

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5506438号
(P5506438)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/113 (2006.01)

G03G 9/10 3 5 1

G03G 9/107 (2006.01)

G03G 9/10 3 2 1

G03G 15/09 (2006.01)

G03G 15/09 Z

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 3 7 4

G03G 5/147 (2006.01)

G03G 9/08 3 7 1

請求項の数 7 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-22065 (P2010-22065)
 (22) 出願日 平成22年2月3日(2010.2.3)
 (65) 公開番号 特開2011-158816 (P2011-158816A)
 (43) 公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)
 審査請求日 平成25年2月4日(2013.2.4)

(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 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100107401
 弁理士 高橋 誠一郎
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

像担持体を帯電する帯電工程と、
 該像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、
 バイアスが印加された現像剤担持体の表面に担持された2成分系現像剤で形成される磁気ブラシを該像担持体に接触させることによって、該静電潜像を現像してトナー像を形成する現像工程と、
 該トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、
 転写後の該像担持体の表面から転写残トナーを除去するクリーニング工程と、
 を少なくとも有する画像形成方法であって、
 該2成分系現像剤は、磁性キャリアとトナーとを含有し、
 該磁性キャリアは、
 磁性フェライトコア粒子と樹脂とを有する磁性キャリアであり、
 走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧2.0 kVで撮影された該磁性キャリアの反射電子像において、
 金属酸化物に由来する部分の面積が、該磁性キャリアの粒子投影面積に対して、
 0.5面積%以上10.0面積%以下であり、
 金属酸化物に由来する部分の平均面積値が、 $0.45\mu\text{m}^2$ 以上 $1.40\mu\text{m}^2$ 以下であり、
 該磁気ブラシと該像担持体との接触部には、個数平均粒径が30 nm以上300 nm以

下である塩基性無機化合物を介在させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

前記塩基性無機化合物が炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成装方法。

【請求項 3】

前記像担持体は、表面層の弾性変形率 W_u が、40%以上60%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】

前記炭酸カルシウムの、メタノール疎水化度測定による光透過率が低下を開始するメタノール濃度が40%以上60%以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

前記像担持体、現像剤担持体、および磁気ブラシが下記式を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

$$3 \quad |V_{sl} - V_{dr}| \cdot m \cdot a \cdot h / V_{dr} \leq 0.7$$

(V_{sl} は、現像剤担持体の周速度 (mm/秒) を示し、

V_{dr} は、像担持体の周速度 (mm/秒) を示し、

h は、現像ニップ (磁気ブラシが像担持体に接触する長さ) (mm) を示し、

m は、磁気ブラシ断面積 (mm²) を示し、

a は、磁気ブラシ密度 (本/mm²) をしめす。)

【請求項 6】

前記磁性キャリアは、1000/4 (kA/m) における磁化強度が30 (Am²/kg) 以上65 (Am²/kg) 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 7】

前記炭酸カルシウムが、トナーに外添されていることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真プロセスを用いて画像を形成する画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

画像流れを抑止し、また像担持体 (感光体) を長寿命に維持する技術として、感光体周面の硬度を上げて磨耗を抑制すると共に、トナーに研磨粒子を配合して感光体の周面に付着させ、研磨粒子によって感光体の周面を研磨することにより感光体の周面に付着した放電生成物を除去する技術が開示されている (特許文献 1 参照)。

【0003】

研磨技術の他の例として、樹脂コートキャリアに炭酸カルシウムを含むモース硬度 3.5 以上、体積平均粒径 0.1 ~ 10 μm の研磨粒子を外添又は内添する技術、樹脂被服キャリアの表面にモース硬度 5 以上の研磨粒子を固着させる技術が開示されている (特許文献 2 参照)。

【0004】

また、二成分系現像剤の長寿命化、安定化技術として、キャリアの特性を規定し、球状フェライト表面に微細結晶粒子に基づく凹凸を有し、該凹凸の凸部を露出するように樹脂コーティングし、長期使用による濃度変動を抑える技術が提案されている (特許文献 3 参照)。また、コア粒子表面を被覆樹脂により 80% 以下の割合で被覆して、帯電均一性やキャリア寿命を延ばす技術が開示されている (特許文献 4 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 2 0 8 3 2 5 号公報

【特許文献 2】特開平 0 8 - 1 9 0 2 2 7 号公報

【特許文献 3】特開平 0 4 - 0 9 3 9 5 4 号広報

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 1 7 2 9 7 4 号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上述のごとき問題点を解決した画像形成方法を提供することを目的とする。
即ち、本発明は、像担持体表への帯電生成物の影響を抑止し、画像流れを防止すると共に、該像担持体及びクリーニングブレードの損耗を抑止し、高品位な画像を長期間に亘って提供することができる画像形成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記目的を達成するための本発明は、像担持体を帯電する帯電工程と、
該像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、
バイアスが印加された現像剤担持体の表面に担持された 2 成分系現像剤で形成される磁気ブラシを該像担持体に接触させることによって、該静電潜像を現像してトナー像を形成する現像工程と、

20

該トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、
転写後の該像担持体の表面から転写残トナーを除去するクリーニング工程と、
を少なくとも有する画像形成方法であって、
該 2 成分系現像剤は、磁性キャリアとトナーとを含有し、
該磁性キャリアは、

磁性フェライトコア粒子と樹脂とを有する磁性キャリアであり、
走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧 2 . 0 k V で撮影された該磁性キャリアの反射電子像において、

金属酸化物に由来する部分の面積が、該磁性キャリアの粒子投影面積に対して、
0 . 5 面積 % 以上 1 0 . 0 面積 % 以下であり、

金属酸化物に由来する部分の平均面積値が、0 . 4 5 μm^2 以上 1 . 4 0 μm^2
以下であり、

30

該磁気ブラシと該像担持体との接触部に、個数平均粒径が 3 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下である塩基性無機化合物を介在させることを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 0 8 】

本発明者らの検討の結果、像担持体の劣化を抑止し、更に摩擦特性の低下を抑止するために、所定の粒径の塩基性無機化合物を像担持体表面に供給することで、画像流れを抑止できることが判明した。更に、特定のコア露出面積を有する二成分系現像剤のキャリアで摺擦することで、画像流れを抑制する効果が長期に持続し、またクリーニング部材の損耗も抑止できることが判明した。

【発明の効果】

40

【 0 0 0 9 】

本発明の構成により、像担持体の表面の劣化を防止することができ、画像流れを防止できる。また、クリーニングブレードや像担持体を受ける負荷を抑制し、これらの損耗を防止し、長期にわたって、安定した良好なクリーニング性が維持されて、安定した画像特性が高水準に維持される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明にかかる画像形成装置の、実施態様の一例を示す図である。

【図 2 - A】本発明の磁性キャリアの、主に反射電子像を可視化した投影像の一例を示す図である。

50

【図 2 - B】磁性キャリア粒子を画像処理して、磁性キャリア粒子を抽出した状態の一例を示す図である。

【図 2 - C】磁性キャリア粒子を画像処理して、磁性キャリア粒子表面上の金属酸化物に由来する部分を抽出した状態の一例を示す図である。

【図 2 - D】画像処理手順を説明するための概念図である。

【図 3 - A】画像処理後のデータ解析手順を説明するための概念図である。

【図 3 - B】画像処理後のデータ解析手順を説明するための概念図である。

【図 4】本発明における無機塩基性化合物の一例の電子顕微鏡 (SEM) 観測図である。

【図 5】本発明における感光体の層構成の一例を示す図である。

【図 6】本発明の実施例及び比較例における耐久試験時に形成させる画像の一例を示す図である。

10

【図 7】クリーニングブレードと感光体の当接状態を説明する為の模式図であり、(a) はクリーニングブレード設置時 (感光体静止状態)、(b) は画像形成時 (感光体駆動状態) である。

【図 8】クリーニングブレード損耗の測定部位、及び深さ D と巾 W を説明する為の図であり、(a) はクリーニングブレードの損耗状態の一例、(b) は (a) の状態の時の、ブレード断面モデル図、(c) はクリーニングブレードの損耗状態の別の例、(d) は (c) の状態の時のブレード断面モデル図である。

【図 9】放電電流を説明する為のグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

・画像形成装置構成

図 1 に、本発明の画像形成方法に係る画像形成装置の概略を示す。

像担持体 101 は、回動可能なドラム型の電子写真感光体 (以下、感光体と記す) であり、駆動機構 (不図示) により、所定の面速度で矢印 X 方向に回転駆動される。感光体 101 は、本図の如きシリンダ状の他、ベルト状など公知の形態で良い。感光体 101 の周囲に、該感光体を帯電する帯電手段 102、不図示の潜像 (静電潜像) 形成手段により付加される潜像形成信号 103、現像手段 104、転写手段 105、クリーニング手段 106 が配される。帯電手段 102 は公知の帯電部材、及び帯電方式を使用することができる。本例に於いては、ローラー型帯電部材 (帯電ローラーと称する) を接触方式で使用し、交流バイアスに直流バイアスを重畳した振動バイアスを印加 (AC 方式) し、感光体 101 の暗部電位 V_D として -650 [V] となる様にした。均一帯電された感光体 101 は、公知の潜像形成信号 103 により潜像が形成される。本例ではイメージ露光方式で、後述する現像手段 104 の対向位置で、感光体 101 の明部電位 V_L として -200 [V] となるように潜像を形成した。感光体 101 に形成された潜像に応じて、トナーとキャリアとからなる 2 成分現像剤を用いた現像手段 104 によりトナー像が形成され、転写手段 105 で転写材 (記録媒体) P に転写される。転写手段、方式は公知の物を使用できる。現像工程についての詳細は後述する。転写工程を経た感光体 (転写後の感光体) 101 は、クリーニング手段 106 で、転写残現像剤や紙粉などの残留物が除去されて、次の画像形成工程に供される。

30

【0013】

・放電電流 I_{dis}

前述のように、帯電ローラー 102 には正弦波交流バイアスに直流バイアスを重畳した AC 方式の帯電バイアスが印加されている。放電が起きていない場合は、帯電ローラー 102 と感光体 101 と間のインピーダンスに従って、印加交流電圧 V_{ac} (振幅; V_{pp}) と帯電交流電流 I_{ac} の間にはリニアな関係が成立している。

一方、放電が起きているときは、 $I_{ac} = I_z$ となる (I_z は図 9 の放電領域での破線部)。この I_{ac} と I_z の差 I_{dis} を放電電流量と規定する。

50

放電が起きているときには電氣的な過渡現象を含むため、理論的に放電電流量 I_{dis} を求めることは難しい。更には、該 I_{dis} は、温湿度や帯電ローラー 102 の当接条件、物性、現像剤等による汚れなどに影響されやすく常に一定ではない。よって、該 I_{dis} は印字動作毎に、もしくは一定時間毎に求める必要がある。

該 I_{dis} は、以下の式 1 によって算出する。

$$I_{dis} = I_{ac} - \quad \cdot V_{ac} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (式 1)$$

上記の比例定数 は未放電状態の I_{ac} 、 V_{ac} から求める。

【0014】

本実施形態では、放電電流量 I_{dis} が一定となるように制御して評価を行っている。以下にこの制御方法を述べる。

本例の画像形成装置はコントローラ（不図示）及び電流検出手段（不図示）を有している。これらと電源（不図示）により、非画像形成時に、未放電領域の交流電圧（ V_{pp} ）を 1 点、放電領域では交流電圧を 2 点以上印加し、そのときの総電流 I_{ac} を測定する。

該コントローラは、未放電領域として交流電圧 0 の点（ $V_{pp} = 0$ では I_{ac} も I_{dis} も 0）と、放電領域の複数の交流電圧で、電流 I_{ac} を測定し、各電圧と電流値から近似処理を行う。これにより、所望の放電電流 I_{dis} に対応する印加電圧 V_{pp} を算出し、電源から帯電ローラー 102 に印加される。電流制御方式の場合には、電流検出手段の替りに電圧検出手段として、未放電領域、及び放電領域の I_{ac} を各々印加し、上述の要領で所望の I_{dis} に対応する I_{ac} を求めて、印加するようにすればよい。連続で画像形成を行う場合には、画像形成間で上記の動作を行うことができる。

【0015】

・クリーニング手段

クリーニング手段 106 は、ポリウレタンゴムなどの弾性部材からなるクリーニングブレード 107 を有している。該クリーニングブレード 107 は公知のクリーニングブレード保持手段（不図示）により保持され、感光体 101 に所定の当接圧或いは進入量、及び設定角 で当接される。該クリーニングブレード 107 のゴム硬度（JIS A）、当接圧、設定角 は公知の範囲で利用できる。また該クリーニングブレードの厚さ T と自由長 L の比 T/L が 0.2 以上であると、該クリーニングブレードの撓みが抑制され、感光体にクリーニングブレードエッジを安定して当接できるので好ましい。

【0016】

また、システムの寿命の観点から、クリーニングブレード 107 のゴム物性として、100%モジュラスや破断伸びが規定されたものを使用することも好ましい。

【0017】

クリーニングブレード 107 は、画像形成時には、その先端部が図 7（a）の状態から、当接する感光体 101 に引っ張られ図 7（b）の様に撓む。該クリーニングブレード 107 の損耗は、局所的な摩擦の増加、或いは異物や異常な負荷により、クリーニングブレードが感光体との当接部で急激に引っ張られて生じると考えられる。形成する画像が局在化している場合や、塩基性無機化合物の入替えを行う場合、長手方向で局所的に摩擦特性が不均一になる場合がある。従って、該クリーニングブレードは変形しにくく、仮に変形しても、裂けたり切断されたりなどといった破断に対する強度を有していることが好ましい。但し、クリーニング性を阻害しない範囲である事はいうまでも無い。

【0018】

ゴム物性としては 2940 100%モジュラス 5880 [kN/m²]、破断伸び 300 [%] の範囲が好ましい。この範囲とする事で、潤滑剤による被服膜の状態を好適に維持すると共に、該クリーニングブレードの損耗を抑制できる。

【0019】

なお、本例では、クリーニングブレード 107 は、ゴム硬度 73 [°]、100%モジュラス 3500 [kN/m²]、破断伸び 325 [%]、厚さ 2 [mm] の板状ブレードを板金に自由長 8 [mm] で固定し、該板金を感光体 101 にバネ加圧で当接させる方式とした。設定角 26 [°] で、当接圧は 30.63 [N/m] (31.25 g/cm) と

10

20

30

40

50

した。

【0020】

・塩基性無機化合物及び供給手段

本発明にかかる塩基性化合物は、感光体101の表面に存在し、帯電工程に於いて、放電生成物である NO_x などによる、該感光体表面の酸化劣化を抑止するものである。該塩基性化合物は感光体表面にまんべんなく供給され、帯電生成物による感光体表面の劣化を抑制し、新しい塩基性化合物に入れ替えられることにより、長期に画像流れを抑止するものである。

【0021】

塩基性化合物とは、酸と反応して塩を形成するものであり、アンモニア、アルキルアミンなどの塩基性有機化合物、また炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの塩基性無機化合物（以下、無機塩基と称する）が挙げられる。

10

【0022】

無機塩基は固体状態のものが多く、感光体表面を保護する、あるいは酸化劣化した塩基性化合物を除去し、未劣化の塩基性化合物と入れ替えるのに有利である。なお、無機塩基が酸を中和する事は、黄砂に含まれる炭酸カルシウムが酸性雨を中和する事などでも知られる。

【0023】

なお、塩基性の判断は、pHが7.0に調整されたイオン交換水を使用して調製した分散液のpHを測定して行った。測定方法はJIS K 5101-17-2（常温法）に準じて、常温（ 23 ± 2 ）にて行った。

20

【0024】

上記pHは7.0より大が好ましいが、強塩基過ぎるとできる塩も強塩基性になる場合がある。また、水分との反応性が高くなりすぎるため、過度の強塩基性は好ましく無い。 NO_x などの量、即ち放電電流量などの条件にも依るが、好ましくは7.5以上10以下である。

【0025】

該無機塩基は、個数平均粒径が30nm以上300nm以下であると好ましい。30nm以上になると、感光体表面から除去しやすく流れ抑制効果が向上する。一方、300nmを超える大粒径の場合には、空隙の増加によるものか、比表面積が小さくなる事によるものか、詳細なメカニズムは不明だが、流れ抑制効果が低下する場合がある。また、特にクリーニング手段に弾性ブレードを使用する場合、上記の粒径の粒子は、一部はクリーニング除去され、一部は該クリーニング手段のニップ部をすり抜けるため、該無機塩基の不足なく、適宜入れ替えるのに有効である。

