

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-97290

(P2017-97290A)

(43) 公開日 平成29年6月1日(2017.6.1)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/113 (2006.01)	G03G	9/10	361	2H500
G03G 9/10 (2006.01)	G03G	9/10		
G03G 9/09 (2006.01)	G03G	9/08	361	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-231979 (P2015-231979)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成27年11月27日 (2015.11.27)	(74) 代理人	100090527 弁理士 館野 千恵子
		(72) 発明者	岸田 宏之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	増子 健一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	瀧居 真梨子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

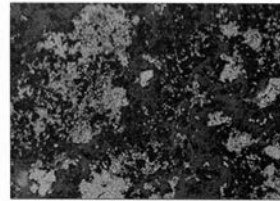
(54) 【発明の名称】 キャリア、二成分現像剤、補給用現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成装置および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 電子写真法や静電記録法における二成分現像剤に好適に使用され得る、高画質かつ高耐久化を可能にするキャリアを提供する。

【解決手段】 コアと前記コアを被覆する被覆層からなるキャリアであり、前記被覆層に少なくともカーボンブラックおよびフィラーを含み、キャリア表面の最大高さRyが4.0 μm~5.0 μmであることを特徴とするキャリア。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアと前記コアを被覆する被覆層からなるキャリアであり、前記被覆層に少なくともカーボンブラックおよびフィラーを含み、キャリア表面の最大高さ R_y が $4.0 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするキャリア。

【請求項 2】

前記カーボンブラックの DBP 吸油量が $400 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリア。

【請求項 3】

前記フィラーの粒径が $400 \text{nm} \sim 800 \text{nm}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のキャリア。

【請求項 4】

前記フィラーが硫酸バリウム、ハイドロタルサイトおよび酸化マグネシウムから選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のキャリア。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のキャリアおよびトナーを有することを特徴とする二成分現像剤。

【請求項 6】

前記トナーは、カラートナーであることを特徴とする請求項 5 に記載の二成分現像剤。

【請求項 7】

キャリアおよびトナーを含む補給用現像剤であって、キャリア 1 質量部に対してトナーを $2 \sim 50$ 質量部含有し、前記キャリアが請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のキャリアであることを特徴とする補給用現像剤。

【請求項 8】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電部材と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を請求項 5 または 6 に記載の二成分現像剤を用いて現像する現像部と、該静電潜像担持体をクリーニングするクリーニング部材を有することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 9】

静電潜像担持体と、該静電潜像担持体を帯電させる帯電手段と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する露光手段と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、請求項 5 または 6 に記載の二成分現像剤を用いて現像してトナー像を形成する現像手段と、該静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写手段と、該記録媒体に転写されたトナー像を定着させる定着手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】

静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、請求項 5 または 6 に記載の二成分現像剤を用いて現像してトナー像を形成する工程と、該静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体に転写する工程と、該記録媒体に転写されたトナー像を定着させる工程とを有す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、キャリア、二成分現像剤、補給用現像剤、プロセスカートリッジ、画像形成装置および画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の静電潜像担持体上に静電潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナーを付着させてトナー像を形成した後、トナ

10

20

30

40

50

ー像を記録媒体に転写し、定着し、出力画像となる。近年、電子写真方式を用いた複写機やプリンタの技術は、モノクロからフルカラーへの展開が急速になりつつあり、フルカラーの市場は拡大する傾向にある。

フルカラー画像形成では、一般に、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーまたはこれに黒色を加えた4色のカラートナーを積層させて全ての色の再現を行う。したがって、色再現性に優れ、鮮明なフルカラー画像を得るためには、定着されたトナー像の表面を平滑にして光散乱を減少させる必要がある。このような理由から、従来のフルカラー複写機等の画像光沢は、10～50%の中～高光沢のものが多かった。

【0003】

一般に、乾式のトナー像を記録媒体に定着させる方法としては、平滑な表面を持ったローラやベルトを加熱し、トナーと圧着する接触加熱定着方法が多用されている。このような方法は、熱効率が高く、高速定着が可能であり、カラートナー像に光沢や透明性を与えることが可能である反面、加熱定着部材の表面と溶融状態のトナーとを加圧下で接触させた後、剥離するために、トナー像の一部が定着ローラ表面に付着して別の画像上に転移する、いわゆるオフセット現象が生じる。

このようなオフセット現象を防止することを目的として、離型性に優れたシリコーンゴムやフッ素樹脂で定着ローラの表面を形成し、さらにその定着ローラ表面にシリコーンオイル等のトナー固着防止用オイルを塗布する方法が一般に採用されている。しかしながら、このような方法は、トナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オイルを供給するための装置が必要であり、定着装置が大型化するという問題がある。

【0004】

このため、モノクロ画像形成では、溶融したトナーが内部破断しないように、溶融時の粘弾性が大きく、離型剤を含有するトナーを用いることにより、定着ローラにオイルを塗布しないオイルレスシステム、或いはオイルの塗布量を微量とするシステムが採用される傾向にある。

【0005】

一方、フルカラー画像形成においても、モノクロ画像形成と同様に、定着装置の小型化、構成の簡素化の目的で、オイルレスシステムが採用される傾向がある。しかしながら、フルカラー画像形成では、定着されたトナー像の表面を平滑にするために、溶融時のトナーの粘弾性を低下させる必要があるため、光沢のないモノクロ画像形成の場合よりもオフセットが発生しやすく、オイルレスシステムの採用が困難になる。また、離型剤を含有するトナーを用いると、トナーの付着性が高まり、記録媒体への転写性が低下する。さらに、トナーのフィルミングが発生して、帯電性が低下することにより、耐久性が低下するという問題がある。

【0006】

一方、キャリアとしては、トナーのフィルミングの防止、均一な表面の形成、表面の酸化の防止、感湿性の低下の防止、現像剤の寿命の延長、感光体の表面への付着の防止、感光体のキズ付きあるいは摩耗からの保護、帯電極性の制御、帯電量の調節等の目的で、キャリア芯材表面に、表面エネルギーの低い樹脂、例えばフッ素樹脂、シリコーン樹脂などをコートすることによりキャリアの長寿命化が図られてきた。

【0007】

低表面エネルギーの樹脂を被覆したキャリアの例としては、特許文献1の特開昭55-127569号公報記載の常温硬化型シリコーン樹脂と正帯電性窒素樹脂で被覆したキャリア、特許文献2の特開昭55-157751号公報記載の変性シリコーン樹脂を少なくとも1種含有した被覆材をコートしたキャリア、特許文献3の特開昭56-140358号公報記載の常温硬化型シリコーン樹脂およびスチレン・アクリル樹脂を含有した樹脂被覆層を有するキャリア、特許文献4の特開昭57-96355号公報記載の核粒子表面を2層以上のシリコーン樹脂でコートし、層間に接着性がないようにしたキャリア、特許文献5の特開昭57-96356号公報記載のイソシアネートで架橋したポリビニルアセタール樹脂により表面を被覆したキャリア、特許文献6の特開昭58-207054号公報

