 % 程度であった。

# 【 0 2 0 3 】

次に、以下の方法でシアントナー 1 を調製した。

- ・ハイブリッド樹脂 ( 1 ) 9 2 . 5 質量部
- ・上記第 1 の混練物 ( 顔料粒子の含有量 4 0 質量 % ) 1 2 . 5 質量部
- ・ワックス A ( パラフィン T g = 6 8 ) 5 質量部
- ・ジ - ターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 ( 荷電制御剤 ) 0 . 5 質量部

## ( 第二の混練工程 )

上記の処方の材料をヘンシェルミキサー ( F M - 7 5 型、三井三池化工機 ( 株 ) 製 ) でよく混合した後、温度 1 3 0 に設定した二軸混練機 ( P C M - 3 0 型、池貝鉄工 ( 株 ) 製 ) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 m m 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて粉碎した。得られた微粉碎物は、重量平均径 4 . 9 μ m 、個数平均径 3 . 8 μ m であり、平均円形度は、 0 . 9 3 6 であった。

# 【 0 2 0 4 】

次に、得られた微粉碎物を図 1 及び図 2 に示したような表面改質装置を用い、微粉碎物を毎回 1 . 3 k g 投入し、分級ローター回転数 7 3 0 0 r p m で微粒子を除去しながら、分散ローター回転数 5 8 0 0 r p m ( 回転周速を 1 3 0 m / s e c ) で 7 0 秒間表面処理を行った ( 原料供給口 3 より微粉碎物を投入終了後、 7 0 秒間処理後、排出弁 8 を開けて

処理品として取り出した)。その際、本実施例においては、分散ローター上部に角型のディスクを10個設置し、ガイドリングと分散ローター上角型ディスクの間隔を30mm、分散ローターとライナーとの間隔を5mmとした。またブロー風量を $14\text{ m}^3/\text{min}$ 、ジャケットに通す冷媒の温度及び冷風温度 $T_1$ を $-20$ とした。

【0205】

この状態で繰り返し、20分間運転した結果、分級ローター後方の温度 $T_2$ は $27$ で安定した。

【0206】

処理後、重量平均粒径 $5.3\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度は、 $0.955$ のシアン粒子を分級収率 $82\%$ であった。

10

【0207】

さらに、網面固定式風力篩ハイポルター(NR-300型、新東京機械(株)製：金網の裏にエアブラシを装着)を用い、これに直径30cm、目開き $29\text{ }\mu\text{m}$ 、ワイヤーの平均径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の金網を設置し、該トナー粉体を風量 $5\text{ Nm}^3/\text{min}$ の気流に乗せて供給し、粗粒を分離し、トナー粒子を得た。重量平均粒径 $12.7\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子は、 $0.1$ 体積%未満であった。また、分離した粗粒は、篩を通過させたトナー粒子の約 $0.2\%$ であった。

【0208】

得られたトナー粒子100質量部に対して、疎水化処理した平均粒径 $40\text{ nm}$ 酸化チタンを1.0質量部、平均粒径 $110\text{ nm}$ のアモルファスシリカを1.5質量部外添混合し、シアントナー(シアン1)を得た。得られたシアントナーは、重量平均粒径 $5.4\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $4.9\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度は、 $0.956$ であった。BET表面積を測定した結果、 $2.80\text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、メタノール45体積%水溶液における透過率 $C(\%)$ を測定したところ、 $61\%$ であった。また、無機粒子の平均粒径は、 $110\text{ nm}$ であった。

20

【0209】



【表 3】

	樹脂		ワックス		顔料		荷電制御剤		外添剤	
	材料	質量部	材料	質量部	材料	質量部	材料	質量部	材料	質量部 (対分級品)
シアン1	ハイブリット	100	ワックスA	5	PB-15:3	5	Al-DTBS	0.5	シリカ	1.5
イエロー1	ハイブリット	100	ワックスA	5	PY-74	8	Al-DTBS	0.5	シリカ	1.5
マゼンタ1	ハイブリット	100	ワックスA	5	PR-57:1	6	Al-DTBS	0.5	シリカ	1.5
ブラック1	ハイブリット	100	ワックスA	5	カーボンブラック	5	Al-DTBS	0.5	シリカ	1.5

\*) Al-DTBSは  
ジ-tert-ブチルガリキル酸  
Al化合物を表す

このシアン1トナー8質量部に対し、キャリア1を92質量部をターブラーミキサーにより混合し、現像剤とした。

#### 【0210】

この現像剤を用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC5000改造機で評価した。感光体を上記で製造したアモルファスシリコン感光体を用いた。

#### 【0211】

現像器には図2に示す、2本の現像ロールを備えた、現像器を用いた。現像ローラーには2本とも同じバイアスをかけた。現像ローラー上の現像剤の載り量は、 $30\text{mg/cm}^2$ になるように、規制ブレードで調整した。また、現像ローラーとアモルファスシリコン感