30

【0026】

無機塩基の粒径は、市販の走査型電子顕微鏡（SEM）で100乃至1000個の範囲で、任意の個数の、無機塩基の粒径を無作為に選択して観測し、その平均値を以って平均粒径とした。なお、立方体状など、長径と短径を有する粒子は、長径と短径の平均値を、観測した粒子の粒径とした。

【0027】

無機塩基の中でも、炭酸カルシウムは潤滑性にも優れ、クリーニング工程に於ける摩擦の増加を抑制でき、該クリーニング部材107や感光体101の長寿命化にも好ましい。

40

【0028】

無機塩基を感光体101表面に供給する手段としては、無機塩基供給部手段を設ける方法以外にも、例えば現像剤に外添する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、該無機塩基の供給量は、供給手段の構成やその他の各種の条件にも依るが、感光体の単位面積あたり $1.0 \times 10^{-10} \text{ g/mm}^2$ 以上が均一に供給でき、好ましい。また $5 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2$ 以下であると供給用部材の負荷が過剰にならず、該供給用部材、並びに無機塩基源の長寿命化ができて好ましい。

【0029】

50

無機塩基供給手段は、図1の如く、無機塩基をブロック状に成形したものなどから成る無機塩基源109と、ブラシローラーなどの供給部材108とからなる。本図に於いて、ブラシローラー108には、無機塩基源109を接触させて配設してある。110は無機塩基源109をクリーニングブラシ108に対して常時所定の押圧力で接触させる付勢部材である。

【0030】

ブラシローラー108は感光体101と相対速度差を持って駆動され、無機塩基源109を供給部材108で適量ずつ感光体101表面に塗布する。該無機塩基供給手段は、該無機塩基を感光体101表面で均す手段（不図示）や、フリッカー111を付加しても良い。

10

【0031】

ブラシ繊維としては、ナイロン、アクリル、ポリエステル等が好適に用いられ、カーボンや金属粉を含ませて導電性を付与してもよい。ブラシ部は、感光体表面及び転写残トナーに均一に接触できるように、太さとしては3.33[Tex]以下、密度としては1500~80000[本/cm²]程度が好ましい。

【0032】

該ブラシローラー108が感光体101に当接する際の侵入量や駆動速度は、該ブラシローラー108の繊維の条件や、感光体101の条件などにもよるが、侵入量は3[mm]以下が好ましく使用される。侵入量が大きすぎると、感光体101若しくはブラシローラー108の繊維が損耗しやすくなる場合がある。更に、0.5[mm]以上であると、感光体101との接触により異物除去にも寄与し好ましい。

20

【0033】

駆動速度は、感光体との相対速度の差が、感光体101の面速度に対して5~50[%]程度が好ましい。5[%]未満の速度差がほとんどない状態では、潤滑剤109の供給が不均一になりやすくなる。一方、50[%]を越える場合には、ブラシローラー108乃至は感光体101の損耗が生じやすくなる場合がある。

【0034】

また、該無機塩基供給手段は、感光体101の進行方向で、転写手段105より下流側で且つ帯電手段101よりも上流に配設する。クリーニング手段の下流側に限らず、転写手段より下流側で帯電手段より上流側に配しても良い。例えばクリーニング手段内部に配することもできる。

30

【0035】

現像剤に外添して供給する場合は、極微量の添加でも流れ特性の改善が見られた。放電電流などの条件に応じて、現像特性や転写特性など、現像剤の特性に弊害が出ない範囲で添加してやればよい。外添条件等にもよるが、トナー粒子100質量部に対して0.03質量部以上、2.50質量部以下が好ましい範囲である。現像濃度や転写性などの、いわゆる現像剤としての機能を阻害しない量、及び/又は強度で添加されていることが好ましい事は言うまでもない。

【0036】

また、必要に応じて該無機塩基の疎水化度を調整することも好ましい。メタノール疎水化度測定による光透過率が低下を開始するメタノール濃度（疎水化度と称する）が40%以上60%以下であることが好ましい。疎水化度が低いとき、すなわち表面の活性が高い状態であり、酸や水分への作用効率が向上する。疎水化度が60%以下のとき、流れを抑制する効果が向上した。一方、40%より低い、即ち疎水化度が低すぎると、劣化した無機塩基が過剰になり耐久性が低下したり、環境による摩擦の変動が大きくなったりする場合があった。

40

【0037】

さらに、疎水化度が高い無機塩基を併用する事も有効である。疎水化度が異なる無機塩基、具体的には疎水化度が75%以上の無機塩基を併用すると、過度な作用が抑制され、流れ抑止効果が長期に維持されやすくなったり、流動性が高く、感光体の摩擦特性の環境

50

依存性を低減するのに有効である。疎水化度が高い無機塩基は、疎水化度が低い無機塩基の同量以下で使用すると、より好ましい。

【 0 0 3 8 】

本件の疎水化度は、メタノール疎水化度測定時に利用されるメタノール滴定で透過率を測定することで求める。具体的には、先ず、試料添加前の透過率（始点とする）から、試料が全て液面下に沈んだ点、即ち透過率が最小となる点（終点とする）の透過率の差異（

透過率＝始点の透過率－終点の透過率）を求める。該始点の透過率から、透過率の10％分を低下した点、即ち透過率が90％となる時のメタノール使用体積％をもって、疎水化度と定義する。

【 0 0 3 9 】

該疎水化度の測定は、例えば（株）レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pを用い、具体的な測定操作としては、以下に例示する方法が挙げられる。

まず、メタノール0体積％と水100体積％とからなる含水メタノール液70mlをフラスコに入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で5分間分散を行う。この中に検体である塩基性無機化合物の微粒子を0.50g精秤して添加し、測定用サンプル液を調製する。次に、この測定用サンプル液を6.67m/secの速度で攪拌しながら、メタノールを1.3ml/min.の滴下速度で連続的に添加し、780nmの波長の光で透過率を測定し、メタノール滴下透過率曲線を作製し、透過率が90％となるメタノール濃度を測定する。

【 0 0 4 0 】

尚、この測定において、フラスコとしては、直径5cmの円形で、1.75mmのガラス製のものを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ25mm、最大径8mmの紡錘形でありフッ素樹脂コーティングを施されたものを用いる。

【 0 0 4 1 】

・ 現像手段

本発明に於いて、現像手段104は2成分現像方式によるものである。

現像手段104内には、現像剤として非磁性トナーと磁性キャリアを、所定の混合比で混合して投入している。また、該現像手段104において、現像剤スリーブにより搬送された、磁性キャリアとトナーとからなる磁気穂が形成される。現像剤担持体である非磁性の現像スリーブは、固定のマグネットローラーを内包している。現像剤担持体上において磁性キャリアは、磁性キャリア粒子同士が、互いに点と点で接触した状態で磁気穂を形成している。該現像手段104と該感光体101表面とは、相対速度差を持って駆動されながら接触する。この接触領域（現像ニップと称する）に於いては、印加される現像バイアスと潜像に応じてトナーが現像されるとともに、該磁気穂が、上記の無機塩基が介在する状態で感光体101表面を摺擦している。なお、現像バイアスの周波数は、感光体101の面速度に応じて適宜調整される。

【 0 0 4 2 】

本発明の現像手段は、前記感光体、現像剤担持体、および磁気ブラシが次の式2を満足すると、感光体表面の摺擦が均一になされて好ましい。

$$3 \quad |V_{s1} - V_{dr}| \cdot m \cdot a \cdot h / V_{dr} \leq 0.7 \quad \cdots (式2)$$

ここで、

V_{s1} : 現像剤担持体の周速度 (mm/秒)

V_{dr} : 感光体の周速度 (mm/秒)

h : 現像ニップ（磁気ブラシが感光体に接触する長さ）(mm)

m : 磁気ブラシ断面積 (mm²)

a : 磁気ブラシ密度 (本/mm²)

である。

尚、現像ニップ h は、感光体の周方向に於いて、現像スリーブ上の磁気ブラシが該感光体と接触する領域の長さである。また、磁気ブラシ断面積は現像スリーブ上の磁気ブラシの、感光体と接触する高さに於ける断面積の平均値であり、磁気ブラシ密度は、ニップ領

10

20

30

40

50

域に於ける、感光体単位面積あたりに接触する、磁気ブラシの本数の平均値である。

【 0 0 4 3 】

感光体 1 0 1 の長手方向の長さを規格化して考えた時、現像スリーブ上の磁気ブラシ密度を a (本 / mm^2)、磁気ブラシ断面積を m (mm^2 / 本) とすると、単位時間に感光ドラム上の単位面積当たりを接触する磁気ブラシの面積は、下式 3 になる。感光体が磁気ブラシと接触するのは現像ニップ区間内であり、該ニップを通過する時間は下式 4 のようになる。従って、感光体の単位長さ当りで、該磁気ブラシに接触する、すなわち摺擦にかかる面積 S は、下式 5 のようになる。この面積 S が大きいほど、感光体表面と磁気ブラシの摺擦が密になされていることになる。

$$m \cdot a \cdot |V_{sl} - V_{dr}| \quad (\text{mm}^2 / \text{秒}) \quad \dots (\text{式 } 3)$$

$$h / V_{dr} \quad (\text{sec}) \quad \dots (\text{式 } 4)$$

$$S = |V_{sl} - V_{dr}| \cdot m \cdot a \cdot h / V_{dr} \quad \dots (\text{式 } 5)$$

上記 S の値が 0 . 7 以上 3 . 0 以下の時に、無機塩基の微粒子が介在する状態で感光体表面の摺擦が好適になされ、画像流れが抑制され、良好な画像を長期に得ることができた。 S が小さすぎると摺擦が不十分となり、一部、乃至は全体として画像流れの抑止効果が低下する場合がある。一方、大きすぎると、摺擦は充分となるが、現像スリーブと感光体の相対速度差が非常に大きくなる、乃至は磁気ブラシの断面積が大きくなる為、トナーの飛散、現像剤の劣化や、感光体の損耗が生じる場合があった。なお、感光体の周速度 V_{dr} は正の数で表記し、現像剤担持体の周速度 V_{sl} は、感光体との対向部位で同方向に移動する時は正、カウンター方向に移動する時は負で表記する。なお、本例に於いては同方向、即ち正の速度とした。

【 0 0 4 4 】

V_{dr} 、 V_{sl} は各々、乃至は一方から所定の速度比となる様に駆動を伝達して、画像形成装置の駆動源で制御できる。現像ニップ h は、現像スリーブの径や、複数スリーブ化、搬送する現像剤の厚さや、現像スリーブと感光体の最短距離 (現像ギャップ) 等によって調整できる。磁気ブラシ断面積 m 、及び磁気ブラシ密度 a は、現像スリーブに内包する磁性体の磁極位置や磁力密度等で調整できる。また、後述する現像剤のキャリアによっても制御できる。なお、現像ニップ h は、現像剤からなる磁気ブラシが形成されている状態で、感光体が、現像スリーブと感光体の対向する部位で、該磁気ブラシに接触している弧長を観測して求めた。現像スリーブが複数ある場合は、各々のニップの和とした。また、磁気ブラシ断面積 m 、及び磁気ブラシ密度 a は、感光体と当接していない状態で、現像ニップ相当位置の磁気ブラシの形状を、レーザー顕微鏡などを用いて観測して求めた。本例に於いてはキーエンス社製レーザー顕微鏡 $VK - 8700$ を使用し、対物レンズ倍率 20 [倍]、高さ分解能 0 . 1 [μm] で、現像スリーブの長手方向 5 箇所、各箇所について周方向 3 箇所の計 15 点観測を行った。該観測結果から、単位面積あたりの、磁気ブラシの本数の平均値を m 、感光体との当接する距離に相当する高さ位置での磁気ブラシの断面積の平均値を a とした。

【 0 0 4 5 】

・キャリア

本発明にかかる磁性キャリアは、磁性コア粒子と樹脂とを含有する磁性キャリアであって、走査型電子顕微鏡により撮影された加速電圧 2 . 0 kV の反射電子像の投影面上で金属酸化物に由来する部分の面積が、前記磁性キャリアの粒子投影面積に対して、0 . 5 面積 % 以上 10 . 0 面積 % 以下であり、前記磁性キャリアの粒子投影面上で、金属酸化物に由来する部分の平均面積値が、0 . 45 μm^2 以上 1 . 40 μm^2 以下であることが特徴である。現像ニップに上記無機塩基が介在する状態で、上記範囲の磁性キャリアを使用したとき、画像流れを抑止し、現像剤及び感光体の損耗も抑制され、長期に高画質な画像を得られた。

【 0 0 4 6 】

また、本発明にかかる磁性キャリアは、前記投影面上で、金属酸化物に由来する部分の総面積に対して、6 . 672 μm^2 以上の金属酸化物に由来する部分が 10 面積 % 以下で

10

20

30

40

50

あることが好ましい。更に、金属酸化物に由来する部分の総面積に対して、 $2.780 \mu\text{m}^2$ 以下の金属酸化物に由来する部分が60面積%以上であることが好ましい。これらの範囲の磁性キャリアを使用すると、流れ抑止効果が、更に向上した。

【0047】

本発明の磁性キャリアがこのような優れた効果を発揮する理由は定かではないが、本発明者らは、以下のように考えている。

【0048】

本発明の磁性キャリアは、導電性の磁性コア粒子と絶縁性の樹脂とを少なくとも含有する磁性キャリア粒子表面に、導電性の金属酸化物部分を最適に分布させたものである。磁性コア粒子の材質としては、酸化鉄粉、マグネタイトなどの金属酸化物粒子、あるいはフェライトなど、それらの化合物粒子等が挙げられる。

【0049】

現像ニップに於いては、現像剤担持体が回転しているため、磁気穂を形成する磁性キャリア粒子の、感光体101への接触点も絶えず変化していく。これらのコアが露出する面積比、およびその範囲で露出している部分の平均面積を特定の範囲とすることで、現像ニップに於いて金属酸化物部分が常に上記の無機塩基が介在する感光体表面を好適に摺擦できる。これにより、上述の感光体劣化抑制に寄与した無機塩基を好適に掻き混ぜて感光体表面から除去しやすくする、乃至は掻き取り、次期の新しい無機塩基の供給、及び感光体表面の保護を好適に維持できるためと考えられる。

【0050】

金属酸化物に由来する部分の面積が、0.5面積%未満の場合は、流れ抑止効果が低下する。これは、高硬度な金属酸化物から成る磁性コアによる、摺擦、掻き混ぜが不足した為と考えられる。一方、10.0面積%より大きい場合は感光体のキズ等の損耗が生じたり、トナーの帯電量が低下する場合がある。これは、過剰な摺擦により感光体乃至は上記無機塩基が多量に混入する為と考えられる。

【0051】

特に、炭酸カルシウムと、金属酸化物に由来する部分の面積が、0.5面積%以上10面積%以下の磁性キャリアとの組合せの時、トナーの帯電性や、飛散等が、長期に渡り非常に良好に維持できた。

【0052】

詳細なメカニズムは不明だが、炭酸カルシウムと上記の磁性キャリアのとの組合せにより、該磁性キャリア等への炭酸カルシウムのスペントが抑制されるか、コア露出が好適に分散し、付着の影響が生じ難くなっていると考えられる。

【0053】

また、金属酸化物に由来する部分の平均面積値が、 $0.45 \mu\text{m}^2$ 未満の場合は流れ抑止効果が低下した。高硬度な金属酸化物から成る磁性コアによる、摺擦、掻き混ぜが不足した為と考えられる。一方、 $1.40 \mu\text{m}^2$ より大きい場合は、部分的に流れへの効果が低下する場合があった。これはコアが露出する1個当りの面積が大きくなり、露出部がまばらになった為、流れ抑止効果が不均一になったと考えられる。平均面積値が更に大きくなると、感光体の損耗なども見られた。

【0054】

金属酸化物に由来する部分の総面積に対して、 $6.672 \mu\text{m}^2$ 以上の金属酸化物に由来する部分が10面積%以下であるとき、感光体、及び現像剤の損耗を抑止できる。更に帯電部材の汚染が低減する。 $6.672 \mu\text{m}^2$ 以上の金属酸化物に由来する部分は存在しないことが最も好ましい。金属酸化物が大きく露出する部位を少なくすることで、該金属酸化物の露出部が多数存在することになり、感光体の表面の細かいキズ(凹凸)を抑制し、微小粒子がクリーニング手段を過剰にすり抜けるのを抑えることができるためと考えられる。 $6.672 \mu\text{m}^2$ 以上の金属酸化物に由来する部分が10面積%を超えると、流れ抑制効果が不均一になる場合がある。