10

20

30

40

50

記載の炭化ケイ素を含有するシリコーン樹脂で表面を被覆したキャリア、特許文献7の特開昭61-110161号公報記載の20dyn/cm以下の臨界面張力を示す材料で被覆した正帯電性キャリア、特許文献8の特開昭62-273576号公報記載のフッ素アルキルアクリレートを含有する被覆材でコートしたキャリアと、含クロムアゾ染料を含むトナーからなる現像剤、特許文献9の特開平7-140723号公報記載の導電性材料が芯材表面に存在し、樹脂被覆層中には導電性材料が存在しないキャリア、特許文献10の特開平8-179570号公報記載の樹脂被覆層の厚み方向にカーボンブラックの濃度勾配を有するキャリア、特許文献11の特開平8-286429号公報記載の芯粒子表面に導電性カーボンを含有した内部樹脂層を設け、更にその上に白色系導電剤を含有した表面樹脂層を設けてなるキャリアのようなものがあげられる。

10

【0008】

しかしながら、近年のさらなる画像形成装置の小型化、長寿命化による環境廃棄負荷の低減、画質の経時安定性ならびに一枚あたりの印刷コストダウンを求められるようになり、一層高耐久化したキャリアが必要とされている。なぜならば、小型の画像形成装置は現像装置に投入する現像剤量が減るため、キャリアが受けるストレスは増えるためである。

【0009】

高耐久化に関しては、特許文献12の特許4307352号公報、特許文献13の特開2006-79022号公報、特許文献14の特開2008-262155号公報、特許文献15の特開2009-186769号公報、特許文献16の特開2009-251483号公報に記載のように、キャリアコート材中に金属微粒子に導電性材料を塗膜した導電性微粒子を用いることで解決されているが、まだまだ改善の余地があるのが現状である。

20

【0010】

画質の経時安定性に関しては、キャリアの物性が長期にわたって維持されることが必須である。特に、キャリアの主要物性である抵抗値が維持されることが望ましい。キャリアの抵抗値制御は従来からカーボンブラックが、少量の添加で抵抗値を調整できる、かつ安価であるため好まれて使われてきた。しかしながら、カーボンブラックはトナーに移行すると、出力画像が黒みを帯びてしまうため、フルカラー画像形成については使用方法に工夫がいる。例えば、特許文献17の特開2005-148179号公報では、芯材の表面に、導電性カーボンが分散されたシリコーン樹脂を被覆してできたキャリアをイエロートナーと共に混合・攪拌した後、イエロートナーを吸引・除去してシリコーン樹脂被覆層表面に付着する導電性カーボンを除去する方法が提案されている。しかし、この方法では樹脂膜の耐久性に課題があり、改善の余地がある。

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

本発明は、電子写真法や静電記録法における二成分現像剤に好適に使用され得る、高画質かつ高耐久化を可能にするキャリアを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

上記課題を解決するため、本発明のキャリアは、コアと前記コアを被覆する被覆層からなるキャリアであり、前記被覆層に少なくともカーボンブラックおよびフィラーを含み、キャリア表面の最大高さRyが4.0~5.0μmであることを特徴とする。

40

【発明の効果】**【0013】**

本発明によれば、電子写真法や静電記録法における二成分現像剤に好適に使用され得る、高画質かつ高耐久化を可能にするキャリアが提供される。

【図面の簡単な説明】**【0014】**

【図1】本発明における体積固有抵抗を測定するためのセルを説明する図である。

50

【図2】本発明のプロセカートリッジの一例を示す図である。

【図3】本発明における表面平滑化前のキャリアの一例における表面を示す図である。

【図4】本発明における表面平滑化後のキャリアの一例における表面を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明のキャリアについて詳細に説明する。

本発明のキャリアはコアとコアを被覆する被覆層からなり、被覆層に少なくともカーボンブラックとフィラーを含み、キャリア表面の最大高さ R_y が $4.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする。本発明の主な特徴の一つとしては、カーボンブラックとフィラーを組み合わせ、被覆層の強度を上げつつ、被覆層表面の最大高さを規定することでカーボンブラックの、トナーへの移行を抑えていることである。

10

【0016】

本発明者は検討の中で、カーボンブラック単体、フィラー単体よりもカーボンブラックとフィラーを組み合わせたほうが被覆層の強度が上がることを見出した。詳しい理由はわかっていないが、フィラーとカーボンブラックの末端が相互作用し、二次元的なネットワークが形成されていると推察している。

【0017】

さらに、カーボンブラックはDBP吸油量が $400\text{ml} / 100\text{g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $500\text{ml} / 100\text{g}$ 以上である。DBP吸油量はカーボンブラックの構造の分岐度を表す指標であり、値が大きいほど枝分かれ構造になる。DBP吸油量が $400\text{ml} / 100\text{g}$ 未満であると、被覆層の強度が十分ではなく、経時で膜削れが発生し、抵抗低下によるベタキャリア付着が発生してしまうことがある。なお本発明におけるDBP吸油量は、JIS K 6217にしたがい測定された値である。

20

【0018】

本発明において、フィラーの粒径は $400\text{nm} \sim 800\text{nm}$ であることが望ましく、より好ましくは $500\text{nm} \sim 700\text{nm}$ である。フィラーが一定の大きさを有することで、キャリアが接触するときにフィラー同士での接触頻度が高まり、被覆層の削れが抑制される。フィラーの粒径が 400nm 未満であると、フィラーは被覆層中に埋もれてしまうため、キャリア表面に、凸となる粒子が減少するため、キャリア同士が接触したときに被覆層のこすれが起こりやすくなり、結果として、抵抗低下が生じベタキャリア付着が発生してしまう恐れがある。一方、フィラーの粒径が 800nm を超えると、表面の凹凸が大きいため被覆層の摩耗が進み、結果として経時で抵抗低下に起因するベタキャリア付着が発生してしまう恐れがある。また、フィラーの粒径が 800nm を超えると、フィラー同士が引っかかり、被覆層からの離脱が起こり、膜がもろくなる恐れがある。

30

ここで、フィラーの粒径は、例えば、ナノトラックUPA-EX150（日機装社製）にて測定することができる。

【0019】

本発明において、キャリア表面の最大高さ R_y は $4.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ であることが必須である。最大高さ R_y は基準長さにおける、平均線から最も高い山頂の高さと最も低い谷の深さを足した値であり、キャリア表面の凹凸度を示す指標である。なお、最大高さ R_y は、JIS-B0601（1994年）にしたがい測定することができる。カーボンブラックを含む被覆層を塗膜、焼成したキャリアは図3に示すように、キャリア表面にカーボンブラックの塊ができてしまう。このような塊が残った状態で画像形成装置にキャリアを入れると、画像形成装置内でのキャリア同士の接触により、カーボンブラックの塊がキャリア表面から離脱する。すると、離脱したカーボンブラックがトナーと接触し、移行してしまう。このようなトナーは印刷時に黒みを帯びた画像となる原因となり、避けなければならない。

40

【0020】

本発明者はトナーの汚れを防ぐために塗膜、焼成後のキャリア表面に機械的衝撃を与えて図4のようにカーボンブラックの塊をあらかじめ除去することを見出し、検討の結果、

50

キャリア表面の最大高さ R_y が $4.0 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ であれば、トナーの汚れが生じないことがわかった。

R_y が $4.0 \mu\text{m}$ 未満であると、カーボンブラックの除去は十分できているが、被覆層へのハザードも大きくなってしまふ。故に、被覆層がもろくなってしまい、経時で抵抗低下が起こり、ベタキャリア付着が発生してしまふ。 R_y が $5.0 \mu\text{m}$ を超えるとカーボンブラックの除去が不十分であり、トナーの汚れが生じてしまふ。