10

20

30

40

50

光体の間隔は400 μmになるように調整した。

【0212】

更に、レーザーは650 nmの半導体レーザーを用い、スポット径を絞り、600 dpiで出力出来るようにした。また、定着ユニットの定着ローラーの表層をシリコンチューブに変え、オイル塗布機構を取り外した。を用いて常温常湿(23℃, 60%RH)下で画出し評価を行ったところ、30H画像におけるドット再現性は、飛び散りもなく、非常に良好であった。また、ベタ画像の転写紙上のトナーの載り量を0.6 mg/cm<sup>2</sup>にするために必要なコントラスト電位(現像性)は150 Vであった。この画像を、180で定着させ、濃度を測定した結果、1.62であった。

【0213】

7ヤートによる5,000枚耐久を行った結果、初期と耐久後の現像ローラー上の帯電量、画像濃度、ベタ白部のカブリ、及び、16階調チャートでのハーフトン白抜け、がさつきの画質の評価を行った。結果、キャリアスペント等による帯電量の変化は見られず、現像性の変化は見られなかった。また、かぶりのない高画質の画像が得られた。用いた現像剤の物性等を表2、3に、試験結果を表4に記載する。

【0214】

【表4】

	キャリア	トナー	帯電量		濃度		カブリ		白抜け	ドット再現性
			初期	5万枚	初期	5万枚	初期	5万枚	初期	初期
参考例1	キャリア1	シアン1	-25.5	-22.3	1.62	1.65	0.5	0.8	A	A
参考例2	キャリア2	シアン1	-26.3	-26.1	1.60	1.61	0.5	0.8	A	A
参考例3	キャリア3	シアン1	-24.2	-23.4	1.65	1.66	0.4	0.6	A	A
参考例4	キャリア4	シアン1	-22.4	-21.1	1.66	1.68	0.3	0.6	A	A
実施例5	キャリア5	シアン1	-28.5	-26.1	1.61	1.62	0.6	0.8	A	A
比較例1	キャリア6	シアン1	-30.5	-22.8	1.58	1.41	1.3	2.5	A	C
比較例2	キャリア7	シアン1	-24.5	-23.0	1.61	1.55	2.2	3.7	C	A
比較例3	キャリア8	シアン1	-24.3	-21.5	1.62	1.49	1.1	4.1	C	B
比較例4	キャリア9	シアン1	-24.2	-18.5	1.61	1.42	0.7	5.3	A	C
参考例5	キャリア3	イエロー1	-28.2	-26.9	1.63	1.65	0.5	0.8	A	A
参考例6	キャリア3	マゼンタ1	-25.1	-24.3	1.58	1.60	0.6	0.8	A	A
参考例7	キャリア3	ブラック1	-22.3	-21.0	1.61	1.62	0.6	0.9	A	A
参考例8	キャリア10	シアン1	-23.2	-21.3	1.63	1.65	0.5	0.7	A	A

(参考例2～4、実施例5)

参考例1で用いたキャリア1の代わりに、キャリア2～5を用い、現像剤を作製した。あとは、参考例1と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表2、3に、試験結果を表4に記載する。

【0215】

(比較例1～4)

実施例1で用いたキャリア1の代わりに、キャリア6～9を用い、現像剤を作製した。あとは、実施例1と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表2、3に、試験結果を表4に記載する。

【0216】

(参考例5)

参考例1で作製した、Cuフタロシアニン顔料の代わりに、C.I. Pigment Yellow-74(以下PY-74と記す)のペースト顔料を用い、イエロートナー(イエロー1)を作製した。

【0217】

このイエロートナー8質量部に対し、キャリア3を92質量部をターブラーミキサーにより混合し、現像剤とした。あとは、実施例1と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表2、3に、試験結果を表4に記載する。

【0218】

(参考例6)

参考例 1 で作製した、C u フタロシアニン顔料の代わりに、C . I . P i g m e n t 5 7 : 1 ( 以下 P R - 5 7 : 1 と記す ) のペースト顔料を用い、マゼンタトナー ( マゼンタ 1 ) を作製した。

【 0 2 1 9 】

このマゼンタトナー 8 質量部に対し、キャリア 3 を 9 2 質量部をターブラーミキサーにより混合し、現像剤とした。あとは、実施例 1 と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表 2、3 に、試験結果を表 4 に記載する。

【 0 2 2 0 】

( 参考例 7 )

参考例 1 で作製した、C u フタロシアニン顔料の代わりに、カーボンブラックを用い、10  
ブラクトナー ( ブラック 1 ) を作製した。

【 0 2 2 1 】

このブラクトナー 8 質量部に対し、キャリア 3 を 9 2 質量部をターブラーミキサーにより混合し、現像剤とした。あとは、実施例 1 と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表 2、3 に、試験結果を表 4 に記載する。

【 0 2 2 2 】

( 参考例 8 )