【0055】

金属酸化物に由来する部分の総面積に対して、 $2.780 \mu\text{m}^2$ 以下の金属酸化物に由来する部分が60面積%以上であるとき、流れ回復性が向上すると共に、クリーニングブレードの損耗が低減する。金属酸化物が露出する部位の面積が小さい物が多い、即ち小さい露出部が多数分布することで、感光体の表面が摺擦される回数が増加し、また均一性が向上する為と考えられる。 $2.780 \mu\text{m}^2$ 以下の金属酸化物に由来する部分は100面積%であることが最も好ましい。

【0056】

また、上記磁性キャリアは、 $1000/4$ (kA/m)における磁化強度が30 (Am^2/kg)以上65 (Am^2/kg)以下であることが好ましい。磁化強度が30 (Am^2/kg)以上65 (Am^2/kg)以下であるとき、高速で使用する時の画像流れの抑止が更に向上すると共に、画像濃度安定性が向上する。

10

【0057】

上述の如く、磁性キャリア同士が互いに点と点で接触して磁気穂を形成している。この磁気穂は、現像剤担持体に内包された磁性体の磁力線により形成されるものであるが、磁性キャリアの磁化強度を低くすると、各々の穂が低く、細く乃至は細くなる。その結果、現像ニップにおいて、磁気穂が感光体表面を緻密に摺擦できる。また感光体表面の単位面積当りの、磁気穂の数(磁気穂の密度)は多くなり、感光体表面の単位面積当りの摺擦回数も増加するため、該現像ニップで存在する無機塩基を好適に摺擦できたと考えられる。

【0058】

20

30 (Am^2/kg)以下であると、現像剤の飛散が生じる場合がある。一方、65 (Am^2/kg)以上であると、感光体の損耗が生じたり、現像剤の機械的な損耗が生じる場合がある。

【0059】

これらのキャリアの製造方法としては、キャリアコア粒子を製造した後にその表面に樹脂をコートして得ることができる。具体的な製造方法としては公知の方法が使用できる。

【0060】

キャリアコア粒子の製造法は、例えば下記の様な方法が挙げられる。

まず粉碎・混合したフェライト原料を、大気中で焼成温度700 以上1000 以下の範囲で、0.5時間以上5.0時間以下仮焼成し、仮焼成フェライト化する。該仮焼成フェライトを粉碎機で微粉碎する。この際の、仮焼フェライト微粉碎品の体積基準の50%粒径(D_{50})は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

30

【0061】

仮焼フェライトの粉碎品に対し、水、バインダーと、磁性コアを加える。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールが用いられる。キャリアコア粒子を、多孔質磁性コア粒子として調製するときは、必要に応じて、空隙調整剤を加える。該空隙調整剤としては、公知の発泡剤や樹脂微粒子が挙げられる。

【0062】

得られたフェライトスラリーを、噴霧乾燥機を用い、100 以上200 以下の加温雰囲気下で、乾燥・造粒する。次に、造粒品を800 以上1400 以下で、1時間以上24時間以下で本焼成する。

40

磁性コア粒子として多孔質磁性コア粒子を用いる場合は、焼成温度や焼成時間を調整することで、内部の空隙容積を調整することができる。また、焼成する雰囲気をコントロールすることで、磁性キャリアコア粒子の比抵抗を好ましい範囲に調整することができる。例えば、酸素濃度を低くしたり、還元雰囲気(水素存在下)にすることで、磁性コア粒子の比抵抗を下げるができる。

【0063】

以上の様に焼成した粒子を解砕した後に、必要に応じて、分級や篩で篩分して粗大粒子や微粒子を除去してもよい。

【0064】

50

磁性コア粒子の体積分布基準50%粒径(D50)は、18.0 μ m以上68.0 μ m以下であることが、画像へのキャリア付着とガサツキの抑制のためより望ましい。

【0065】

多孔質磁性コア粒子は、内部の空隙容積によっては物理的強度が低くなることがあり、磁性キャリア粒子としての物理的強度を高めるために、多孔質磁性コア粒子の空隙の少なくとも一部に樹脂の充填を行うことも好ましい。充填される樹脂の量は、多孔質磁性コア粒子に対して6質量%以上25質量%以下であることが好ましい。磁性キャリア粒子毎の樹脂含有量にバラつきが少なければ、内部空隙内の一部のみが充填されていても、表面近傍の空隙のみ充填されていても、内部空隙が完全に樹脂で充填されていてもよい。

【0066】

具体的な充填方法は特に限定されないが、例えば、樹脂を溶剤に希釈し、これを多孔質磁性コア粒子の空隙に添加する方法が採用できる。ここで用いられる溶剤は、樹脂を溶解できるものであればよく、有機溶剤や水を適宜選択すればよい。

【0067】

上記多孔質磁性コア粒子の空隙に充填する樹脂としては特に限定されず、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のどちらを用いてもかまわない。多孔質磁性コア粒子に対する親和性が高い樹脂を用いた場合には、多孔質磁性コア粒子の空隙への樹脂の充填時に、同時に多孔質磁性コア粒子表面も樹脂で覆うことが容易になり好ましい。

【0068】

上記充填する樹脂として、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、或いはこれらの樹脂を変性した樹脂を用いても良い。中でもシリコン樹脂は、多孔質磁性コア粒子への親和性が高く、また磁性キャリア粒子とトナーの付着力を低減でき、現像性が向上するため好ましい。上記樹脂溶液における樹脂固形分の量は、好ましくは1質量%以上50質量%以下である。

【0069】

多孔質磁性コア粒子へ樹脂を充填しただけでも、磁性キャリアとして用いることも可能である。その場合には、トナーへの帯電付与性を高めるために、予め、樹脂溶液中に荷電制御剤、荷電制御樹脂等などを含有した状態で充填してもよい。

【0070】

本発明の磁性キャリアは、上記の如きキャリアコア粒子の表面を樹脂で被覆することが、磁性キャリア粒子表面に金属酸化物に由来する部分の面積や面積分布を精密に調整でき、より好ましい。また、磁性キャリア粒子表面からのトナーの離型性、磁性キャリア粒子表面のトナーや外添剤の汚染性、トナーへの帯電付与能や磁性キャリア抵抗を制御する意味からも、表面を樹脂により被覆することが好ましい。

【0071】

磁性コア粒子の表面を樹脂で被覆する方法としては、特に限定されないが、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、乾式法、及び流動床の如き塗布方法により被覆する方法が挙げられる。中でも、磁性コア粒子を適度に表面に露出させることができる浸漬法がより好ましい。

【0072】

被覆する樹脂の量としては、磁性コア粒子100質量部に対し、0.1質量部以上5.0質量部以下であることが、金属酸化物部分を表面に適度に露出させることができ、好ましい。

【0073】

被覆する樹脂は、単独でも使用できるが、種々、混合して使用してもよい。被覆する樹脂は、充填に使用する樹脂と同じであっても、異なっても良く、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよい。また、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。離型性の高い樹脂を用いることがより好ましい。

【0074】

さらに、被覆する樹脂には、導電性を有する粒子や荷電制御性を有する粒子や荷電制御

10

20

30

40

50

剤、荷電制御樹脂、各種カップリング剤等を帯電性コントロールするために含有させてもよい。

【0075】

本発明の磁性キャリアは、体積分布基準50%粒径(D50)が20.0μm以上70.0μm以下であると、無機塩基が介在する感光体表面を好適に摺擦できるとともに、且つキャリア付着を抑制でき好ましい。また、トナースペントを抑制し、長期間の使用においても安定して用いることができ、好ましい。

【0076】

本発明の磁性キャリアは、1000/4 (kA/m)における磁化の強さが、30Am²/kg以上65Am²/kg以下であると好ましい。この範囲のとき、現像剤担持体上の現像剤の穂を細かく、緻密に形成することができ、無機塩基が介在する状態の感光体表面を好適に摺擦することができ、好ましい。また、ドットの再現性を向上させ、キャリア付着を防止し、また、トナースペントを防止して安定した画像を得るためにも好ましい。

【0077】

本発明の磁性キャリアは、真比重が3.2g/cm³以上5.0g/cm³以下であることが、トナースペントを防止して安定した画像を長期にわたり維持できるように好ましい。より好ましくは3.4g/cm³以上4.2g/cm³以下であり、キャリア付着を防止し、耐久性により優れる。

なお、本発明に係るキャリアの特性の測定は下記の様にして行った。

【0078】

<磁性キャリア粒子表面上の金属酸化物に由来する部分の面積%>

本発明における磁性キャリア粒子表面上の金属酸化物に由来する部分の面積%は、SEMによる反射電子像の観察と、続く画像処理により求めることができる(図2~図3)。SEM観察において、試料から放出されてくる反射電子の量は、重元素ほど多いことが知られている。本発明のキャリア表面のように、樹脂部とコアに由来する金属酸化物部が存在する試料では、金属酸化物部が明るく(輝度が高い、白く)、樹脂部は暗く(輝度が低く、黒く)見える(図2-A)ため、それぞれ大きなコントラスト差を持った画像が得られる。

【0079】

本例に於いては、SEMとして、S-4800(日立製作所社製)を用いて行った。金属酸化物に由来する部分の面積%は、加速電圧2.0kVのときの、主に反射電子を可視化した像の画像処理から算出される。SEMで得られた画像(図2-A)から、キャリア部分だけを抽出し(図2-B)、樹脂部分と金属酸化物による部分のコントラスト差の画像とする(図2-C)。該画像からキャリアの投影面積と、金属酸化物起因の面積を求め(図2-D)、解析により金属酸化物起因の面積値や、キャリア投影面積に対する面積比を求める。

【0080】

具体的には、SEM観察用の試料台上にカーボンテープでキャリア粒子を一層になるように固定し、白金による蒸着は行わずに、以下の条件にて観察した。フラッシング操作を行ってから観察を行う。

Signal Name = SE(U, LA80)、
Accelerating Voltage = 2000 Volt、
Emission Current = 10000 nA、
Working Distance = 6000 μm、
Lens Mode = High、
Condenser 1 = 5、
Scan Speed = Slow 4 (40秒)、
Magnification = 600、
Data Size = 1280 x 960、

ColorMode=Grayscale、

本例では600倍で可視化しており、画像上のスケールから、1 pixelの長さは0.1667 μm 、1 pixelの面積は0.0278 μm^2 となる。

【0081】

続いて、得られた投影像を用いて、磁性キャリア粒子50個について金属酸化物に由来する部分の面積%を算出した。解析する磁性キャリア粒子50個の選択方法の詳細は後述する。金属酸化物に由来する部分の面積%は、画像処理ソフトImage-Pro Plus 5.1 J (Media Cybernetics社製)を使用した。

まず、得られた画像下部の、文字列など不要な部分を削除し1280×895のサイズに切り出した。

次に、磁性キャリア粒子の部分抽出し、抽出された磁性キャリア粒子部分のサイズをカウントした。具体的には、まず、解析する磁性キャリア粒子を抽出するため、磁性キャリア粒子と背景部分を分離する。Image-Pro Plus 5.1 Jの「測定」-「カウント/サイズ」を選択する。「カウント/サイズ」の「輝度レンジ選択」で、輝度レンジを50～255の範囲に設定して、背景として写りこんでいる輝度の低いカーボンテープ部分を除外し、磁性キャリア粒子の抽出を行った。抽出を行う際、「カウント/サイズ」の抽出オプションで、4連結を選択し、平滑度5を入力、穴埋めるにチェックを入れ、画像の全ての境界(外周)上に位置する粒子や他の粒子と重なっている粒子については、計算から除外するものとした。次に「カウント/サイズ」の測定項目で、面積とフェレ径(平均)を選択し、面積の選別レンジを最小300 pixel、最大10000 pixelとした。また、フェレ径(平均)は、後述する磁性キャリアの体積分布基準50%粒径(D50)の測定値の $\pm 25\%$ 径の範囲になるよう選別レンジを設定し、画像解析する磁性キャリア粒子を抽出した。抽出された磁性キャリア粒子に由来する部分の大きさ(pixel数)(ja)、それぞれの抽出部分の和($\text{ja} = \sum \text{ja}$)、抽出された部分の数(Jc)を求めた。抽出されたキャリア粒子の数Jcが、Jc=50となるまで、別視野の磁性キャリア粒子投影像について同様の操作を繰り返した。

【0082】

次に、選択した粒子に対して金属酸化物に由来する部分を抽出した。Image-Pro Plus 5.1 Jの「カウント/サイズ」の「輝度レンジ選択」で、輝度レンジを140～255の範囲に設定して、キャリア粒子上の輝度の高い部分の抽出を行った。面積の選別レンジを最小10 pixel、最大10000 pixelとし、磁性キャリア粒子表面の金属酸化物に由来する部分を抽出した。さらに、上記磁性キャリア部分の抽出時と同様に、画像外周に位置する粒子や50%粒径(D50)の測定値の $\pm 25\%$ 径の範囲から逸脱したものは、計算から除外した。金属酸化物に由来の抽出部分の大きさ(pixel数)(ma)の和($\text{Ma} = \sum \text{ma}$)と上記Jaを用いて、下式に従い計算した。

金属酸化物に由来する部分の面積% = $\text{Ma} / \text{Ja} \times 100 \dots (\text{式} 8)$

【0083】

<金属酸化物に由来する部分の総面積に対する面積分布>

金属酸化物に由来する部分の総面積に対する面積分布は、走査電子顕微鏡による反射電子像の観察と画像処理、続く統計処理により求めることができる(図3)。金属酸化物に由来する部分の面積%を求めるのと同様に、磁性キャリアの観察を行い、画像から磁性キャリア中の金属酸化物に由来する部分の抽出を行った。抽出された金属酸化物に由来する部分を大きさ20 pixel毎のチャンネルに分布させた(図3-A)。1 pixelの面積は0.0278 μm^2 として面積換算を行い(図3-B)、金属酸化物に由来する部分の総面積に対して、6.672 μm^2 以上に分布する割合と2.780 μm^2 以下に分布する割合とを算出した。

【0084】

<磁性キャリア粒子及び磁性コア粒子の体積分布基準50%粒径(D50)の測定方法>
粒度分布測定は、レーザー回折・散乱方式の粒度分布測定装置「マイクロトラックMT 3300 EX」(日機装社製)にて測定を行った。

磁性キャリア粒子及び磁性コア粒子の体積分布基準50%粒径(D50)の測定には、乾式測定用の試料供給機「ワンショットドライ型サンプルコンディショナーTurbotrac」(日機装社製)を装着して行った。Turbotracの供給条件として、真空源として集塵機を用い、風量約33リットル/sec、圧力約17kPaとした。制御は、ソフトウェア上で自動的に行う。粒径は体積基準の累積値である50%粒径(D50)を求める。制御及び解析は付属ソフト(バージョン10.3.3-202D)を用いて行う。測定条件は、SetZero時間10秒、測定時間10秒、測定回数1回、粒子屈折率は、1.81、粒子形状を非球形、測定上限1408 μ m、測定下限0.243 μ mとした。測定は、常温常湿(23、50%RH)環境下で行った。

【0085】

10

・トナー

トナーは、少なくともトナー粒子と外添剤を含む、公知のトナーを使用できる。トナー粒子は結着樹脂や着色剤やワックス類等の公知のトナー材料を適宜含有する。

また、粉碎トナー、ケミカルトナーなど、公知の製法のトナー粒子を使用できるが、下記のような特性を有していると更に好ましい。

【0086】

トナー粒子は、高画質化、及びクリーニング性などの観点から、質量平均粒径(D4)が3乃至12[μ m]が好ましく使用される。転写性などの画質面から、該トナー粒子の平均円形度は0.930以上が好ましい。一方、0.980以下であると、クリーニングされやすい。また、トナー粒子ごとに異なる方向へ回転負荷を受けやすく、クリーニング部でトナー粒子が拡散されやすい。該トナーの拡散に伴い、上述の無機塩基の、感光体表面への被覆、乃至は除去の均一性が向上し好ましい。