【0021】

被覆層における表層のカーボンブラックを除去する方法としてはキャリア単体で行う方法と、少量のトナーを混ぜて行う方法があるが、後者の方がカーボンブラックの除去の効率がよい。

また、機械的衝撃を与える方法としてはターブラミキサー、万能攪拌機、レーディゲミキサー、ヘンシェルミキサー、現像器、ロックンミル等があるが、中でもロックンミルが好ましい。

【0022】

キャリアは、体積平均粒径が $32 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。キャリアの体積平均粒径が $32 \mu\text{m}$ 未満であると、キャリア付着が発生することがあり、 $40 \mu\text{m}$ を超えると、画像細部の再現性が低下し、精細な画像を形成できなくなることがある。

なお、体積平均粒径は、例えば、マイクロトラック粒度分布計モデル HRA9320-X100 (日機装社製) を用いて測定することができる。

【0023】

本発明のキャリアは、体積固有抵抗が $8 \sim 14 (\text{Log} \cdot \text{cm})$ であることが好ましい。体積固有抵抗が $8 (\text{Log} \cdot \text{cm})$ 未満であると、非画像部でキャリア付着が発生することがあり、 $14 (\text{Log} \cdot \text{cm})$ を超えると、エッジ効果が許容できないレベルになることがある。

なお、体積固有抵抗は、図1に示すセルを用いて測定することができる。具体的には、まず、表面積 $2.5 \text{cm} \times 4 \text{cm}$ の電極 (1a) および電極 (1b) を、 0.2cm の距離を隔てて収容したフッ素樹脂製容器 (2) からなるセルに、キャリア (3) を充填し、落下高さ 1cm 、タッピングスピード 30 回/分で、 10 回のタッピングを行う。次に、電極 (1a) および (1b) の間に 1000V の直流電圧を印加して 30 秒後の抵抗値 r [] を、ハイレジスタンスメーター 4329A (横河ヒューレットパカード社製) を用いて測定し、下記式2から、体積固有抵抗 [$\cdot \text{cm}$] を算出することができる。

【0024】

【数1】

$$r \times (2.5 \times 4) / 0.2 \quad \text{式2}$$

【0025】

キャリアにおける被覆層に含まれる被覆樹脂としてはシリコン樹脂、アクリル樹脂、またはこれらを併用して使用することができる。併用の理由は以下の通りである。すなわち、アクリル樹脂は接着性が強く脆性が低いので耐摩耗性に非常に優れた性質を持つが、その反面、表面エネルギーが高いため、スペントし易いトナーとの組み合わせでは、トナー成分スペントが蓄積することによる帯電量低下など不具合が生じる場合がある。その場合、表面エネルギーが低いためトナー成分のスペントがし難く、膜削れが生じるためのスペント成分の蓄積が進み難い効果が得られるシリコン樹脂を併用することで、この問題を解消することができる。しかし、シリコン樹脂は接着性が弱く脆性が高いので、耐摩耗性が悪いという弱点も有するため、この2種の樹脂の性質をバランスよく得ることが好ましく、これによりスペントがし難く耐摩耗性も有する被覆層を得ることが可能となる。

【0026】

本明細書でいうシリコン樹脂とは、一般的に知られているシリコン樹脂全てを指し、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコンや、アルキド、ポリエステル、エポ

10

20

30

40

50

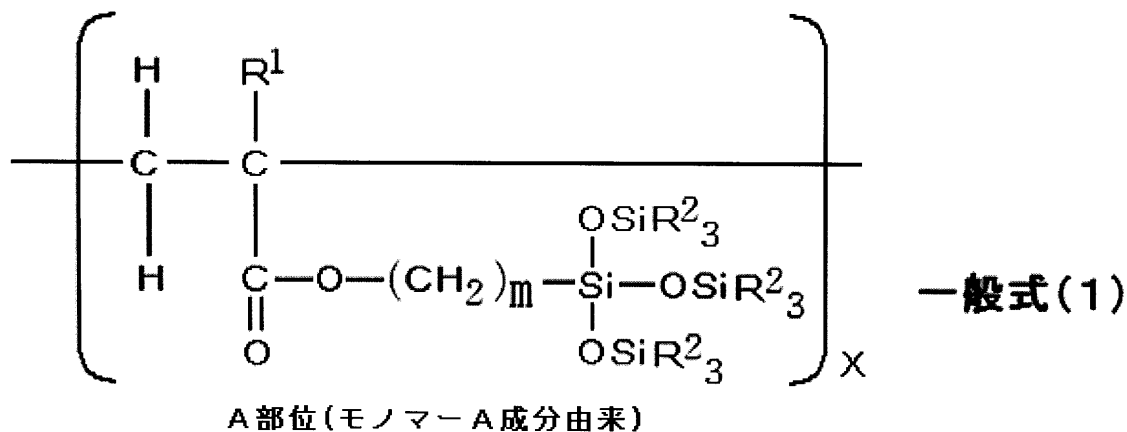
キシ、アクリル、ウレタンなどで変性したシリコン樹脂などが挙げられるが、これに限るものではない。例えば、市販品としてストレートシリコン樹脂としては、信越化学製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410等が挙げられる。この場合、シリコン樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。さらに、変性シリコン樹脂としては、信越化学製のKR206（アルキド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキド変性）などが挙げられる。

【0027】

また、被覆樹脂として以下に示すようなモノマーA、B、Cからなるアクリル共重合体を用いてもよい。該アクリル共重合体は、被膜が極めて強靱で削れ難く、高耐久化がはかることができ、被覆層を薄くしても、使用により芯材が露出し難いものである。

【0028】

【化1】

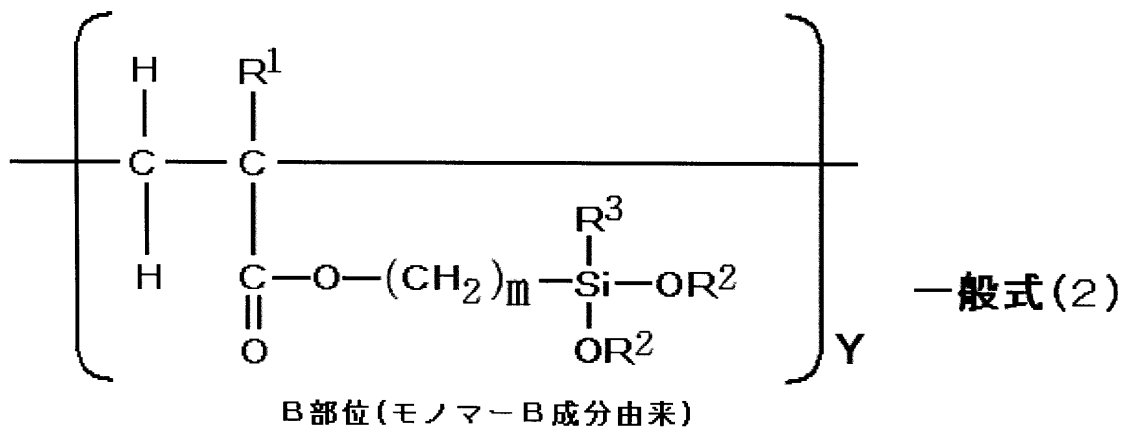


【0029】

一般式(1)中、 R^1 は水素原子、又はメチル基を示し、 R^2 は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、 $m=1\sim 8$ が好ましく、 $X=10\sim 40$ が好ましい。