参考例 1 で用いたキャリア 1 の代わりに、キャリア 1 0 を用い、現像剤を作製した。あとは、参考例 1 と同じ試験を行った。その結果を、用いた現像剤の物性等を表 2、3 に、20  
試験結果を表 4 に記載する。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 2 3 】

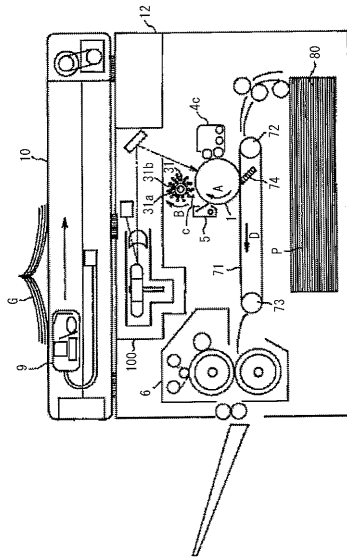
【図 1】本発明を表す、複数の現像剤保持体を持つ現像器を用いた画像形成装置を表す図。

【図 2】本発明を表す、複数の現像剤保持体を持つ現像器を構成を表す図。

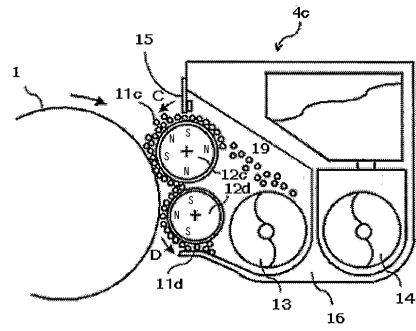
【図 3】本発明のアモルファスシリコン感光体の製造装置である R F - P C V D 装置。

【図 4】本発明のアモルファスシリコン感光体の製造装置である V H F - P C V D 装置。

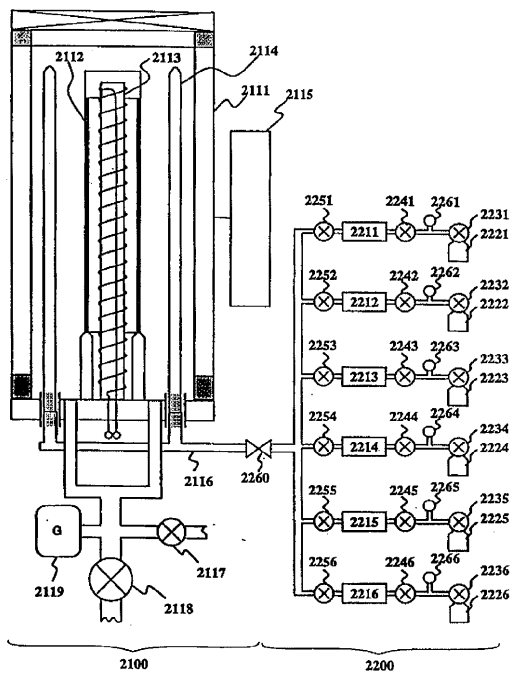
【図 1】



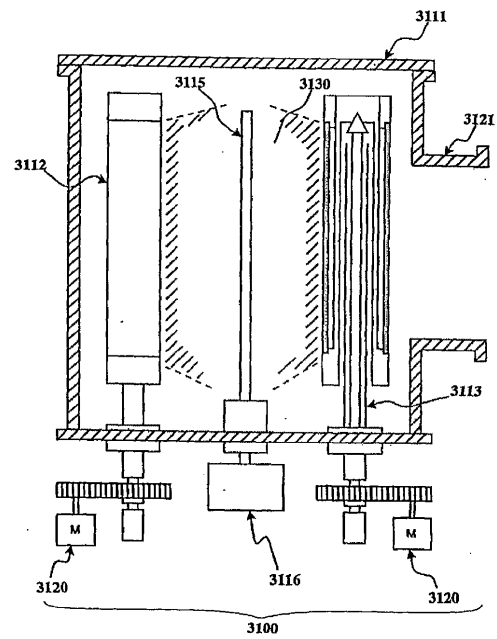
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>G 0 3 G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>
	G 0 3 G	9/10 3 5 4
	G 0 3 G	9/10 3 6 1
	G 0 3 G	9/08 3 6 1
	G 0 3 G	9/08 3 3 1

(72)発明者 藤田 亮一  
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 馬場 善信  
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 阿久津 弘

(56)参考文献 特開平03-077964(JP,A)  
特開2000-039740(JP,A)  
特開2002-049183(JP,A)  
特開2003-280276(JP,A)  
特開2000-039741(JP,A)  
特開2000-199983(JP,A)  
特開2000-352844(JP,A)  
特開2000-352845(JP,A)  
特開2001-343786(JP,A)  
特開平03-226763(JP,A)  
特開平11-295935(JP,A)  
特開2001-013720(JP,A)  
特開2002-311648(JP,A)  
特開2003-280278(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 0