20

【0087】

平均円形度が上記範囲であるトナーと、本発明の磁性キャリアとを併用することにより、現像剤としての流動性を適度にコントロールできる。その結果、現像剤担持体上における2成分系現像剤の搬送性が良好となり、現像剤の穂の形成が緻密、且つ均一に成りやすく好ましい。また、トナーの帯電量の立ち上がり性が向上し、トナーが現像剤に補給された時にも、速やかにトナーが帯電し、長期使用後の補給時カブリなどを抑制することができる。

【0088】

30

トナーに含有される炭化水素系ワックス、着色剤、及び荷電制御剤は公知のものを、公知の含有量で使用できる。

【0089】

トナー粒子を製造する方法としては、懸濁造粒法、懸濁重合方法、分散重合法、乳化重合法、乳化凝集法、粉碎法など、何れでも構わない。

【0090】

また必要に応じて、流動性向上剤、離型剤などの用途に応じた微粒子を外添することができる。外添する微粒子(外添剤と称する)の種類、量、及び外添方法は公知のものが各々使用できる。

【0091】

40

離型性を高めるためのスペーサー粒子として、個数分布基準の50nm以上300nm以下の範囲に粒径分布の極大値を少なくとも一つ有する無機粒子を含有することが好ましい。スペーサー粒子として機能させつつ、トナーからの無機粒子の脱離をより良好に抑制するためには、80nm以上150nmの範囲に極大値を少なくとも一つ有する無機粒子が外添されることがより好ましい。

【0092】

流動性向上の為に潤滑剤としては、公知のものが利用でき、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。これらの無機微粉体は、個数分布基準の粒度分布における20nm以上50nm以下の範囲に極大値を少なくとも一つ有するものであることが好ましい。

50

【0093】

外添剤の総含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.3質量部以上5.0質量部以下であることが好ましく、0.8質量部以上4.0質量部以下であることがより好ましい。また、これらの外添剤は、周知の疎水化剤などで疎水化されていることが好ましい。前述の無機塩基を、トナー粒子に外添して使用する場合には、上記の各種微粒子と同様に、ヘンシェルミキサーなど周知の混合機を用いて、周知の外添方法で外添することができる。無機塩基をトナー粒子に外添すると、現像手段での拡散に伴いこれらの粒子も拡散が促進され、該感光体表面への供給に於いて長手方向での均一性も向上するので好ましい。特に2成分現像方式であるため、磁性キャリアによる攪拌により、1成分現像方式と比較して、長手方向での均一性が更に向上する。すなわち、トナー量が長手方向で局在化していても、現状復帰に優れる。したがって、画像比率などによらず感光体表面に均一に接触し、供給される。また供給用に別途部材等を設ける必要がなくなるため、小型化にも有利である。

10

【0094】

本発明のトナーの各種特性の測定は下記の様にして行った。

【0095】

<トナーの平均円形度の測定>

上記トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000型」(シスメックス社製)で測定した。

具体的には、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用し、解析粒子径を円相当径1.985 μ m以上、39.69 μ m未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

20

【0096】

<トナーの重量平均粒子径(D4)の測定>

トナーの重量平均粒径(D4)は、公知の方法で測定できる。本例に於いては、精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

30

【0097】

・2成分現像剤

トナーと磁性キャリアを混合して、2成分現像剤を得る。混合比率は周知の範囲でよいが、磁性キャリア100質量部に対してトナーを2質量部以上35質量部以下とすることが好ましく、5質量部以上20質量部以下が好ましい。上記範囲とすることで、現像剤の穂による感光体の好適な摺擦と、トナーへの帯電付与などの現像性やトナーの飛散低減などのバランスがとれ好ましい。

【0098】

・感光体

感光体101は、周知の感光体を使用することができるが、磨耗量が少ないと、その表面形状が長期に渡り維持され、上記各種無機微粒子などの、すり抜け状態の耐久変動が少なくなるので好ましい。

40

【0099】

図5は本例における感光体101の層構成模型図である。この感光体101は、支持体101aの上に、感光層として電荷発生層101dと電荷輸送層101eが順に設けられており、更に磨耗レートの小さい(機械的強度が高い)保護層101fが最表面に設けられている。また、支持体101aと電荷発生層101dの間に、結着層101b、更には干渉縞防止などを目的とする下引き層101cを設けてもよい。なお、支持体101a、結着層101b、下引き層101c、電荷発生層101dは公知のものを用いることができる。

50

【0100】

結着層101bは、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体101aの欠陥の被覆、支持体101aからの電荷注入性改良及び感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。

【0101】

電荷輸送層101eの厚さは、5～40μmが好ましく、特に7～30μmの範囲が好ましい。

【0102】

更に、この電荷輸送層1eの上に前記保護層101fを形成することで、磨耗速度が異なる感光体101を作成することができる。

10

【0103】

磨耗量の制御は、クリーニング設定や、帯電手段の設定、上述の潤滑剤の使用などといった、画像形成装置のシステムで行う事もできる。また、耐磨耗性に優れた感光体を使用すると、同じシステムでも表面形状がより好適に維持され有効である。

【0104】

耐磨耗性に優れた感光体として、公知の電子線や光、熱等により硬化された、硬化型表面保護層を有する有機感光体(OCLOPCと称する)が好ましく使用できる。

【0105】

該感光体101は、弾性を有することが好ましい。弾性を有することで、上述の現像ニップで微妙に撓み、摺擦面積を大きくすることができる他、感光体101とキャリアの損耗を防止できる。

20

【0106】

弾性変形率Wuが、40%以上60%以下であることが好ましい。この範囲のとき、画像流れを好適に抑止し、感光体やキャリアの損耗が抑制され、長期に高画質を維持できた。Wuが40%未満の場合は、流れ抑制効果が低下したり、該101表面、乃至はキャリアの損耗が生じる場合があった。一方、Wuが60%を超える場合は、現像ニップに於いて磁気穂が感光体に食込みすぎるなどして、該感光体表面に傷が生じる場合があった。また、現像剤担持体に応じた磁気穂の動きが阻害されるなどして画質が低下する場合があった。

【0107】

30

表面層を硬化性樹脂で構成する場合、その方法としては、例えば、電荷輸送層を硬化性樹脂で構成することが挙げられ、また、上記の電荷輸送層上に第2の電荷輸送層或いは保護層として硬化性樹脂層を形成することが挙げられる。硬化性樹脂層に要求される特性は、膜の強度と電荷輸送能力との両立であり、電荷輸送材料及び重合或いは架橋性のモノマーやオリゴマーから構成されるのが一般的である。

【0108】

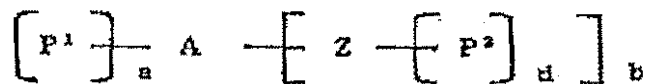
硬化層の平均膜厚は、電荷輸送層の場合は、5μm以上50μm以下であることが好ましく、更には10μm以上35μm以下であることが好ましい。第2の電荷輸送層或いは保護層の場合は、0.1μm以上20μm以下であることが好ましく、更には1μm以上10μm以下であることが好ましい。

40

【0109】

該弾性変形率Wuが上記範囲にある電子写真感光体を得るためには、電子写真感光体の表面層を、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化重合(架橋を伴う重合)させることによって形成することが好ましい。特に、下式(化1)に示すような連鎖重合性官能基を同一分子内に2つ以上有する正孔輸送性化合物を硬化重合させることによって形成することが有効である。

【化 1】



〔式中、Aは正孔輸送性基を示す。P¹及びP²は連鎖重合性官能基を示す。P¹とP²は同一でも異なってもよい。Zは置換基を有してもよい有機残基を示す。a、b及びdは0又は1以上の整数を示し、a + b × dは2以上の整数を示す。また、aが2以上の場合P¹は同一でも異なってもよく、dが2以上の場合P²は同一でも異なってもよく、またbが2以上の場合、Z及びP²は同一でも異なってもよい。〕

10

【0110】

保護層101fに潤滑材101gとしてフッ素原子含有樹脂、フッ化カーボン、ポリオレフィン系樹脂のうち少なくとも1種を含有させることにより、感光体の表面の滑り性、撥水性を高めることができる。これにより、更に保護層101fの磨耗や形状の変化を抑制することができる。そして、繰り返し使用時の帯電、現像、転写等による保護層101fの化学的劣化に伴う転写効率や滑り性の低下、更には感度低下、電位低下などの電気特性の劣化を防ぐことができる。特に好ましくはフッ素含有樹脂であると更に好適な結果が得られる。

【0111】

保護層101fに含有させる潤滑材101gの割合は、保護層101fとなる層の全重量に対し、1～70〔%〕が好ましく、より好ましくは5～50〔%〕である。潤滑材101gが70〔%〕より多いと保護層101fとなる層の機械的強度が低下しやすく、1〔%〕より少ないと保護層101fとなる層の撥水性、滑り性が充分ではなくなることがある。

20

【0112】

前記連鎖重合性基を有する正孔輸送性化合物の硬化物を含有する保護層101fに、電荷輸送物質を含有させることも可能である。

【0113】

また、感光体101の表面形状を制御することも好ましい。該表面形状R_zが大きすぎると、潤滑剤の塗布・被膜化が不均一になったり、クリーニングブレード、無機微粒子やクリーニングブラシによる劣化した潤滑剤の掻き取りや摺擦が不均一になりやすくなったりする場合がある。一方、R_zが小さすぎるとトナー粒子や外添剤が感光体に付着しフィルミングなどが生じ易くなる場合がある。更にトナーが固着し、画像欠陥になる場合がある。クリーニング手段の構成や使用条件などにもよるが、感光体の表面粗さR_zは0.1～1.0〔μm〕が好ましい。該R_zは初期から耐久を通じて上記範囲にあることが好ましい。

30

上記の、R_zを維持する観点からも、弾性変形率W_uは40%以上60%以下が好ましい。

感光体101の表面形状は、成膜後の感光体表面を周方向に市販の研磨テープを使用して研磨処理を施して調整した。

40

なお、本発明にかかる感光体の特性の測定は、下記のようにして行った。

【0114】

<感光体のユニバーサル硬度(H_u)、弾性変形率(W_u)>

電子写真感光体の表面のユニバーサル硬さ値(H_u)及び弾性変形率(W_u)は、雰囲気温度25及び相対湿度50%の環境下、ISO/FDIS14577に準拠する微小硬さ測定装置フィシャースコープH100V(Fischer社製)を用いて測定した値である。具体的には、特開2008-26864号公報の段落〔0125〕～〔0130〕に記載の方法に準じて測定を行った。

【0115】

<感光体の膜厚、磨耗量>

50

尚、感光体 101 の磨耗速度は後述する実施例の耐久の前後で渦電流式の膜厚計 (F i c h e r s c o p e G R O U N D E I N H E I T M M S 3 A M : F i c h e r 製) にて膜厚を測定し、100k回転当りの磨耗量を算出した。

膜厚の測定は、長手方向 5 点の各点について円周方向 8 点の計 40 点について測定を行い、それらの平均値をもって膜厚とした。

【0116】

<感光体の表面形状 (Rz) >

感光体 101 の表面形状 Rz は、J I S B 0 6 0 1 : 1 9 9 4 で規定される Rz である。測定は表面粗さ測定器 (S U R F P A K - S V 4 0 0 0 S 4 : ミットヨ製) を用い、測定長 2 . 5 0 [m m] 、測定回数 5 [回] 、高さ方向フルスケールで 8 [μ m] 、フィルタは G a u s s i a n 、 c = 0 . 2 5 、 s = 0 . 0 0 8 、測定速度 = 0 . 1 [m m / s e c] で、J I S 1 9 9 4 R L S _ J I S モードで、長手方向にスキャンして測定した。

10

表面形状の測定は、長手方向 5 点の各点について円周方向 8 点の計 40 点について行い、それらの平均値をもって測定値とし、5 回の測定の測定値の平均値をもって Rz とした。

なお、感光体 101 の表面形状は、上述したような周方向の研磨処理の他にも、研磨の方向を変えたり、ブラスト処理する等の公知の方法で調整することもできる。

【実施例】

【0117】

20

以下、図に基づいて本発明の実施例実施形態を説明するが、本発明はそれらの実施本実験例に何ら制限されるものではなく、本発明の構成要素を満たす物であれば、他の手段を用いても良い。また、特に示していないが、画像形成装置本体に、感光体、帯電手段、現像手段及びやクリーニングブレードなどの各ユニットが個別に設置されていても良いし、あるいはそれらの感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段の 2 つ以上が一体化されたカートリッジとして設置されていてもよい。

【0118】

[塩基性無機化合物 (無機塩基) 製造例]

<炭酸カルシウムの製造例>

炭酸カルシウムは、天然に存在する石灰石などを粉砕したり、周知の化学反応で合成して製造することができる。合成炭酸カルシウムは粒径や粒度分布を制御しやすい。本例では、カルサイト型の結晶構造で、粒子形状が立方体の炭酸カルシウム微粒子を作成した。反応時間その他の条件を制御し、粒径の異なる微粒子を製造した。

30

<炭酸亜鉛の製造例>

炭酸亜鉛微粒子は、周知の方法で製造することができる。原料酸化亜鉛を含む水スラリー中に二酸化炭素ガスを導入し、塩基性炭酸亜鉛を生成して、粉砕工程を経て微粒子を得た。

<炭酸マグネシウムの製造例>

炭酸マグネシウム微粒子は、周知の方法で製造することができる。原料酸化マグネシウムを含む水スラリー中に二酸化炭素ガスを導入し、塩基性炭酸マグネシウムを生成し、更に粉砕などを施し微粒子化した。

40

<酸化マグネシウムの製造例>

酸化マグネシウム微粒子は、周知の方法で製造することができる。

<無機塩基の表面処理>

これらの無機塩基の疎水化度を制御する為に、該無機塩基の表面に処理量を振って湿式の脂肪酸処理を施した。本例に於いては脂肪酸で湿式処理を行ったが、処理方法、処理剤は周知のものを使用でき、湿式でも乾式でも構わない。

【0119】

得られた各種無機塩基の個数平均粒径、疎水化度を、下表 1 に示す。

【0120】

50

【表 1】

| 無機塩基 | p H | 材料 | 粒径 [n m] | M e O H 濃度 [%] |
|-------|------|----------|------------|---------------------|
| E 0 1 | 7.5 | 炭酸カルシウム | 80 | 38 |
| E 0 2 | 8.1 | 炭酸カルシウム | 80 | 40 |
| E 0 3 | 9.2 | 炭酸カルシウム | 80 | 48 |
| E 0 4 | 8.4 | 炭酸カルシウム | 80 | 60 |
| E 0 5 | 7.6 | 炭酸カルシウム | 80 | 64 |
| E 0 6 | 9.6 | 炭酸カルシウム | 80 | 70 |
| E 0 7 | 8.7 | 炭酸カルシウム | 80 | 75 |
| E 0 8 | 9.0 | 炭酸カルシウム | 80 | 78 |
| E 0 9 | 7.7 | 炭酸カルシウム | 80 | 79 |
| E 1 0 | 8.4 | 炭酸カルシウム | 80 | 85 |
| E 1 1 | 9.0 | 炭酸カルシウム | 50 | 78 |
| E 1 2 | 10.0 | 炭酸マグネシウム | 50 | 78 |
| E 1 3 | 7.6 | 炭酸亜鉛 | 30 | 78 |
| E 1 4 | 8.1 | 炭酸亜鉛 | 80 | 78 |
| E 1 5 | 8.8 | 炭酸マグネシウム | 120 | 78 |
| E 1 6 | 7.8 | 炭酸亜鉛 | 220 | 78 |
| E 1 7 | 8.1 | 炭酸亜鉛 | 300 | 78 |
| E 1 8 | 7.9 | 炭酸亜鉛 | 25 | 78 |
| E 1 9 | 8.6 | 炭酸マグネシウム | 350 | 78 |
| E 2 0 | 7.3 | 炭酸亜鉛 | 50 | 36 |
| E 2 1 | 10.8 | 酸化マグネシウム | 125 | 35 |

10

20

【 0 1 2 1 】

[キャリア製造例]

< 磁性キャリアの製造例 >

コア a 1 の製造例

工程 1 (秤量・混合工程)

F e ₂ O ₃ 6 1 . 1 質量%M n C O ₃ 3 4 . 5 質量%M g (O H) ₂ 4 . 5 質量%S r C O ₃ 0 . 9 質量%