【0030】

【化2】

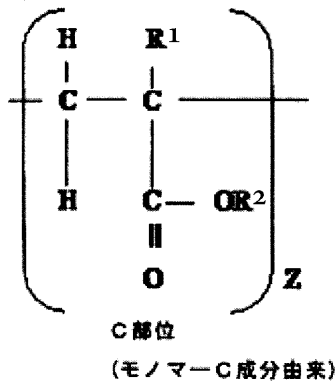


【0031】

一般式(2)中、 R^1 は水素原子、又はメチル基を示し、 R^2 は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1~8のアルキル基、又は炭素数1~4のアルコキシ基を示し、 $m=1\sim 8$ が好ましく、 $Y=10\sim 40$ が好ましい。

【0032】

【化3】



一般式(3)

10

【0033】

一般式(3)中、R¹は水素原子、又はメチル基を示し、R²は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、Z=30~80が好ましい。

【0034】

縮重合触媒としては、チタン系触媒、スズ系触媒、ジルコニウム系触媒、アルミニウム系触媒が揚げられるが、本発明では、これら各種触媒のうち、優れた結果を齎らすチタン系触媒の中でも、特にチタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)が触媒として最も好ましい。これは、シラノール基の縮合反応を促進する効果が大きく、且つ触媒が失活しにくいためであると考えられる。

20

【0035】

本明細書でいうアクリル樹脂とは、アクリル成分を有する樹脂全てを指し、特に限定するものではない。また、アクリル樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分を少なくとも1つ以上同時に用いることも可能である。ここでいう架橋反応する他成分とは、例えばアミノ樹脂、酸性触媒などが挙げられるが、これに限るものではない。ここでいうアミノ樹脂とはグアナミン、メラミン樹脂等を指すが、これらに限るものではない。また、ここでいう酸性触媒とは、触媒作用を持つもの全てを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール/イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限るものではない。

30

【0036】

また、被覆層は、アクリル樹脂とアミノ樹脂の架橋物を含有することがさらに好ましい。

これにより、適度な弾性を維持したまま、被覆層同士の融着を抑制することができる。

【0037】

本発明で使用されるフィラーは、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。その中でも硫酸バリウム、ハイドロタルサイト、酸化マグネシウムが好適である。

40

【0038】

前記フィラーをキャリアの被覆層中に分散させる理由として、キャリア表面へ加わる外力から被覆層を保護する効果が挙げられる。そして、この外力により粒子が容易に砕けたり摩耗したりすると、被覆層の保護効果は初期的には得られるが、長期間に亘って維持することができず、安定した品質を得ることができず好ましくない。ここで挙げたフィラーは、強靱な性質を有しているためこの外力に対し強く、割れ摩耗が生じず、長期にわたり被覆層の保護効果を維持することができる。

前記被覆層中におけるフィラーの存在場所はアクリル樹脂に存在させることが好ましい。その理由は、アクリル樹脂の強い接着性により、フィラーを長期にわたり保持することが可能であるためであるが、必ずしもアクリル樹脂中に存在させる必要はない。

50

【0039】

前記フィラーの含有量は、被覆層に含まれる被覆樹脂100質量部に対して、0.1質量部～1,000質量部が好ましく、70質量部～700質量部がより好ましい。

【0040】

アミノ樹脂としては、特に限定されないが、キャリアの帯電付与能力を向上させることができるため、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。また、適度にキャリアの帯電付与能力を制御する必要がある場合には、メラミン樹脂および/またはベンゾグアナミン樹脂と、他のアミノ樹脂を併用してもよい。

アミノ樹脂と架橋し得るアクリル樹脂としては、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を有するものが好ましく、ヒドロキシル基を有するものがさらに好ましい。これにより、芯材やフィラーとの密着性をさらに向上させることができ、フィラーの分散安定性も向上させることができる。このとき、アクリル樹脂は、水酸基価が10mg KOH/g以上であることが好ましく、20mg KOH/g以上がさらに好ましい。

10

【0041】

本発明において、被覆層は、シランカップリング剤を含有することが好ましい。

これにより、フィラーを安定に分散させることができる。

シランカップリング剤としては、特に限定されないが、r-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、r-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、r-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-r-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、r-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、r-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、r-クロルプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、r-アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、r-クロルプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロルシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、1,3-ジビニルテトラメチルジシラザン、メタクリルオキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

20

30

【0042】

シランカップリング剤の市販品としては、AY43-059、SR6020、SZ6023、SH6026、SZ6032、SZ6050、AY43-310M、SZ6030、SH6040、AY43-026、AY43-031、sh6062、Z-6911、sz6300、sz6075、sz6079、sz6083、sz6070、sz6072、Z-6721、AY43-004、Z-6187、AY43-021、AY43-043、AY43-040、AY43-047、Z-6265、AY43-204M、AY43-048、Z-6403、AY43-206M、AY43-206E、Z6341、AY43-210MC、AY43-083、AY43-101、AY43-013、AY43-158E、Z-6920、Z-6940(東レ・シリコーン社製)等が挙げられる。

40

【0043】

シランカップリング剤の添加量は、シリコーン樹脂を使用する場合は該樹脂に対して、0.1～10質量%であることが好ましい。シランカップリング剤の添加量が0.1質量%未満であると、芯材とフィラーとシリコーン樹脂の接着性が低下して、長期間の使用中に被覆層が脱落することがあり、10質量%を超えると、長期間の使用中にトナーのフィルミングが発生することがある。

【0044】

本発明において、被覆層の厚さは、例えば0.1μm～1.0μmであり、好ましくは0.2μm～0.8μmである。

50

また、被覆層中に含まれるフィラーの含有量は、被覆層全体に対し、例えば10～40質量%であり、好ましくは20～30質量%である。

また、被覆層中に含まれるカーボンブラックの含有量は、被覆層全体に対し、例えば0.1～1.0質量%であり、好ましくは0.2～0.8質量%である。

【0045】

本発明において、芯材としては、磁性体であれば、特に限定されないが、鉄、コバルト等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；各種合金や化合物；これらの磁性体を樹脂中に分散させた樹脂粒子等が挙げられる。中でも、環境面への配慮から、Mn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Mn-Mg-Srフェライト等が好ましい。

【0046】

本発明の二成分現像剤は、本発明のキャリアおよびトナーを有する。

トナーは、結着樹脂と着色剤を含有するが、モノクロトナーおよびカラートナーのいずれであってもよい。また、定着ローラにトナー固着防止用オイルを塗布しないオイルレスシステムに適用するために、トナー粒子は、離型剤を含有してもよい。このようなトナーは、一般に、フィルミングが発生しやすいが、本発明のキャリアは、フィルミングを抑制することができるため、本発明の二成分現像剤は、長期に亘り、良好な品質を維持することができる。

さらに、カラートナー、特に、イエロートナーは、一般に、キャリアの被覆層の削れによる色汚れが発生するという問題があるが、本発明の二成分現像剤は、色汚れの発生を抑制することができる。

【0047】

トナーは、粉碎法、重合法等の公知の方法を用いて製造することができる。例えば、粉碎法を用いてトナーを製造する場合、まず、トナー材料を混練することにより得られる溶融混練物を冷却した後、粉碎し、分級して、母体粒子を作製する。次に、転写性、耐久性をさらに向上させるために、母体粒子に外添剤を添加し、トナーを作製する。