30

となるようにフェライト原材料を秤量した。これをジルコニア (1 0 m m) のボールを用いた乾式ボールミルで 2 時間粉碎・混合した。

工程 2 (仮焼成工程)

粉碎・混合した後、バーナー式焼成炉を用い大気中で、9 5 0 で 2 時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。フェライトの組成は、下記の通りであった。

(M n O) _a (M g O) _b (S r O) _c (F e ₂ O ₃) _d

上式において、a = 0 . 3 9、b = 0 . 1 0、c = 0 . 0 1、d = 0 . 5 0

40

工程 3 (粉碎工程)

クラッシャーで 0 . 5 m m 程度に粉碎した後に、アルミナのビーズ (1 . 0 m m) を用い、仮焼フェライト 1 0 0 質量部に対し、水を 3 0 質量部加え、湿式ビーズミルで 2 時間粉碎し、フェライトスラリーを得た。

工程 4 (造粒工程)

フェライトスラリーに、バインダーとして仮焼フェライト 1 0 0 質量部に対してポリビニルアルコール 9 . 0 質量部を添加し、スプレードライヤー (製造元：大川原化工機) で、球状粒子に造粒した。

工程 5 (本焼成工程)

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下 (酸素濃度 0 . 0 1 体

50

積%未満)で、1100 で4.5時間焼成した。

工程6(選別工程)：

凝集した粒子を解砕した後に、目開き250 μ mの篩で篩分して粗大粒子を除去し、コアa1を得た。コアa1の物性を表2にまとめた。

【0122】

コアa2の製造例

コアa1の製造例において、工程1(秤量・混合工程)で、下記のようにフェライト原材料を秤量したのち、ジルコニア(10mm)のボールを用いた乾式ボールミルで2時間粉碎・混合した。

Fe_2O_3 68.0質量%

MnCO_3 29.9質量%

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 2.1質量%

また、工程5(本焼成工程)において、酸素濃度0.02体積%で、1050 で4時間焼成した以外は、コアa1製造例と同様にしてコアa2を製造した。コアa2の物性を表2にまとめた。

【0123】

コアa3の製造例

コアa1の製造例の工程5(本焼成工程)において、酸素濃度0.05体積%で、1050 で4時間焼成した以外は、コアa1製造例と同様にしてコアa3を製造した。コアa3の物性を表2にまとめた。

【0124】

コアa4の製造例

コアa1の製造例の工程5(本焼成工程)において、酸素濃度0.2体積%で、1050 で4時間焼成した以外は、コアa1製造例と同様にしてコアa4を製造した。コアa4の物性を表2にまとめた。

【0125】

コアa5の製造例

コアa2の製造例の工程5(本焼成工程)において、酸素濃度0.15体積%で、1100 で5時間焼成した以外は、コアa2製造例と同様にしてコアa5を製造した。コアa5の物性を表2にまとめた。

【0126】

コアa6の製造例

コアa1の製造例の工程5(本焼成工程)において、酸素濃度0.3体積%で、1050 で4時間焼成した以外は、コアa1製造例と同様にしてコアa6を製造した。コアa6の物性を表2にまとめた。

【0127】

【表2】

| コア | D50 [μ m] | 300V/cm時抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$] | 真密度 [g/cm ³] | 見かけ比重 [g/cm ³] |
|----|-------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|
| a1 | 48.0 | 7.0×10^6 | 4.8 | 1.2 |
| a2 | 48.0 | 6.5×10^6 | 4.8 | 1.3 |
| a3 | 48.1 | 3.1×10^7 | 4.8 | 1.4 |
| a4 | 48.5 | 4.3×10^7 | 4.8 | 1.5 |
| a5 | 48.1 | 5.1×10^7 | 4.8 | 1.4 |
| a6 | 48.3 | 1.4×10^8 | 4.8 | 1.4 |

【0128】

樹脂溶液Bの調整

シリコンワニス(SR2411 東レ・ダウコーニング社製 固形分濃度20質量%)

10

20

30

40

50

75.8 質量部
 - アミノプロピルトリエトキシシラン 1.5 質量部
 トルエン 22.7 質量部
 以上を混合し、樹脂溶液 B (粘度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{sec}$) を得た。

【0129】

磁性コア粒子 A 1 の製造例

コア a 1 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、82 に加熱し、コア a 1 100 質量部に対して充填樹脂成分として 16 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、82 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 1 を得た (樹脂充填量 15.3 質量部)。

10

【0130】

磁性コア粒子 A 2 の製造例

コア a 2 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、80 に加熱し、コア a 2 100 質量部に対して充填樹脂成分として 15 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、80 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 2 を得た (樹脂充填量 14.0 質量部)。

20

【0131】

磁性コア粒子 A 3 の製造例

コア a 3 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、80 に加熱し、コア a 3 100 質量部に対して充填樹脂成分として 16 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、80 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 3 を得た (樹脂充填量 15.1 質量部)。

【0132】

磁性コア粒子 A 4 の製造例

コア a 4 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、82 に加熱し、コア a 4 100 質量部に対して充填樹脂成分として 12 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、82 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 4 を得た (樹脂充填量 10.5 質量部)。

30

【0133】

磁性コア粒子 A 5 の製造例

コア a 5 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、80 に加熱し、磁性コア a 5 100 質量部に対して充填樹脂成分として 13 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、80 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 5 を得た (樹脂充填量 12.8 質量部)。

40

【0134】

コア粒子 A 6 の製造例

コア a 6 100 質量部を万能攪拌混合機 (ダルトン社製) に入れ、80 に加熱し、コア a 6 100 質量部に対して充填樹脂成分として 13 質量部に相当する樹脂溶液 B を加え、揮発してくる有機溶剤を排気しながら攪拌した。2 時間の間、80 で加熱と攪拌を続け、溶剤を除去した。得られた試料をジュリアミキサー (徳寿工作所製) に移し、窒

50

素雰囲気下に 200 で 2 時間熱処理して、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性コア粒子 A 6 を得た（樹脂充填量 13.5 質量部）。

【0135】

< 磁性キャリア C 1 の製造例 >

樹脂溶液 C の調整

シリコンワニス（SR2411 東レ・ダウコーニング社製 固形分濃度 20 質量%）

69.4 質量部

- アミノプロピルトリエトキシシラン 2.8 質量部

トルエン 27.8 質量部

10

以上を混合し、樹脂溶液 D（粘度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{sec}$ ）を得た。

【0136】

上記の磁性コア A 1 100 質量部をナウタミキサ（ホソカワミクロン社製）に投入し、スクリーンの回転速度 100 min^{-1} 、自転速度が 3.5 min^{-1} の条件で攪拌しながら減圧下で 70 に調整した。樹脂溶液 C を固形分濃度が 10 質量%になるようにトルエンで希釈し、磁性コア A 1 100 質量部に対して被覆樹脂成分として 1.3 質量部になるように樹脂溶液を投入し、2 時間かけて溶媒除去及び塗布操作を行った（第 1 段コート）。その後、180 まで昇温し、2 時間攪拌を続けた後、70 まで降温した。試料を万能攪拌混合機（ダルトン社製）に移し、原料の磁性コア 1 100 質量部に対して、樹脂溶液 C を用いて被覆樹脂成分が 1.5 質量部になるよう樹脂溶液を投入し、2 時間かけて溶媒除去及び塗布操作を行った（第 2 段コート）。さらに、原料の磁性コア 4 100 質量部に対して、樹脂溶液 C を用いて被覆樹脂成分が 1.2 質量部になるよう樹脂溶液を投入し、同様に、2 時間かけて溶媒除去及び塗布操作を行った（第 3 段コート）。

20

【0137】

得られた試料は、ジュリアミキサー（徳寿工作所社製）に移し、素雰囲気下、温度 180 で 4 時間熱処理した後、開口 70 μm のメッシュで分級して磁性キャリア C 0 1 を得た。得られた磁性キャリア C 0 1 の物性を表 3 に示す。

【0138】

< 磁性キャリア C 0 2 ~ C 2 2 の製造例 >

磁性キャリア C 0 1 の製造例に対して、第 1 段コート ~ 第 3 段の樹脂溶液 C の投入量、及び投入回数を、下表 3 に従い樹脂被服処理を施した。

30

得られた磁性キャリア C 0 1 ~ C 2 2 の特性を表 4 に示す。

【0139】

【表 3】

| キャリア No. | 磁性コア粒 子No. | コート総量 | 第1段コート量 | 第2段コート量 | 第3段コート量 |
|-------------|---------------|-------|---------|---------|---------|
| | | [質量部] | [質量部] | [質量部] | [質量部] |
| C 0 1 | A 1 | 4.0 | 1.3 | 1.5 | 1.2 |
| C 0 2 | A 1 | 1.5 | 1.0 | 0.3 | 0.2 |
| C 0 3 | A 4 | 1.5 | 1.2 | 0.2 | 0.1 |
| C 0 4 | A 1 | 1.5 | 1.3 | 0.2 | |
| C 0 5 | A 1 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 0 6 | A 6 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 0 7 | A 1 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 0 8 | A 5 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 0 9 | A 2 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 1 0 | A 4 | 1.5 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| C 1 1 | A 1 | 1.5 | 1.2 | 0.3 | |
| C 1 2 | A 1 | 1.4 | 1.2 | 0.2 | |
| C 1 3 | A 1 | 1.0 | 0.8 | 0.1 | 0.1 |
| C 1 4 | A 3 | 6.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 |
| C 1 5 | A 1 | 1.6 | 1.3 | 0.2 | 0.1 |
| C 1 6 | A 1 | 1.6 | 1.6 | | |
| C 1 7 | A 1 | 1.5 | 1.0 | 0.3 | 0.2 |
| C 1 8 | A 1 | 1.5 | 1.0 | 0.4 | 0.1 |
| C 1 9 | A 3 | 1.4 | 1.0 | 0.3 | 0.1 |
| C 2 0 | A 1 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |
| C 2 1 | A 1 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | |
| C 2 2 | A 1 | なし | | | |
| C 2 3 | A 1 | 1.9 | 1.5 | 0.4 | |
| C 2 4 | A 1 | 1.8 | 1.4 | 0.4 | |
| C 2 5 | A 1 | 1.3 | 1.0 | 0.3 | |
| C 2 6 | A 1 | 1.5 | 0.9 | 0.6 | |
| C 2 7 | A 1 | 1.5 | 1.1 | 0.4 | |
| C 2 8 | A 1 | 1.5 | 1.4 | 0.1 | |
| C 2 9 | A 1 | 1.6 | 1.4 | 0.2 | |
| C 3 0 | A 1 | 1.7 | 1.5 | 0.2 | |
| C 3 1 | A 1 | 1.6 | 1.4 | 0.2 | |
| C 3 2 | A 1 | 1.7 | 1.5 | 0.2 | |
| C 3 3 | A 1 | 1.7 | 1.4 | 0.1 | 0.2 |

10

20

30

【 0 1 4 0 】

【表 4】

| キャリア No. | D 5 0 | 金属酸化物 由来面積比 | 金属酸化物 由来平均面積 | 大面積 露出比 | 小面積 露出比 | 磁化強度 |
|-------------|-------------------|----------------|---------------------|------------|------------|-----------------------------|
| | [μm] | [$\%$] | [μm^2] | [$\%$] | [$\%$] | [Am^2/kg] |
| C 0 1 | 50.1 | 0.5 | 0.95 | 11.9 | 55.0 | 68 |
| C 0 2 | 50.0 | 8.0 | 0.45 | 11.8 | 54.9 | 68 |
| C 0 3 | 50.3 | 8.0 | 0.95 | 4.8 | 75.0 | 45 |
| C 0 4 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 10.0 | 55.0 | 68 |
| C 0 5 | 50.2 | 8.0 | 0.95 | 9.1 | 62.2 | 68 |
| C 0 6 | 50.0 | 8.0 | 0.95 | 9.9 | 62.1 | 25 |
| C 0 7 | 50.3 | 8.0 | 0.95 | 9.7 | 62.3 | 68 |
| C 0 8 | 50.4 | 8.0 | 0.95 | 10.0 | 61.9 | 30 |
| C 0 9 | 50.2 | 8.0 | 0.95 | 9.9 | 61.8 | 65 |
| C 1 0 | 50.2 | 8.0 | 0.95 | 9.6 | 62.1 | 45 |
| C 1 1 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 12.0 | 55.1 | 68 |
| C 1 2 | 50.1 | 8.0 | 1.40 | 11.8 | 55.2 | 68 |
| C 1 3 | 50.3 | 10.0 | 0.95 | 12.1 | 55.0 | 68 |
| C 1 4 | 50.5 | 0.3 | 0.40 | 2.1 | 70.1 | 60 |
| C 1 5 | 50.1 | 5.0 | 0.95 | 12.2 | 54.9 | 68 |
| C 1 6 | 50.1 | 5.0 | 1.45 | 11.8 | 40.1 | 68 |
| C 1 7 | 50.1 | 8.0 | 0.34 | 11.9 | 55.0 | 68 |
| C 1 8 | 50.1 | 8.0 | 1.45 | 12.1 | 55.3 | 68 |
| C 1 9 | 50.0 | 8.0 | 1.50 | 10.0 | 40.1 | 60 |
| C 2 0 | 50.1 | 12.0 | 0.95 | 4.7 | 5.0 | 68 |
| C 2 1 | 50.2 | 15.0 | 0.95 | 12.1 | 54.9 | 68 |
| C 2 2 | 48.3 | 16.5 | 1.50 | 12.3 | 54.8 | 68 |
| C 2 3 | 50.1 | 1.4 | 0.95 | 12.1 | 55.0 | 68 |
| C 2 4 | 50.1 | 5.1 | 0.95 | 12.2 | 55.0 | 68 |
| C 2 5 | 50.1 | 9.8 | 0.95 | 12.1 | 55.1 | 68 |
| C 2 6 | 50.1 | 8.0 | 0.45 | 12.0 | 55.2 | 68 |
| C 2 7 | 50.1 | 8.0 | 0.75 | 11.9 | 55.1 | 68 |
| C 2 8 | 50.1 | 8.0 | 1.40 | 12.0 | 55.1 | 68 |
| C 2 9 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 7.2 | 55.0 | 68 |
| C 3 0 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 4.9 | 55.1 | 68 |
| C 3 1 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 2.4 | 55.3 | 68 |
| C 3 2 | 50.1 | 8.0 | 0.95 | 0.5 | 55.0 | 68 |
| C 3 3 | 50.2 | 8.0 | 0.95 | 9.1 | 60.0 | 68 |

【 0 1 4 1 】

[トナー製造例]

< 樹脂 A の製造例 (ハイブリッド樹脂) >

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た。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 、 テレフタル酸 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、滴下ロートよりビニ

10

20

30

40

50

ル系樹脂のモノマー、架橋剤及び重合開始剤を5時間かけて滴下した。次いで200に昇温し、200で4.0時間反応させてハイブリッド樹脂(樹脂A)を得た。この樹脂AのGPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)64000、数平均分子量(Mn)4500、ピーク分子量(Mp)7000であった。

【0142】

<マゼンタマスターバッチの製造>

- ・樹脂A(マスターバッチ用) 60質量部
- ・マゼンタ顔料(Pigment Red-57) 20質量部
- ・マゼンタ顔料(Pigment Red-122) 20質量部

上記の材料をニーダーミキサーにより溶融混練し、マゼンタマスターバッチを作製した。

10

【0143】

<トナーの製造例>

- ・樹脂A 88.3質量部
- ・精製パラフィンワックス(最大吸熱ピーク:70、Mw=450、Mn=32) 5.0質量部
- ・上記マゼンタマスターバッチ(着色剤分40質量%) 19.5質量部
- ・ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物(負荷電制御剤) 0.9質量部

上記処方をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で混合した後、温度150に設定した二軸混練機(PCM-30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1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎机(T-250、ターボ工業(株)製)にて微粉碎した。ホソカワミクロン社製の粒子設計装置(製品名:ファカルティ)を用いて、分級を行い、円相当径0.500μm以上、1.985μm未満である粒子(小粒子)が5個数%になるように調整を行い、重量平均粒径(D4)6.2μmのトナー粒子を得た。

20

得られたトナー粒子100質量部に、ヘキサメチルジシラザン20質量%で表面処理した一次平均粒子径16nmの疎水性シリカ微粒子1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で混合、外添して、トナーを得た。

なお、無機塩基をトナー粒子に外添して使用する場合には、上記の疎水性シリカと共に上記の条件で外添処理を施した。

30

【0144】

[現像剤製造例]

磁性キャリアC01の92質量部に対し、トナーを8質量部加え、V型混合機により10分間振とうさせて、2成分系現像剤を調製した。

【0145】

[感光体製造例]

[下地感光体製造例]

支持体101aとして、iRC3580用のアルミニウムシリンダー(以下、30シリンダーまたは単に30と称する)、imagePRESS C7000VP用のアルミシリンダー(以下、84シリンダーまたは単に84と称する)を切削加工で作製し、脱脂洗浄を施した。

40

【0146】

アンチモンをドーブした酸化スズの被覆膜を有する酸化チタン粉体(商品名:クロノスECT-62、チタン工業(株)製)60質量部、酸化チタン粉体(商品名:titone SR-1T、堺化学(株)製)60質量部、レゾール型フェノール樹脂(商品名:フェノライトJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70%)70質量部、2-メトキシ-1-プロパノール50質量部、メタノール50質量部とからなる溶液を約20時間、ボールミルで分散させた。この分散液に含有されるフィラーの平均粒径は、0.25μmであった。このようにして調合した分散液を、前記アルミニウムシリンダー上に浸漬法によって塗布し、150に調整された熱風乾燥機中で48分間加熱乾燥、硬化

50

することにより膜厚 $15\ \mu\text{m}$ の導電層を形成した。

【0147】

次に、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ（株）製）10質量部及びメトキシメチル化ナイロン樹脂（商品名：トレジンEF30T、帝国化学産業（株）製）30質量部をメタノール500質量部及びブタノール250質量部の混合液に溶解した溶液を、前記導電層の上に浸漬塗布し、100 に調整された熱風乾燥機中に22分間投入し加熱乾燥して、膜厚 $0.45\ \mu\text{m}$ の下引き層101cを形成した。

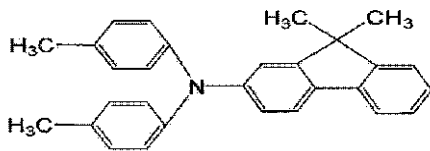
【0148】

次に、CuK 線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ($2 \pm 0.2^\circ$) の 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶4質量部、ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業（株）製）2質量部、シクロヘキサノン90質量部からなる混合溶液を、直径1mmガラスビーズを用いてサンドミルで10時間分散させた後、酢酸エチル110質量部を加えて電荷発生層用塗工液を調製した。この塗工液を上記の下引き層上に浸漬塗布し、80 に調整された熱風乾燥機中に22分間投入し加熱乾燥して、膜厚 $0.17\ \mu\text{m}$ の電荷発生層101dを形成した。

【0149】

次に、下記構造式（化2）で示されるトリアリールアミン系化合物35質量部

【化2】



及びビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスティックス（株）製）50質量部を、モノクロロベンゼン320質量部及びジメトキシメタン50質量部に溶解して第1の電荷輸送層用塗布液を調製した。この第1の電荷輸送層用塗工液を、上記電荷発生層上に浸漬塗布し、100 に調整された熱風乾燥機中に40分間投入して加熱乾燥し、膜厚が $20\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層101eを形成した。得られた感光体を下地感光体とした。

上述の30、及び84の下地感光体に、下記に示す表面保護層101fを設け、感光体P01を作製した。

【0150】

[感光体製造例1(P01)]

分散剤として下記の原料を混合溶解した。

フッ素原子含有樹脂（商品名：GF-300、東亜合成（株）社製）

0.15質量部

1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（商品名：ゼオローラH、日本ゼオン（株）製）

35質量部

1-プロパノール

35質量部

これに、下記の潤滑剤

四フッ化エチレン樹脂粉体（商品名：ルブロンL-2、ダイキン工業（株）製）

3質量部

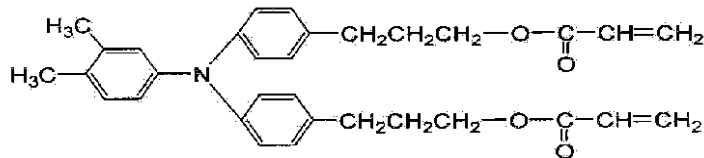
を加え、高圧分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110EH、米Microfluidics社製）で $600\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で3回の処理を施して均一に分散させた。

【 0 1 5 1 】

これを 10 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製メンブレンフィルターで加圧ろ過を行い、潤滑剤分散液を調製した。

この潤滑剤分散液に、下記構造式 (化 3) で示される正孔輸送性化合物のアクリル樹脂 D 27 質量部を加え、P T F E 製の 5 μ m メンブレンフィルターで加圧ろ過を行い、表面保護層用塗工液を調製した。

【 化 3 】



10

【 0 1 5 2 】

この塗工液を上記の下地感光体に 5 μ m 厚になるように塗布した。その後、窒素中において加速電圧 150 kV、線量 1.4×10^4 Gy の条件で電子線を照射した。引き続いて電子写真感光体の温度が 120 $^{\circ}$ C になる条件で 90 秒間加熱処理を行った。このときの酸素濃度は 10 ppm であった。更に、電子写真感光体を大気中で 110 $^{\circ}$ C に調整された熱風乾燥機中で、20 分間加熱処理を行って、膜厚が 5 μ m の硬化表面保護層を形成した。更に市販の炭化珪素ラッピングテープ (# 3000 番) を使用して、表面の粗面化処理を行った。本例に於いては、上記のラッピングテープを、弾性を有するバックアップローラーで感光体と同方向で相対速度差を持たせて駆動した。該バックアップローラーを感光体に当接させながら、150 秒間駆動し、粗面化処理を行い、84、30 の感光体 P 01 を得た。

20

【 0 1 5 3 】

上記の方法により作製された電子写真感光体 P 01 を、雰囲気温度 23 $^{\circ}$ C、相対湿度 50 % の環境下に 24 時間放置した後、弾性変形率及びユニバーサル硬さを測定した。結果、30、84 いずれの感光体 P 01 も、弾性変形率値は 48 %、ユニバーサル硬さ値は 197 N / mm²、表面形状 R_z は 0.31 μ m であった。結果を表 5 に示す。

30

【 0 1 5 4 】

[感光体製造例 2 (P 0 2)]

感光体製造例 1 において、表面保護層を、浸漬塗布法により 8 μ m の厚みで塗工した以外は感光体製造例 1 と同様にして表面保護層を作成した。

【 0 1 5 5 】

[感光体製造例 3 (P 0 3)]

感光体製造例 1 において、加える樹脂 D を 20 質量部として、浸漬法で 5 μ m 厚に表面保護層を塗工した。また電子線の照射条件を加速電圧 130 kV、線量 1.0×10^4 Gy の条件で電子線を照射した。引き続いて電子写真感光体の温度が 120 $^{\circ}$ C になる条件で 150 秒間加熱処理した。その後大気中で 110 $^{\circ}$ C に調整された熱風乾燥機中で、20 分間加熱処理を行った。

40

【 0 1 5 6 】

[感光体製造例 4 (P 0 4)]

感光体製造例 3 において、加える樹脂 D を 20 質量部として、浸漬法で 5 μ m 厚に表面保護層を塗工した。また電子線の照射条件を加速電圧 140 kV、線量 1.2×10^4 Gy とした以外は感光体製造例 3 と同様にして感光体 P 04 を作成した。

【 0 1 5 7 】

[感光体製造例 5 (P 0 5)]

感光体製造例 1 において、加える樹脂 D を 40 質量部として、塗布法で 5 μ m 厚の表面

50

保護層を塗工した。また電子線の照射条件を加速電圧150kV、線量 1.4×10^4 Gyとした以外は感光体製造例1と同様にして感光体P05を作成した。

【0158】

[感光体製造例6(P06)]

感光体製造例5において、電子線の照射条件を加速電圧150kV、線量 1.1×10^4 Gyとし、電子線照射後の加熱処理を110℃で180秒間とした以外は、感光体製造例5と同様にして、感光体P06を作成した。

【0159】

感光体製造例2～6(P02～P06)何れも、30、84を作成した。表面粗面化処理も感光体製造例1と同様に施し、いずれもRzは $0.30 \pm 0.05 \mu\text{m}$ の範囲であった。これらの感光体の弾性変形率Wu、ユニバーサル硬度Huを測定した結果、30、84で同等の感光体が得られていた。測定結果を表5に示す。

【0160】

【表5】

| 感光体 | Wu [%] | Hu |
|-----|--------|-----|
| P01 | 48 | 197 |
| P02 | 49 | 205 |
| P03 | 37 | 191 |
| P04 | 40 | 193 |
| P05 | 60 | 195 |
| P06 | 64 | 198 |

【0161】

[評価装置]

84評価用の画像形成装置として、キヤノン製デジタル商業印刷用プリンターimagePRESS C7000VPを、下記の如く改造した(84評価機)。

まず、感光体の駆動速度を可変とした。言うまでもないが、給紙、排紙、転写、定着、露光などの各手段の速度、乃至光量は、該感光体駆動速度に同調する様にしてある。現像手段は、現像剤担持体の駆動速度を可変とし、現像スリーブと感光体の最短距離(現像ギャップ)を可変とし、現像スリーブの本数を1～3本使用できるものを作成した。また、現像スリーブは外径が異なるもの、内包するマグネットの磁極パターン及び磁束密度の異なる物を複数用意した。

また、帯電手段をスコロトロンから、キヤノン製iRC5185用の接触式帯電ローラーに変更した。帯電手段用の電源を変更し、DCバイアスにACバイアスを重畳できる様にした。周波数、及び放電電流を可変とした。

クリーニングブレード107は、ゴム硬度70°、100%モジュラスが3450kN/m²、破断伸びが320%のウレタンゴムからなるものを使用した。厚さTが2mm、板状クリーニングブレードを、自由長Lを8mmとして、バネ107Sにて、感光体101に当接圧=24.5N/m(25g/cm)、設定角=24°で当接させた。

感光体表面の進行方向でクリーニング手段の下流側近傍に、供給用ブラシ108を付与した。該ブラシは感光体との対向部で、該感光対と同方向で130%の相対速度で駆動する様にした。更に転写残トナー等を除去するフリッカー111を付与した。該フリッカー111の位置は、供給用ブラシ108の駆動方向や速度に応じて向きや位置などの設定条件を調整すればよい。

供給用ブラシ108は、導電性の繊維を基布に織りこみ、それを直径6mmの芯金上に巻き付けて直径16mmのロールブラシ状に構成している。導電性繊維として、太さ0.67Tex(6デニール)のアクリルの導電糸を用い、繊維密度が10万本/inch²となるようにW織りで基布に植え込んだものをシート状に形成し、芯金との導電性を確保するようにして巻き付けている。ブラシの抵抗は $6 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ とした。そして、感光体1に対する侵入量=1mmで、当接幅=7mmをもって接している。

更に、無機塩基を加圧成形した固形化無機塩基を用意し、必要に応じて該供給用ブラシに加圧当接し、該供給用ブラシで、感光体表面に塗布供給できるようにした。

【0162】

30 評価用の画像形成装置として、キヤノン製カラー複合機 i R C 3 5 8 0 を、下記の如く改造した(30 評価機)。

感光体の駆動速度を可変とし、転写、給紙、排紙、定着の各駆動速度、潜像露光手段の速度や露光量をこれに同調する様にした。

現像手段は駆動速度を可変とすると共に、スリーブ外径、スリーブに内包する磁性体が異なる物を複数用意した。また、現像スリーブが1～2本の異なる物も用意した。帯電バイアス用電源を、周波数や印加バイアスを変更できるようにした。

クリーニングブレードは、ゴム硬度70°、100%モジュラスが3450kN/m²、破断伸びが320%のウレタンゴムからなるものを使用した。厚さTが2mm、板状クリーニングブレードを、自由長Lを9mmとして、バネ107Sにて、感光体101に当接圧=24.5N/m(25g/cm)、設定角=23°で当接させた。

【0163】

上記、何れの評価装置に於いても、帯電ローラーに印加するバイアスは、放電電流が50μAとなる様にして、潜像露光非照射時の現像手段対向位置での感光体の表面電位(V_d)の絶対値が600Vになる様に調節した。潜像信号露光は、潜像露光照射部電位(V_l)の絶対値が150Vになる様に調整した。また、現像バイアス、転写バイアスは、感光体の速度、現像剤の種類などに応じて適宜調整した。

【0164】

改造機を用い、シアン位置の現像器に上記現像剤を入れ図1の如き画像形成装置を用意した。

【0165】

[実施例01、02]

上述の30評価装置を用い、上述のトナーに無機塩基キャリアC03、感光体P02を使用した。

現像スリーブ感光体の面速度V_{d r}は300mm/secとした。現像スリーブの駆動速度V_{s l}は450mm/secとした。また、磁気ブラシの断面積mは0.1mm²/本、磁気ブラシ密度aは4本/mm²、現像ニップhは7mmとした。また、クリーニングブラシ108は取り外した。

【0166】

実施例01では、無機塩基はE03と、E08を、各々0.3質量部、0.2質量部をトナーに外添した。また、実施例02では無機塩基はE03と、E08を、各々0.5質量部、0.5質量部をトナーに外添した。

【0167】

画像形成装置の条件を表6、及び表7に示す。なお、表中の無機塩基、無機塩基の記号は、便宜上つけたものである。無機塩基を単独で使用する場合は、何れも無機塩基の欄に記載し、複数の無機塩基を使用する場合は、疎水化度が低い方を、高い方をとした。

【0168】

耐久試験において、感光体長手方向に長い帯画像を形成した。画像比率を長手方向で3%、5%、10%の3水準に振った画像を形成させた。

【0169】

常温/常湿(23/50%RH:以下N/Nと称する)環境下で、図6の如く3、5、10%と画像dutyを振った画像を、A4用紙、片面2枚間欠で10時間/日の印刷を行い、10万枚の耐久を行った。次に、高温/高湿(30/80%RH:以下H/Hと称する)環境下、更に低温/低湿(15/10%RH:以下L/Lと称する)環境下で、N/N環境同様に、各々100万枚、合計30万枚の耐久試験を行った。各耐久試験において、夜間は電源を完全OFFとした。

【 0 1 7 0 】

【表 6 - 1】

| | キャ リア | 無機塩基 α | | | 無機塩基 β | | | 感 光 体 | 供給 方法 |
|---------|----------|---------------|---------------------------------|------------------|--------------|---------------------------------|------------------|-------------|----------|
| | | No. | 供給量 | | No. | 供給量 | | | |
| | | | 塗布量 [g／ mm ²] | 外添量 [質量 部] | | 塗布量 [g／ mm ²] | 外添量 [質量 部] | | |
| | | | | | | | | | |
| 実施例 0 1 | C 0 3 | E 0 3 | | 0. 3 | E 0 8 | | 0. 2 | P 0 2 | 外添 |
| 実施例 0 2 | C 0 3 | E 0 3 | | 0. 5 | E 0 8 | | 0. 5 | P 0 2 | 外添 |
| 実施例 0 3 | C 0 1 | E 1 2 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 4 | C 1 3 | E 1 2 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 5 | C 0 2 | E 1 2 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 6 | C 1 2 | E 1 2 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 7 | C 1 1 | E 1 3 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 8 | C 1 1 | E 1 4 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 0 9 | C 1 1 | E 1 5 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 1 0 | C 1 1 | E 1 6 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 1 1 | C 1 1 | E 1 7 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 1 2 | C 1 1 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 3 | C 2 3 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 4 | C 2 4 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 5 | C 2 5 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 6 | C 2 6 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 7 | C 2 7 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 8 | C 2 8 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 1 9 | C 0 4 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 0 | C 2 9 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 1 | C 3 0 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 2 | C 3 1 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 3 | C 3 2 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 4 | C 3 3 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 2 5 | C 0 5 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 2 6 | C 0 5 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 6 | 部材 |
| 実施例 2 7 | C 0 5 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 4 | 部材 |
| 実施例 2 8 | C 0 5 | E 0 8 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 5 | 部材 |
| 実施例 2 9 | C 0 5 | E 0 1 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 0 | C 0 5 | E 0 5 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 1 | C 0 5 | E 0 2 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 2 | C 0 5 | E 0 4 | 5. 00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |

10

20

30

【 0 1 7 1 】

【表 6 - 2】

| | キャリア | 無機塩基 α | | | 無機塩基 β | | | 感光体 | 供給方法 |
|---------|-------|---------------|----------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------|--------------|-------|------|
| | | No. | 供給量 | | No. | 供給量 | | | |
| | | | 塗布量 [g / mm ²] | 外添量 [質量部] | | 塗布量 [g / mm ²] | 外添量 [質量部] | | |
| | | | | | | | | | |
| 実施例 3 3 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 4 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 5 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 6 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 7 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 8 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 3 9 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 0 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 1 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 2 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 3 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 4 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 5 | C 0 5 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 6 | C 0 6 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 7 | C 0 7 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 8 | C 0 8 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 4 9 | C 0 9 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 0 | C 1 0 | E 0 3 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 1 | C 1 0 | E 0 3 | 3.00E-09 | | E 0 6 | 3.00E-09 | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 2 | C 1 0 | E 0 3 | 3.00E-09 | | E 0 7 | 3.00E-09 | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 3 | C 1 0 | E 0 3 | 3.00E-09 | | E 1 0 | 3.00E-09 | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 4 | C 1 0 | E 0 3 | 3.00E-09 | | E 0 9 | 3.00E-09 | | P 0 2 | 部材 |
| 実施例 5 5 | C 0 1 | E 2 0 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 実施例 5 6 | C 0 1 | E 2 1 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 3 | 部材 |
| 比較例 0 1 | C 1 4 | 無し | | | 無し | | | P 0 1 | 無し |
| 比較例 0 2 | C 1 9 | 無し | | | 無し | | | P 0 1 | 無し |
| 比較例 0 3 | C 2 0 | 無し | | | 無し | | | P 0 1 | 無し |
| 比較例 0 4 | C 1 6 | 無し | | | 無し | | | P 0 1 | 無し |
| 比較例 0 5 | C 2 2 | E 1 2 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |
| 比較例 0 6 | C 1 5 | 無し | | | 無し | | | P 0 1 | 無し |
| 比較例 0 7 | C 1 5 | E 1 8 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |
| 比較例 0 8 | C 1 5 | E 1 9 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |
| 比較例 0 9 | C 1 7 | E 1 2 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |
| 比較例 1 0 | C 1 8 | E 1 2 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |
| 比較例 1 1 | C 2 1 | E 1 2 | 5.00E-09 | | 無し | | | P 0 1 | 部材 |

【 0 1 7 2 】

【表 7 - 1】

| | V d r | V s l | m | a | h | $ V s l - V d r \cdot$ $m \cdot \alpha \cdot h / V d r$ |
|---------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|------|---|
| | [mm / sec] | [mm / sec] | [mm ² / 本] | [本/ mm ²] | [mm] | [mm] |
| | | | | | | |
| 実施例 0 1 | 300 | 450 | 0.1 | 4 | 7 | 1.4 |
| 実施例 0 2 | 300 | 450 | 0.1 | 4 | 7 | 1.4 |
| 実施例 0 3 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 4 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 5 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 6 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 7 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 8 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 0 9 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 0 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 1 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 2 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 3 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 4 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 5 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 6 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 7 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 8 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 1 9 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 0 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 1 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 2 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 3 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 4 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 5 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 6 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 7 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 8 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 2 9 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 3 0 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 3 1 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 3 2 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |

【 0 1 7 3 】

【表 7 - 2】

| | V d r | V s l | m | a | h | $ V s l - V d r \cdot$ $m \cdot \alpha \cdot h / V d r$ |
|---------|-----------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|------|---|
| | [mm / s e c] | [mm / s e c] | [mm ² / 本] | [本/ mm ²] | [mm] | [mm] |
| | | | | | | |
| 実施例 3 3 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 3 4 | 300 | 660 | 0.1 | 4 | 7 | 3.4 |
| 実施例 3 5 | 300 | 450 | 0.02 | 10 | 7 | 0.7 |
| 実施例 3 6 | 300 | 450 | 0.05 | 15 | 8 | 3.0 |
| 実施例 3 7 | 300 | 450 | 0.1 | 4 | 7 | 1.4 |
| 実施例 3 8 | 200 | 300 | 0.02 | 10 | 7 | 0.7 |
| 実施例 3 9 | 200 | 300 | 0.1 | 4 | 7 | 1.4 |
| 実施例 4 0 | 200 | 300 | 0.05 | 15 | 7 | 2.6 |
| 実施例 4 1 | 200 | 300 | 0.42 | 2 | 7 | 2.9 |
| 実施例 4 2 | 370 | 555 | 0.2 | 3 | 7 | 2.1 |
| 実施例 4 3 | 370 | 555 | 0.05 | 8 | 15 | 3.0 |
| 実施例 4 4 | 450 | 540 | 0.05 | 15 | 16 | 2.4 |
| 実施例 4 5 | 450 | 540 | 0.4 | 2 | 16 | 2.6 |
| 実施例 4 6 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 4 7 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 4 8 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 4 9 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 0 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 1 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 2 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 3 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 4 | 370 | 555 | 0.2 | 2 | 7 | 1.4 |
| 実施例 5 5 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 実施例 5 6 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 1 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 2 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 3 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 4 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 5 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 6 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 7 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 8 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 0 9 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 1 0 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |
| 比較例 1 1 | 300 | 450 | 0.05 | 4 | 6 | 0.6 |

【0174】

各環境で、初期、朝一及び晩ラストに、評価用画像の形成を行った。

尚、評価用画像としては1ドット1スペースのハーフトーン画像（1D1Sと記する）、5mm間隔の格子画像、1D1S、1ドット2スペースのハーフトーン画像（1D2Sと記す）、ベタ、白、前半はベタで後半が白のツートーン画像、17階調画像、更に再度1D1Sを、この順番で形成した。

上記の各環境での耐久試験において、画像評価を行った後に、クリーニングブレードのエッジ部の損耗測定と感光体損耗測定、及び帯電ローラーの汚れの評価を行った。

各評価項目と評価基準は下記のとおりである。

評価基準に於いて、A～Cは良好、Dは実用上問題無し、Eは従来と同水準乃至は特性上不足となる場合がある。

【0175】

・画像流れ

朝一に形成した画像の比較から評価した。

A : 画像流れ無し

B : 1 D 1 S、1 D 2 Sの画像を2.5倍乃至5.0倍で観測した時に、ドットつぶれ、ボケ有り

C : 1.7階調のハイライト領域、1 D 1 S、1 D 2 Sの何れか1つで、軽微なドラム周期の画像ムラ見えるが、A 4で5枚以内の画像形成で解消する。

D : 1.7階調のハイライト領域、1 D 1 S、1 D 2 Sの何れか2つ以上で、軽微な感光体周期の画像むらが見えるが、A 4で5枚以内の画像形成で解消する。

E : 上記以外。従来と同水準乃至は特性上問題が生じる場合がある。

【0176】

10

・すり抜け

主に罫線、ツートーン、ハーフトーンの各画像の目視評価と、感光体表面観察結果から評価した

A : 画像上すり抜け無し。感光体表面も清浄

B : 画像上すり抜け無し。感光体表面をテーピングですり抜けが検出できる程度で、クリーニングブレードの裏側（感光体進行方向で下流側）のトナー汚れ無し。

C : 画像上すり抜け無し。クリーニングブレードの裏側（感光体進行方向で下流側）のトナー汚れ有り

D : 感光体上にはすり抜け見られるが、画像上には出ていない

E : 画像上すり抜け発生

20

【0177】

・フィルミング・トナー固着

ハーフトーン、ベタ、白、1.7階調の画像と、それに対応する感光体表面観測結果から評価した。

A : 画像上フィルミング、トナー固着共に無し。感光体表面も清浄

B : 感光体上には局所的な付着物が見られるが、画像上フィルミング、トナー固着共に無し

C : 感光体上には局所的なトナー固着が見られるが、画像上フィルミング、トナー固着共に無し

D : 感光体上には中～広範囲に付着物見られるが、画像上フィルミング無し

E : 画像上フィルミング、或いはトナー固着に起因する画像不良あり

30

【0178】

・クリーニングブレードの損耗

耐久試験後のクリーニングブレードを視野107a107bの方向から観測し、えぐれ、乃至は欠けの深さD μm と巾W μm とを求め、該DとWの積から評価した。なお、該D、Wは図8の如く定義した。

A : DWが 75 μm^2 以下

B : DWが 75超 150 μm^2 以下

C : DWが 150超 225 μm^2 以下

D : DWが 225超 300 μm^2 以下

E : DWが 300 μm^2 超

40

【0179】

・感光体の損耗

耐久試験前後の感光体の膜厚測定から、該感光体10万回転当りの磨耗量[$\mu\text{m}/100\text{krot}$]を算出した。また、耐久試験後の表面粗さRzlast[μm]を測定した。なお、耐久試験を通じてのRzの最大値として、RziniとRzlastの大きい方を大Rzとして表示した。

A : 感光体の磨耗極微小、且つ表面形状の変動極微小。

磨耗速度が $1.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}/10\text{万回転未満}$ 、且つRzの変化が $0.10 \mu\text{m}$ 未満

50

- B : 感光体の磨耗微小、且つ表面形状の変動微小。
 磨耗速度、或いはRzの変化がAの範囲を超えているもののうち、磨耗速度が
 $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m} / 10 \text{ 万回転未満}$ 、且つRzの変化が $0.15 \mu\text{m}$ 未満
- C : 感光体の磨耗小、且つ表面形状の変動小。
 磨耗速度、或いはRzの変化がBの範囲を超えているもののうち、磨耗速度が
 $1.0 \times 10^{-1} \mu\text{m} / 10 \text{ 万回転未満}$ 、且つRzの変化が $0.20 \mu\text{m}$ 未満
- D : 感光体の中程度、且つ表面形状の変動中程度。
 磨耗速度、或いはRzの変化がCの範囲を超えているもののうち、磨耗速度が
 $3.0 \times 10^{-1} \mu\text{m} / 10 \text{ 万回転未満}$ 、且つRzの変化が $0.25 \mu\text{m}$ 未満
- E : 感光体の磨耗大、又は表面形状の変動微大。
 磨耗速度、或いはRzの変化がDの範囲を超えているもの。
 即ち、磨耗速度が $3.0 \times 10^{-1} \mu\text{m} / 10 \text{ 万回転以上}$ 、又はRzの変化が
 $0.25 \mu\text{m}$ 以上

10

【0180】

・帯電ローラー汚れ

耐久試験前後の帯電ローラーを、耐久試験を行っていない画像形成装置に投入して、文字(いろは)画像、5ドット30スペース(5D30S)、3D20Sのハーフトーン、及び潜像露光をせずに現像バイアスを調整して出力したハーフトーン画像(バイアスHT)で評価した。

- A : 汚れ無し、乃至極僅か
 バイアスHTで帯電ローラー汚れに起因する画像むらが見えない
- B ; 非常に優秀。汚れは実質的に問題無し
 バイアスHTでは画像むらが見えるが、それ以外では見えない。
- C ; 優秀。汚れは実質的に問題無し
 バイアスHT、3D20Sで画像がむら見える。
- D ; 良好。実用上問題無し
 バイアスHT、3D20S、5D30Sで画像むらが見える。
- E ; 従来水準、乃至は実用上画像への影響が出る場合有り。
 文字画像、乃至は格子画像で画像むらが見える。

20

【0181】

評価結果を下表8に示す。

【0182】

30

【表 8】

| | 流れ | | | クリーニングブレード | | | 感光体 | 帯電ローラー | | | 小型化 |
|---------|------|------|--------|------------|---------|-----------|-----------|--------|------|--------|-----|
| | | | | すり抜け | フィルミシング | CLN 損耗 | 感光体 損耗 | 汚れ | | | |
| | 3 %部 | 5 %部 | 1 0 %部 | | | | | 3 %部 | 5 %部 | 1 0 %部 | |
| 実施例 0 1 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例 0 2 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | |
| 実施例 0 3 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 4 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 5 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 6 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 7 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 8 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 0 9 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 1 0 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 1 1 | C | C | C | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 1 2 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 3 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 4 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 5 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 6 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 7 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 8 | C | C | B | B | B | B | C | B | B | C | |
| 実施例 1 9 | C | B | B | B | B | A | C | B | B | B | |
| 実施例 2 0 | C | B | B | B | B | A | C | B | B | B | |
| 実施例 2 1 | C | B | B | B | B | A | C | B | B | B | |
| 実施例 2 2 | C | B | B | B | B | A | C | B | B | B | |
| 実施例 2 3 | C | B | B | B | B | A | C | B | B | B | |
| 実施例 2 4 | B | B | B | B | A | A | D | A | B | B | |
| 実施例 2 5 | B | B | B | B | A | A | D | A | B | B | |
| 実施例 2 6 | B | B | B | B | A | A | C | A | B | B | |
| 実施例 2 7 | B | B | B | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 2 8 | B | B | B | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 2 9 | B | B | B | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 0 | B | B | B | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 1 | B | B | A | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 2 | B | B | A | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 3 | B | B | A | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 4 | B | A | A | B | A | A | B | A | B | B | |
| 実施例 3 5 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 3 6 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 3 7 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 3 8 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 3 9 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 0 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 1 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 2 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 3 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 4 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 5 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 6 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 7 | B | A | A | B | A | A | A | A | B | B | |
| 実施例 4 8 | B | A | A | B | A | A | A | A | A | B | |
| 実施例 4 9 | B | A | A | B | A | A | A | A | A | B | |
| 実施例 5 0 | B | A | A | B | A | A | A | A | A | B | |
| 実施例 5 1 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | B | |
| 実施例 5 2 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | |
| 実施例 5 3 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | |
| 実施例 5 4 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | |
| 実施例 5 5 | C | C | D | B | C | D | D | B | C | D | |
| 実施例 5 6 | D | D | D | B | C | D | D | B | C | D | |

表 8 より、非常に良好な結果が得られたことが分かる。

【 0 1 8 4 】

なお、この他、外添する無機塩基 及び の量を、下表 9 の如く、夫々振って、実施例 1 ～ 2 と同様の評価を行ったところ、同様の結果が得られた。

【 0 1 8 5 】

【表 9】

| 無機塩基 α | | 無機塩基 β | |
|---------------|--------|--------------|--------|
| No. | 外添量 | No. | 外添量 |
| | [質量部] | | [質量部] |
| E 0 3 | 0. 0 3 | E 0 8 | 0. 0 1 |
| E 0 3 | 0. 1 0 | E 0 8 | 0. 0 5 |
| E 0 3 | 0. 5 0 | E 0 8 | 0. 1 0 |
| E 0 3 | 0. 4 0 | E 0 8 | 0. 3 0 |
| E 0 3 | 1. 0 5 | E 0 8 | 0. 2 0 |
| E 0 3 | 2. 5 0 | E 0 8 | 0. 8 0 |
| E 0 3 | 2. 5 0 | E 0 8 | 1. 3 0 |
| E 0 3 | 2. 5 0 | E 0 8 | 1. 0 0 |

10

【 0 1 8 6 】

20

[実施例 3 ～ 1 1]

無機塩基 E 1 2 ～ E 1 7 を、夫々加圧成形して固形化無機塩基とした。評価装置として 8 4 用評価機を使用し、前述の供給用ブラシ 1 0 8 を設けた。該供給用ブラシ 1 0 8 の固形化無機塩基、及び感光体 1 0 1 への進入量と駆動条件を調整して感光体の単位面積当り、 $5.0 \times 10^{-9} \text{ g/mm}^2$ で、該固形化無機塩基を掻き取り、感光体表面に供給する様にした。その他の各条件は表 7 に示す条件で評価を行った。画像流れで良好な結果が得られた。結果を表 8 に示す。

表 8 より、画像流れで良好な結果が得られた。

なお、供給用ブラシの使用条件を変化させて、無機塩基の供給量を振った評価を行った結果、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g/mm}^2$ 以上、 $5 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2$ 以下の供給で同様の結果が得られた。

30

これは、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g/mm}^2$ 未満の供給はブラシ供給が不均一になり、流れ特性に感光体長手方向のムラが生じた為で、供給手法により更に少量でも効果が得られると思われる。一方、 $5 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2$ 超の供給は、供給用ブラシの損耗などが生じる場合があった。

【 0 1 8 7 】

[実施例 1 2]

実施例 3 ～ 1 1 において、無機塩基 として、炭酸カルシウムである E 0 8 を使用した。結果、画像流れ特性が向上し、クリーニングブレード損耗やフィルミングなどのクリーニング特性、帯電ローラー汚れ特性が向上した。炭酸カルシウムの潤滑性が高いことによる効果と考えられる。