このとき、トナー材料を混練する装置としては、特に限定されないが、バッチ式の2本ロール；パンバリーミキサー；KTK型2軸押し出し機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押し出し機（東芝機械社製）、2軸押し出し機（KCK社製）、PCM型2軸押し出し機（池貝鉄工社製）、KEX型2軸押し出し機（栗本鉄工所社製）等の連続式の2軸押し出し機；コニーダ（ブッス社製）等の連続式の1軸混練機等が挙げられる。

また、冷却した溶融混練物を粉碎する際には、ハンマーミル、ロートブレックス等を用いて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機、機械式の微粉碎機等を用いて微粉碎することができる。なお、平均粒径が3～15 μ mとなるように粉碎することが好ましい。

さらに、粉碎された溶融混練物を分級する際には、風力式分級機等を用いることができる。なお、母体粒子の平均粒径が5～20 μ mとなるように分級することが好ましい。

また、母体粒子に外添剤を添加する際には、ミキサー類を用いて混合攪拌することにより、外添剤が解砕されながら母体粒子の表面に付着する。

【0048】

結着樹脂としては、特に限定されないが、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の単独重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-p-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ塩化ビニル、ポ

10

20

30

40

50

リ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0049】

圧力定着用の結着樹脂としては、特に限定されないが、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン；エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂等のオレフィン共重合体；エポキシ樹脂、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

10

【0050】

着色剤（顔料または染料）としては、特に限定されないが、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ等の黄色顔料；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、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK等の橙色顔料；ベンガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B等の赤色顔料；ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等の紫色顔料；コバルトブルー、アルカリブルー、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等の青色顔料；クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ等の緑色顔料；カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物等の黒色顔料等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

20

30

【0051】

離型剤としては、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス、カルナウバワックス、エステルワックス等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0052】

また、トナーは、帯電制御剤をさらに含有してもよい。帯電制御剤としては、特に限定されないが、ニグロシン；炭素数が2～16のアルキル基を有するアジン系染料（特公昭42-1627号公報参照）；C.I. Basic Yellow 2（C.I. 41000）、C.I. Basic Yellow 3、C.I. Basic Red 1（C.I. 45160）、C.I. Basic Red 9（C.I. 42500）、C.I. Basic Violet 1（C.I. 42535）、C.I. Basic Violet 3（C.I. 42555）、C.I. Basic Violet 10（C.I. 45170）、C.I. Basic Violet 14（C.I. 42510）、C.I. Basic Blue 1（C.I. 42025）、C.I. Basic Blue 3（C.I. 51005）、C.I. Basic Blue 5（C.I. 42140）、C.I. Basic Blue 7（C.I. 42595）、C.I. Basic Blue 9（C.I. 52015）、C.I. Basic Blue 24（C.I. 52030）、C.I. Basic Blue 25（C.I. 52025）、C.I. Ba

40

50

s i c B l u e 2 6 (C . I . 4 4 0 4 5)、C . I . B a s i c G r e e n 1 (C . I . 4 2 0 4 0)、C . I . B a s i c G r e e n 4 (C . I . 4 2 0 0 0)等の塩基性染料；これらの塩基性染料のレーキ顔料；C . I . S o l v e n t B l a c k 8 (C . I . 2 6 1 5 0)、ベンゾイルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルクロライド等の4級アンモニウム塩；ジブチル、ジオクチル等のジアルキルスズ化合物；ジアルキルスズポレート化合物；グアニジン誘導体；アミノ基を有するビニル系ポリマー、アミノ基を有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂；特公昭41-20153号公報、特公昭43-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報に記載されているモノアゾ染料の金属錯塩；特公昭55-42752号公報、特公昭59-7385号公報に記載されているサルチル酸；ジアルキルサルチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のZn、Al、Co、Cr、Fe等の金属錯体；スルホン化した銅フタロシアニン顔料；有機ホウ素塩類；含フッ素4級アンモニウム塩；カリックスアレン系化合物等が挙げられるが、二種以上併用してもよい。なお、ブラック以外のカラートナーにおいては、白色のサルチル酸誘導体の金属塩等が好ましい。

10

20

30

40

50

【0053】

外添剤としては、特に限定されないが、シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素等の無機粒子；ソープフリー乳化重合法により得られる平均粒径が0.05~1μmのポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子等の樹脂粒子が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、表面が疎水化処理されているシリカ、酸化チタン等の金属酸化物粒子が好ましい。さらに、疎水化処理されているシリカおよび疎水化処理されている酸化チタンを併用し、疎水化処理されているシリカよりも疎水化処理されている酸化チタンの添加量を多くすることにより、湿度に対する帯電安定性に優れるトナーが得られる。

【0054】

本発明のキャリアを、キャリアとトナーから成る補給用現像剤とし、現像装置内の余剰の現像剤を排出しながら画像形成を行う画像形成装置に適用することで、極めて長期に渡って安定した画像品質が得られる。つまり、現像装置内の劣化したキャリアと、補給用現像剤中の劣化していないキャリアを入れ替え、長期間に渡って帯電量を安定に保ち、安定した画像が得られる。本方式は、特に高画像面積印字時に有効である。高画像面積印字時は、キャリアへのトナーセントによるキャリア帯電劣化が主なキャリア劣化であるが、本方式を用いることで、高画像面積時には、キャリア補給量も多くなるため、劣化したキャリアが入れ替わる頻度があがる。これにより、極めて長期間に渡って安定した画像を得られる。

【0055】

補給用現像剤の混合比率は、キャリア1質量部に対してトナーを2~50質量部の配合割合とすることが好ましい。トナーが2質量部未満の場合には、補給キャリア量が多すぎ、キャリア供給過多となり現像装置中のキャリア濃度が高くなりすぎるため、現像剤の帯電量が増加しやすい。また、現像剤帯電量が増えることにより、現像能力が下がり画像濃度が低下してしまう。また50質量部を超えると、補給用現像剤中のキャリア割合が少なくなるため、画像形成装置中のキャリアの入れ替わりが少なくなり、キャリア劣化に対する効果が期待できなくなる。

【0056】

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体を帯電させる帯電手段と、該静電潜像担持体上に静電潜像を形成する露光手段と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、本発明の二成分現像剤を用いて現像してトナー像を形成する現像手段と、該静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写手段と、該記録媒体に転写されたトナー像を定着させる定着手段とを有する。

また本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、本発明の二成分現像剤を用いて現像してトナー像を形成する工程と、静電潜像担持体上に形成されたトナー像を記録媒体に転写する工程と、

記録媒体に転写されたトナー像を定着させる工程とを有する。

また本発明のプロセカートリッジは、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電部材と、該静電潜像担持体上に形成された静電潜像を本発明の二成分現像剤を用いて現像する現像部と、該静電潜像担持体をクリーニングするクリーニング部材を有する。

【0057】

図2に、本発明のプロセカートリッジの一例を示す。プロセカートリッジ(10)は、静電潜像担持体としての感光体(11)、感光体(11)を帯電する帯電装置(12)、感光体(11)上に形成された静電潜像を本発明の二成分現像剤を用いて現像してトナー像を形成する現像装置(13)および感光体(11)上に形成されたトナー像を記録媒体に転写した後、感光体(11)上に残留したトナーを除去するクリーニング装置(14)が一体に支持されており、プロセカートリッジ(10)は、複写機、プリンタ等の画像形成装置の本体に対して着脱可能である。