40

【 0 1 8 8 】

[実施例 1 3 ～ 1 8]

実施例 1 2 において、キャリアの金属酸化物に由来する部分の面積比、また面積値の異なるキャリア C 2 3 ～ C 2 8 (表 6 - 1 参照)を用いて、キャリアの金属由来面積比を 1.4 乃至 8.0 %、面積比を 0.95 乃至 $1.40 \mu\text{m}^2$ に振って(表 4 参照)、実施例 1 2 と同様の評価を行った。実施例 1 2 と同様に良好な結果が得られた。結果を表 8 に示す。

【 0 1 8 9 】

[実施例 1 9]

50

実施例 12 において、キャリアの $6.672 \mu\text{m}^2$ 以上の金属酸化物に由来する部分が 10.0 面積%であるキャリアに変更して、実施例 12 と同様の評価を行った。結果を表 8 に示す。表 8 より、画像流れ特性が更に向上し、クリーニングブレード損耗やフィルミングなどのクリーニング特性、帯電ローラー汚れ特性が向上した。これは、磁性キャリアのコアの大きな露出部の比率を抑制したことで、摺擦ムラが低減したことによると考えられる。

【0190】

[実施例 20 ~ 23]

実施例 12 において、コート総量、及び、多段で行なうコートの段数を変更することによって、キャリアの $6.672 \mu\text{m}^2$ 以上の金属酸化物に由来する部分の面積比を振って、実施例 19 と同様の評価を行った。実施例 19 と同様に良好な結果が得られた。結果を表 8 に示す。

【0191】

[実施例 24 ~ 26]

更に、磁性キャリアの $2.780 \mu\text{m}^2$ 以下の金属酸化物に由来する部分が 60.0 面積%、62.2 面積%であるキャリアに変更して、実施例 20 ~ 23 と同様の評価を行った。結果を表 8 に示す。表 8 より、画像流れ特性が更に向上したことが分かる。これは、磁性キャリアのコアの大きな露出部の比率を抑制したことで、摺擦ムラが低減したことによると考えられる。なお、感光体の損耗に若干の差異があるのは、感光体の弾性変形率 W_u の差によるものと考えられる。

【0192】

[実施例 27 ~ 30]

実施例 27 ~ 30 において、更に、表 6 - 1 に示すように弾性変形率 W_u が異なる感光体を用いて同様の評価を行った。結果を表 8 に示す。 W_u が 40% 以上 60% 以下のとき、画像流れを良好に維持しながら、感光体の損耗特性が向上した。これは、感光体表面が弾性を有することで、磁性キャリアとの当接部で、該感光体が微小に弾性変形し、無機塩基が介在する状態での該磁性キャリアによる摺擦部位の面積が増え、摺擦効率が向上したためと考えられる。

【0193】

[実施例 31 ~ 34]

実施例 29、30 において、疎水化度の異なる無機塩基 を使用して、同様の評価を行った。結果を表 8 に示す。疎水化度（透過濃度が低下し始めるメタノール濃度）が 40% 以上 60% 以下の無機塩基を使用したとき、画像流れ特性が更に向上した。適宜な親水性を有することで、上述の酸や水分への作用効率が向上したことによるものと考えられる。

【0194】

[実施例 35 ~ 47]

実施例 33、34 において、 V_{dr} 、 V_{sl} を変化させた。また該現像剤担持体の径や本数を調整して、 h を変化させた。さらに、現像剤担持体に内包する磁性体の磁束密度や磁極パターン、現像剤担持体と感光体の距離（現像ギャップ）、及び現像剤担持体表面の現像剤厚さ等を調整して、 m 、 a を変化させた。なお、各記号は下記の各条件を指す。

V_{sl} : 現像剤担持体の周速度 (mm / 秒)

V_{dr} : 感光体 (像担持体) の周速度 (mm / 秒)

h : 現像ニップ (磁気ブラシが感光体に接触する長さ) (mm)

m : 磁気ブラシ断面積 (mm^2)

a : 磁気ブラシ密度 (本 / mm^2)

上記の各条件を表 7 - 2 に示すように変化させて、実施例 33、34 と同様の評価を行った。結果を表 8 に示す。上記の各条件から成る下式の値が、0.7 以上 3 以下である、すなわち上述の式 2 を満たす本実施例において、画像流れ特性と感光体損耗特性が、更に向上した。

$$3 \quad |V_{sl} - V_{dr}| \cdot m \cdot a \cdot h / V_{dr} \geq 0.7 \quad \dots \text{(式 2)}$$

10

20

30

40

50

上記の向上は、磁気ブラシと感光体表面が当接する実効面積を制御することで、無機塩基が介在する状態で効率的に感光多表面の摺擦がなされたためと考えられる。

【0195】

[実施例48～50]

実施例46、47において、磁化強度が $30 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以上 $65 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以下の磁性キャリアを使用して、同様の評価を行った。結果を表8に示す。

表8より、画像流れ特性などは良好に維持しつつ、更に帯電ローラー汚れ特性や画質特性が向上したことが分かる。低磁化な磁性キャリアを使用することで、細かく緻密な磁気ブラシ群を形成し、摺擦効率が維持できる。

緻密な磁気ブラシにより、無機塩基の効率的な摺擦及び掻き取りがなされ、現像ニップ乃至は次期のクリーニング工程で、劣化した、或いは過剰な無機塩基が効率よく掻き取りられ、入れ替えられる。その結果として帯電ローラー汚れ特性が向上したのではないかと考えられる。

【0196】

[実施例51～54]

実施例50において、無機塩基として、E03と、疎水化度が高いE06、E07、E09、E10（順不同）を混合して、各々固形化無機塩基を成形した。

これらの固形化無機塩基を使用し、実施例39と同様に評価を行った。結果を表8に示す。表8より、非常に良好な結果が得られたことが分かる。中でも、無機塩基（疎水化度が高い方の無機塩基）の疎水化度が75%以上である実施例52～54で更に良好な結果が得られた。疎水化度が高い無機塩基との併用により、現像ニップでの摺擦や掻き混ぜなどが効率的になされたためと考えられる。

【0197】

[実施例55～56]

無機塩基として、E20、E21を夫々用いた以外は、実施例3と同様に評価を行った。無機塩基のpHが7.5より小、或いは10を超過する実施例55～56では、画像流れ特性は実施例3よりも低下した。それ以外の項目は、実施例3と同等であった。

【0198】

[比較例01～11]

上記の実施例において、無機塩基を使用せずに、磁性キャリアとしてC14、C15、C16、C17、C18、C19、C20、C21、或いはE12、E18、E19を使用して、実施例と同様な評価を行った。その他の詳細な条件を表6-2及び表7-2に、評価結果を表10に、夫々示す。

【0199】

磁性キャリア、乃至は無機塩基が下記の条件に相当する本比較例においては、画像流れ特性は3%部でEランクであり、従来水準と同程度であった。その他の特性でもDランク以下で従来水準と同程度となっていた。

【0200】

磁性キャリアの金属酸化物に由来する部分を占める面積比率が、0.5面積%未満、乃至は10.0面積%超であるか、又は平均面積値が、 $0.45 \mu\text{m}^2$ 未満、乃至は $1.40 \mu\text{m}^2$ 超である。

【0201】

前記磁気ブラシと前記感光体との接触部において、無機塩基が介在しない乃至は介在する無機塩基の平均粒径が30nm未満、或いは300nm超である。

【0202】

10

20

30

40

【表 10】

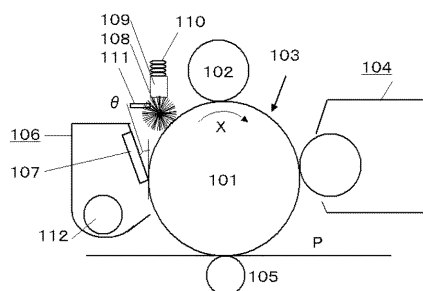
| | 流れ | | | クリーニングブレード | | | 感光体 | 帯電ローラー | | | 小型 化 |
|---------|------|------|--------|------------|------------|-----------|-----------|--------|------|--------|---------|
| | 3 %部 | 5 %部 | 1 0 %部 | すり 抜け | フィル ミング | CLN 損耗 | 感光体 損耗 | 汚れ | | | |
| | | | | | | | | 3 %部 | 5 %部 | 1 0 %部 | |
| 比較例 0 1 | E | E | E | E | E | D | D | E | E | D | |
| 比較例 0 2 | E | E | E | E | E | D | D | D | D | D | |
| 比較例 0 3 | E | E | E | E | E | D | D | D | D | D | |
| 比較例 0 4 | E | E | E | E | E | D | D | D | D | E | |
| 比較例 0 5 | E | E | D | D | D | D | D | D | D | E | |
| 比較例 0 6 | E | E | E | E | E | D | D | D | D | E | |
| 比較例 0 7 | E | E | E | D | D | D | D | D | D | E | |
| 比較例 0 8 | E | E | E | D | D | D | D | D | D | E | |
| 比較例 0 9 | E | E | D | D | D | D | D | D | D | E | |
| 比較例 1 0 | E | E | D | D | D | D | D | D | D | E | |
| 比較例 1 1 | E | D | D | D | D | D | D | D | D | E | |

10

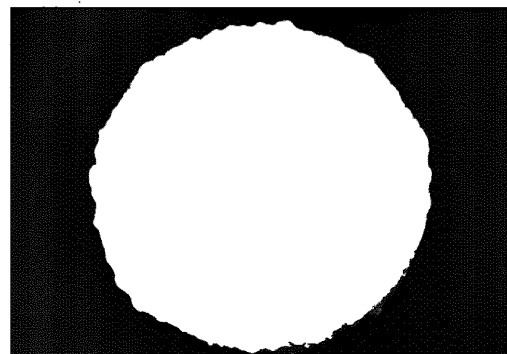
【0203】

本発明の構成によれば、画像流れ特性を向上させ、クリーニングブレードの損耗や、クリーニング不良、及びそれらに由来する画像欠陥が低減できる。また現像剤や感光体の損耗を抑制し、帯電部材の汚染も抑制できるので、長期的に良好な画像が得られる。

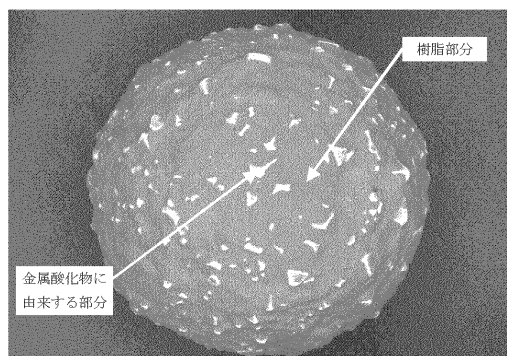
【図 1】



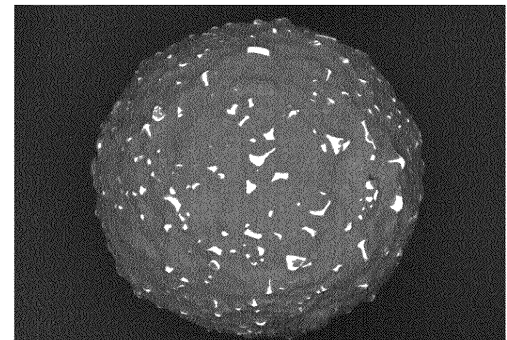
【図 2 - B】



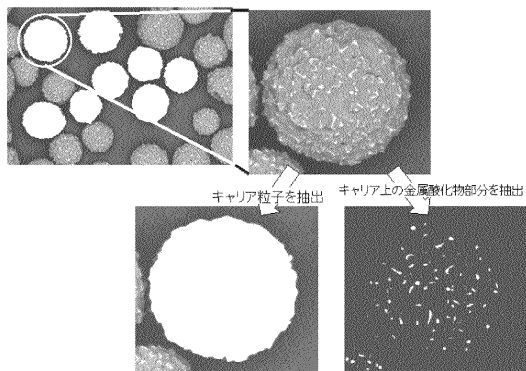
【図 2 - A】



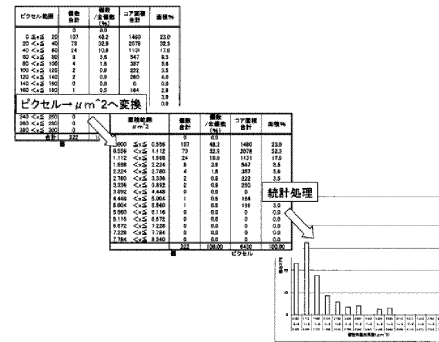
【図 2 - C】



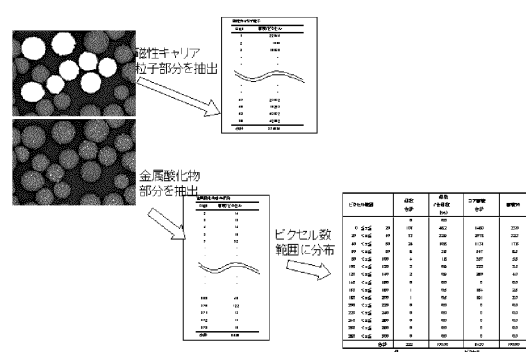
【図 2 - D】



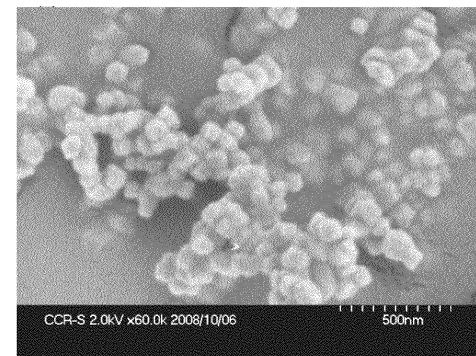
【図 3 - B】



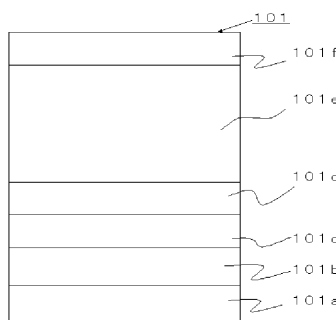
【図 3 - A】



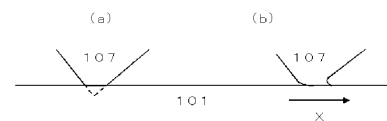
【図 4】



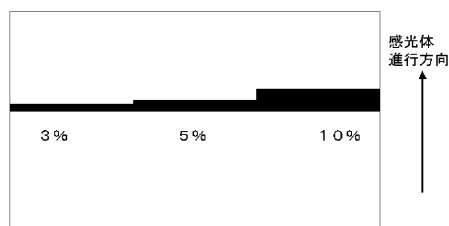
【図 5】



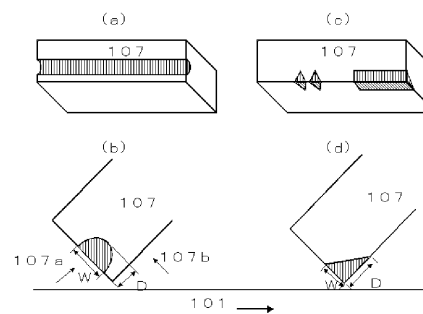
【図 7】



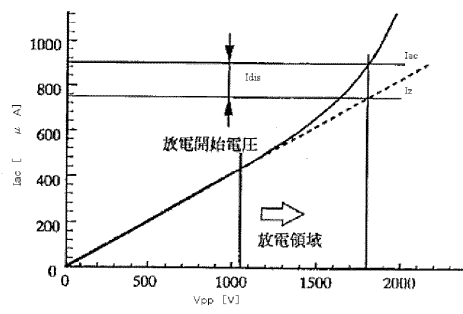
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 21/00 (2006.01) G 0 3 G 5/147
 G 0 3 G 21/00

(74)代理人 100134393
 弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230
 弁理士 田中 尚文

(72)発明者 河田 将也
 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 浜 雅之
 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 三浦 正治
 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 福田 由紀

(56)参考文献 特開平08-076514(JP,A)
 特開平10-198068(JP,A)
 特開2009-300531(JP,A)
 特開2010-078715(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 G 0 3 G 9 / 1 0
 G 0 3 G 9 / 0 8
 G 0 3 G 5 / 0 5
 G 0 3 G 5 / 1 4 7
 G 0 3 G 1 5 / 0 9
 G 0 3 G 2 1 / 0 0