10

【0058】

以下、プロセカートリッジ(10)を搭載した画像形成装置を用いて画像を形成する方法について説明する。まず、感光体(11)が所定の周速度で回転駆動され、帯電装置(12)により、感光体(11)の周面が正または負の所定電位に均一に帯電される。次に、スリット露光方式の露光装置、レーザービームで走査露光する露光装置等の露光装置(不図示)から感光体(11)の周面に露光光が照射され、静電潜像が順次形成される。さらに、感光体(11)の周面に形成された静電潜像は、現像装置(13)により、本発明の二成分現像剤を用いて現像され、トナー像が形成される。次に、感光体(11)の周面に形成されたトナー像は、感光体(11)の回転と同期されて、給紙部(不図示)から感光体(11)と転写装置(不図示)の間に給紙された転写紙に、順次転写される。さらに、トナー像が転写された転写紙は、感光体(11)の周面から分離されて定着装置(不図示)に導入されて定着された後、複写物(コピー)として、画像形成装置の外部へプリントアウトされる。一方、トナー像が転写された後の感光体(11)の表面は、クリーニング装置(14)により、残留したトナーが除去されて清浄化された後、除電装置(不図示)により除電され、繰り返し画像形成に使用される。

20

【実施例】

【0059】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、「部」は、質量部を表わす。

30

【0060】

(芯材製造方法)

$MnCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、および Fe_2O_3 粉を秤量し混合して混合粉を得た。この混合粉を、加熱炉により900、3時間、大気雰囲気下で仮焼し、得られた仮焼物を冷却後、粉碎して、ほぼ粒径1 μm 径の粉体とした。この粉体を1wt%の分散剤を水と共に加えてスラリーとし、このスラリーをスプレードライヤに供給して造粒し、平均粒径約40 μm の造粒物を得た。この造粒物を焼成炉に装填し、窒素雰囲気下で、1250、5時間焼成した。得られた焼成物を解砕機で解砕した後、篩い分けにより粒度調整を行い、

40

体積平均粒径が約35 μm の球形フェライト粒子C1を得た。
体積平均粒径は、マイクロトラック粒度分布計モデルHRA9320-X100(日機装社製)を用いて水中にて、物質屈折率2.42、溶媒屈折率1.33、濃度を約0.06に設定して測定した。

【0061】

(キャリア製造実施例1)

・シリコン樹脂溶液

[固形分20質量%(SR2410:東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

50

・チタン触媒

50

[固形分 60 質量% (TC - 750 : マツモトファインケミカル社製)] 20 質量部
・アミノシラン

[固形分 100 質量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)]
3.2 質量部

・硫酸バリウム (粒子径 600 nm の沈降性硫酸バリウム 110 : 堺化学工業社製) 1
30 質量部

・カーボンブラック (DBP 吸油量 360 ml / 100 g の EC300J : ライオン社製)
2 質量部

・トルエン 1000 質量部

をホモキサナーで 10 分間分散し、被覆層形成溶液を得た。芯材として C1 : 5000 質
量部を用い、上記被覆層形成溶液を芯材表面にスピラコーター (岡田精工社製) によりコ
ーター内温度 55 で塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 200 で 1 時
間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 63 μm の篩を用いて解砕した
。キャリアと、トナー質量 2% になるようにトナーとともにバイアル瓶に入れ、ロックン
グミル (セイワ技研社製) にて 60 Hz で 6 時間攪拌し、トナーを除去して Ry 4 μm 、
体積平均粒径 36 μm 、体積固有抵抗 12 Log cm のキャリア 1 を得た。

10

【 0062 】

Ry は共焦点顕微鏡 OPTELICS C130 (レーザーテック社製) を用いて、接
眼レンズ 50 倍、解像度 0.44 μm 、Imaging Mode:Max Peak にしてキャリアの表面観
察を行い、3 次元像を得た。得られたキャリア像に対して、12 μm 四方の範囲で Ry の
値を解析した。解析数は 50 個とし、50 個の平均値を採用した。

20

体積平均粒径は、マイクロトラック粒度分布計モデル HRA9320 - X100 (日機装
社製) を用いて水中にて、物質屈折率 2.42、溶媒屈折率 1.33、濃度を約 0.06
に設定して測定した。

体積固有抵抗は、図 1 に示すセルを用いて、表面積 2.5 cm \times 4 cm の電極 (1a)
および電極 (1b) を、0.2 cm の距離を隔てて収容したフッ素樹脂製容器 (2) から
なるセルに、キャリア (3) を充填し、落下高さ 1 cm、タッピングスピード 30 回 / 分
で、10 回のタッピングを行った後、電極 (1a) および (1b) の間に 1000 V の直
流電圧を印加して 30 秒後の抵抗値 r [] を、ハイレジスタンスメーター 4329 A (横
河ヒューレットパカード社製) を用いて測定し、下記式 2 から、体積固有抵抗 []
を算出した。

30

【 0063 】

【 数 2 】

$$r \times (2.5 \times 4) / 0.2 \quad \text{式 2}$$

【 0064 】

(キャリア製造実施例 2)

・シリコン樹脂溶液

[固形分 20 質量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)] 50
0 質量部

40

・チタン触媒

[固形分 60 質量% (TC - 750 : マツモトファインケミカル社製)] 20 質量部

・アミノシラン

[固形分 100 質量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)] 3
.2 質量部

・硫酸バリウム (粒子径 300 nm の B - 30 : 堺化学工業社製) 130 質量部

・カーボンブラック

(DBP 吸油量 400 ml / 100 g のライオナイト CB : ライオン社製) 2 質量部

・トルエン 1000 質量部

50

をホモミキサーで10分間分散し、被覆層形成溶液を得た。芯材としてC1:5000質量部を用い、上記被覆層形成溶液を芯材表面にスピラコーター（岡田精工社製）によりコーター内温度60で塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて200で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 μm の篩を用いて解砕した。解砕後キャリアと、トナー質量2%になるようにトナーとともにバイアル瓶に入れ、ロッキングミル（セイワ技研社製）にて60Hzで6時間攪拌し、トナーを除去してRy4 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア2を得た。

【0065】

（キャリア製造実施例3）

キャリア製造実施例2において硫酸バリウムを粒子径400nmのB-35：堺化学工業社製にした以外はキャリア製造実施例2と全く同様にして、Ry4 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア3を得た。

10

【0066】

（キャリア製造実施例4）

キャリア製造実施例2において硫酸バリウムを粒子径800nmの沈降性硫酸バリウム200：堺化学工業社製にした以外はキャリア製造実施例2と全く同様にして、Ry4 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア4を得た。

【0067】

（キャリア製造実施例5）

キャリア製造実施例2において硫酸バリウムを粒子径900nmの沈降性硫酸バリウム270：堺化学工業社製にした以外はキャリア製造実施例2と全く同様にして、Ry4 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア5を得た。

20

【0068】

（キャリア製造実施例6）

キャリア製造実施例1において解砕後キャリアをロッキングミルで4時間攪拌した以外はキャリア製造実施例1と全く同様にして、Ry5 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア6を得た。

【0069】

（キャリア製造実施例7）

キャリア製造実施例2において解砕後キャリアをロッキングミルで4時間攪拌した以外はキャリア製造実施例2と全く同様にして、Ry5 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア7を得た。

30

【0070】

（キャリア製造実施例8）

キャリア製造実施例3において解砕後キャリアをロッキングミルで4時間攪拌した以外はキャリア製造実施例3と全く同様にして、Ry5 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア8を得た。

【0071】

（キャリア製造実施例9）

キャリア製造実施例4において解砕後キャリアをロッキングミルで4時間攪拌した以外はキャリア製造実施例4と全く同様にして、Ry5 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア9を得た。

40

【0072】

（キャリア製造実施例10）

キャリア製造実施例5のいて解砕後キャリアをロッキングミルで4時間攪拌した以外はキャリア製造実施例5と全く同様にして、Ry5 μm 、体積平均粒径36 μm 、体積固有抵抗12Log cmのキャリア10を得た。

【0073】

（キャリア製造実施例11）

・シリコン樹脂溶液

50

[固形分 20 質量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)] 50
0 質量部

・チタン触媒

[固形分 60 質量% (TC-750 : マツモトファインケミカル社製)] 20 質量部

・アミノシラン

[固形分 100 質量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)] 3
.2 質量部

・硫酸バリウム (粒子径 600 nm の沈降性硫酸バリウム 110 : 堺化学工業社製) 1
30 質量部

・カーボンブラック

(DBP 吸油量 505 ml / 100 g の EC600JD : ライオン社製) 2 質量部

・トルエン 1000 質量部

をホモキサナーで 10 分間分散し、被覆層形成溶液を得た。芯材として C1 : 5000 質
量部を用い、上記被覆層形成溶液を芯材表面にスピラコーター (岡田精工社製) によりコ
ーター内温度 65 で塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 200 で 1 時
間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 63 μm の篩を用いて解砕した
。解砕後キャリアと、トナー質量 2% になるようにトナーとともにバイアル瓶に入れ、ロ
ッキングミル (セイワ技研社製) にて 60 Hz で 5 時間攪拌し、トナーを除去して Ry 4
.5 μm 、体積平均粒径 36 μm 、体積固有抵抗 12 Log cm のキャリア 11 を得た

。

【0074】

(キャリア製造実施例 12)

キャリア製造実施例 11 において、硫酸バリウムを粒子径 700 nm の酸化マグネシウ
ム P S F - 150 (神島化学工業社製) にした以外はキャリア製造実施例 11 と全く同様
にして、Ry 4.5 μm 、体積平均粒径 36 μm 、体積固有抵抗 12 Log cm のキャ
リア 12 を得た。

【0075】

(キャリア製造実施例 13)

キャリア製造実施例 11 において、硫酸バリウムを粒子径 600 nm のハイドロタルサ
イト HT-1 (堺化学工業社製) にした以外はキャリア製造実施例 11 と全く同様に
して、Ry 4.5 μm 、体積平均粒径 36 μm 、体積固有抵抗 12 Log cm のキャ
リア 13 を得た。

【0076】

(キャリア製造比較例 1')

キャリア製造実施例 11 において、解砕後キャリアをロッキングミルで 7 時間攪拌した
以外はキャリア製造実施例 11 と全く同様にして、Ry 3.5 μm 、体積平均粒径 36 μ
m、体積固有抵抗 12 Log cm のキャリア 1' を得た。

【0077】

(キャリア製造比較例 2')

キャリア製造実施例 11 において、解砕後キャリアをロッキングミルで攪拌しなかつた
以外はキャリア製造実施例 11 と全く同様にして、Ry 5.5 μm 、体積平均粒径 36 μ
m、体積固有抵抗 12 Log cm のキャリア 2' を得た。

【0078】

(キャリア製造比較例 3')

キャリア製造実施例 11 において、解砕後キャリアを T2F 型ターブラミキサナー (B a
c h o f e n 社製) で 100 rpm、6 時間混合以外はキャリア製造実施例 11 と全く同
様にして、Ry 5.5 μm 、体積平均粒径 36 μm 、体積固有抵抗 12 Log cm のキ
ャリア 3' を得た。

【0079】

(トナー製造例)

10

20

30

40

50

[ポリエステル樹脂 A の合成例]

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノール A の P O 付加物（水酸基価 320）443部、ジエチレングリコール135部、テレフタル酸422部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、200 で酸価が10になるまで反応させて、[ポリエステル樹脂 A]を得た。本樹脂の T g は 63 、ピーク個数平均分子量 6000 であった。

[ポリエステル樹脂 B の合成例]

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノール A の P O 付加物（水酸基価 320）443部、ジエチレングリコール135部、テレフタル酸422部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、230 で酸価が7になるまで反応させて、[ポリエステル樹脂 B]を得た。本樹脂の T g は 65 、ピーク個数平均分子量 16000 であった。

10

【 0080 】

[母体トナー粒子 1 の製造]

- ・ポリエステル樹脂 A 40部
- ・ポリエステル樹脂 B 60部
- ・カルナウワックス（セラリカ N O D A 社製） 1部
- ・ P i g m e n t Y e l l o w 155（クラリアント社製） 15部

上記のトナー構成材料を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製のヘンシェル 20B で 1500rpm で 3 分間）で混合し、一軸混練機（B u s s 社製の小型ブス・コ・ニーダー）にて以下の条件で混練を行い（設定温度：入口部 100 、出口部 50 で、フィード量：2kg/Hr）、[母体トナー A 1]を得た。

20

更に、[母体トナー A 1]を混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎し、更に、I 式ミル（日本ニューマチック社製 I D S - 2 型にて、平面型衝突板を用い、エア圧力：6.8atm/cm²、フィード量：0.5kg/hr の条件）にて微粉碎を行い、更に分級を行って（アルピネ社製の 132MP）、[母体トナー粒子 1]を得た。

【 0081 】

（外添剤処理）

「母体トナー粒子 1」100部に対し、外添剤として疎水性シリカ微粒子（R972：日本アエロジル社製）を 1.0部添加し、ヘンシェルミキサーで混合してトナー粒子を得た（以下「トナー 1」という）。

30

【 0082 】

[現像剤 1 ~ 13、1' ~ 3' の作成]

キャリア製造例で得られたキャリア 1 ~ 13、1' ~ 3'（93部）に対して、トナー製造例で得られたトナー 1（平均粒子径 = 7.2 μm）を 7.0部加えて、ボールミルで 20分攪拌して、現像剤 1 ~ 13、1' ~ 3' を作成した。作成した現像剤 1 ~ 13、1' ~ 3' の一覧を表 1 に示す。

【 0083 】

【表 1】

	現像剤名	トナー名	キャリア名	芯材	フィラー種	フィラー径 [nm]	DBP吸油量 [ml/100g]	Ry [μm]	体積固有抵抗 [LogΩ・cm]
実施例1	1	1	1	C1	硫酸バリウム	600	360	4	12
実施例2	2	1	2	C1	硫酸バリウム	300	400	4	12
実施例3	3	1	3	C1	硫酸バリウム	400	400	4	12
実施例4	4	1	4	C1	硫酸バリウム	800	400	4	12
実施例5	5	1	5	C1	硫酸バリウム	900	400	4	12
実施例6	6	1	6	C1	硫酸バリウム	600	360	5	12
実施例7	7	1	7	C1	硫酸バリウム	300	400	5	12
実施例8	8	1	8	C1	硫酸バリウム	400	400	5	12
実施例9	9	1	9	C1	硫酸バリウム	800	400	5	12
実施例10	10	1	10	C1	硫酸バリウム	900	400	5	12
実施例11	11	1	11	C1	硫酸バリウム	600	500	4.5	12
実施例12	12	1	12	C1	酸化マグネシウム	700	500	4.5	12
実施例13	13	1	13	C1	ハイドロタルサイト	600	500	4.5	12
比較例1	1'	1	1'	C1	硫酸バリウム	600	500	3.5	12
比較例2	2'	1	2'	C1	硫酸バリウム	600	500	5.5	12
比較例3	3'	1	3'	C1	硫酸バリウム	600	500	5.5	12

10

【0084】

< 実機品質評価 >

画像品質の特性試験は、リコー社製 リコープロC751EX（リコー製デジタルカラー複写機・プリンタ複合機）を使用し、次の現像条件で作成した。

- ・現像ギャップ（感光体 - 現像スリーブ）：0.3mm
- ・ドクターギャップ（現像スリーブ - ドクター）：0.65mm
- ・感光体線速度：440mm/sec
- ・（現像スリーブ線速度） / （感光体線速度）：1.80
- ・書込み密度：600dpi
- ・帯電電位（Vd）：-600V
- ・画像部（ベタ原稿）にあたる部分の感光後の電位：-100V
- ・現像バイアス：DC - 500V / 交流バイアス成分：2KHz、-100V ~ -900V、50% duty

20

【0085】

(1) 色汚れ

100万枚後の上記現像条件における、30mm×30mmのベタ部（注1）の中心をX-Rite938分光測色濃度計で5箇所測定し、L*、a*、b*の平均値を出した。これらと基準色のL*、a*、b*から色差Eを計算し、色汚れの評価を以下のように実施した。

30

【0086】

【数3】

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

40

【0087】

- 0以上 ~ 0.2未満 : (大変良好)
- 0.2以上 ~ 0.5未満 : (良好)
- 0.5以上 ~ 1.0未満 : (使用可能)
- 1.0以上 : x (不良)

【0088】

基準色としては、導電性カーボンを含まないキャリアとイエロートナーを混合した現像剤をプリテール500にセットしてとった画像を用いた。

注1：現像ポテンシャル400V相当箇所 = (露光部電位 - 現像バイアスDC) = -100V - (-500V)

50

【0089】

(2) キャリア付着(ベタ部)

キャリア付着が発生すると、感光体ドラムや定着ローラーの傷の原因となり、画像品質の低下を招く。感光体上にキャリア付着が発生しても、一部のキャリアしか紙に転写しないため、以下の方法で評価した。

前述の現像条件(帯電電位(Vd)：-600V、画像部(ベタ原稿)にあたる部分の感光後の電位：-100V、現像バイアス：DC-500V)における、リコープロC751EXのベタ画像(30mm×30mm)に付着したキャリアの個数を、感光体上でカウントしてベタキャリア付着の評価を行った。

表中記載の記号は、○：大変良好、◎：良好、△：使用可能、×：不良とした。

100万枚後の結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

	現像剤名	色汚れ	ベタキャリア付着
実施例1	1	◎	△
実施例2	2	◎	△
実施例3	3	◎	○
実施例4	4	◎	○
実施例5	5	◎	△
実施例6	6	△	△
実施例7	7	△	△
実施例8	8	△	○
実施例9	9	△	○
実施例10	10	△	△
実施例11	11	◎	◎
実施例12	12	◎	◎
実施例13	13	◎	◎
比較例1	1'	◎	×
比較例2	2'	×	○
比較例3	3'	×	○

【0091】

表2の結果から、本発明のキャリアを用いた現像剤は、色汚れおよびベタキャリア付着に良好な結果を示し、高画質かつ高耐久化を可能にしていることが分かる。

これに対し、本発明で規定する最大高さRyの範囲外であるキャリアを用いた現像剤は、色汚れおよびベタキャリア付着のいずれか一方が悪化した。

【符号の説明】

【0092】

- 1 a 電極
- 1 b 電極
- 2 フッ素樹脂製
- 3 キャリア
- 10 プロセカートリッジ
- 11 感光体
- 12 帯電装置
- 13 現像装置
- 14 クリーニング装置

【先行技術文献】

【特許文献】

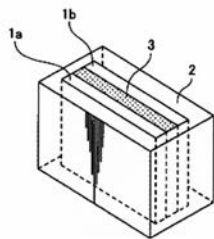
【0093】

【特許文献1】特開昭55-127569号公報

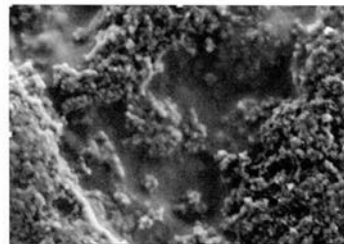
【特許文献2】特開昭55-157751号公報

- 【特許文献 3】特開昭 5 6 - 1 4 0 3 5 8 号公報
- 【特許文献 4】特開昭 5 7 - 9 6 3 5 5 号公報
- 【特許文献 5】特開昭 5 7 - 9 6 3 5 6 号公報
- 【特許文献 6】特開昭 5 8 - 2 0 7 0 5 4 号公報
- 【特許文献 7】特開昭 6 1 - 1 1 0 1 6 1 号公報
- 【特許文献 8】特開昭 6 2 - 2 7 3 5 7 6 号公報
- 【特許文献 9】特開平 7 - 1 4 0 7 2 3 号公報
- 【特許文献 1 0】特開平 8 - 1 7 9 5 7 0 号公報
- 【特許文献 1 1】特開平 8 - 2 8 6 4 2 9 号公報
- 【特許文献 1 2】特許 4 3 0 7 3 5 2 号公報
- 【特許文献 1 3】特開 2 0 0 6 - 7 9 0 2 2 号公報
- 【特許文献 1 4】特開 2 0 0 8 - 2 6 2 1 5 5 号公報
- 【特許文献 1 5】特開 2 0 0 9 - 1 8 6 7 6 9 号公報
- 【特許文献 1 6】特開 2 0 0 9 - 2 5 1 4 8 3 号公報
- 【特許文献 1 7】特開 2 0 0 5 - 1 4 8 1 7 9 号公報

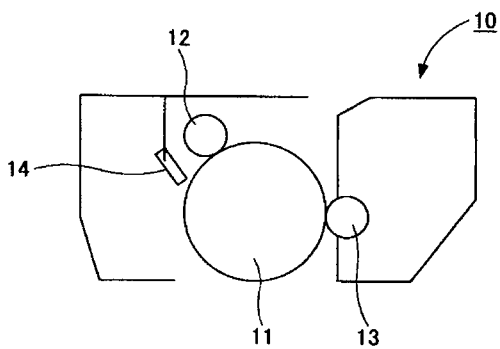
【 図 1 】



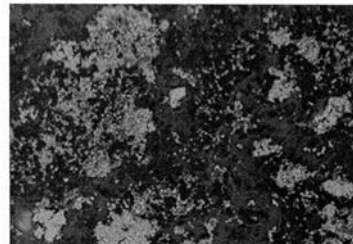
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 村沢 義寛

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 村田 晴紀

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H500 AB05 CB06 CB08 CB09 CB10 CB14 EA31E EA42A EA44E EA52E
EA58E FA04 FA10 FA15