

(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2009-64003

(P2009-64003A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/113 (2006.01)</b>	G03G 9/10 361	2H005
<b>G03G 9/10 (2006.01)</b>	G03G 9/10	
	G03G 9/10 352	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-185539 (P2008-185539)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成20年7月17日 (2008.7.17)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31) 優先権主張番号	特願2007-207621 (P2007-207621)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(32) 優先日	平成19年8月9日 (2007.8.9)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	今橋 直樹 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	近藤 富美雄 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】 画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】長期に亘り安定した帯電付与能力を有し、画像濃度が高く、粒状性が良好で、キャリア付着の発生が少ない画像形成装置を提供すること。

【解決手段】内部に磁石部材を有し、トナーと磁性キャリアとからなる二成分現像剤が担持される磁性を有する現像剤担持体と、現像剤担持体上の二成分現像剤の層厚を規制する現像剤規制部材と、表面に静電潜像が形成される潜像担持体とを有する画像形成装置であり、磁性キャリアは、磁性芯材粒子とその表面の被覆層からなり、重量平均粒径が22～32 μmであり、該被覆層中に少なくとも重量平均粒径0.02 μm～0.5 μmの微粒子を分散含有し、パウダーレオメーターにおいて、ブレードの進入角度-5°におけるブレード先端速度10 mm/sでのトータルエネルギーE10とブレード先端速度100 mm/sでのトータルエネルギーE100の比(E10/E100)が1.00以上1.20以下である画像形成装置。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

内部に磁石部材を有し、トナーと磁性キャリアとからなる二成分現像剤が担持される回転可能な現像剤担持体と、

現像剤担持体上の二成分現像剤の層厚を規制し、磁性を有する現像剤規制部材と、  
表面に静電潜像が形成される潜像担持体とを有し、

潜像担持体と現像剤担持体との間に現像電界を作用させて潜像担持体上の静電潜像をトナーにて可視像化する画像形成装置において、

該磁性キャリアは、磁性を有する芯材粒子と該芯材粒子表面に形成された被覆層を有し、重量平均粒径が  $22 \sim 32 \mu\text{m}$  であり、該被覆層中に少なくとも重量平均粒径  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  の微粒子を分散含有し、パウダーレオメーターにおいて、ブレードの進入角度  $-5^\circ$  におけるブレード先端速度  $10 \text{ mm/s}$  でのトータルエネルギー  $E_{10}$  とブレード先端速度  $100 \text{ mm/s}$  でのトータルエネルギー  $E_{100}$  の比 ( $E_{10}/E_{100}$ ) が  $1.00$  以上  $1.20$  以下であることを特徴とする画像形成装置。

10

## 【請求項 2】

前記磁性キャリアの個数平均粒径に対する重量平均粒径の比が  $1.0$  以上  $1.2$  以下であり、粒径が  $0.02 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下である粒子の含有量が  $0$  重量% 以上  $7$  重量% 以下であり、粒径が  $0.02 \mu\text{m}$  以上  $36 \mu\text{m}$  以下である粒子の含有量が  $90$  重量% 以上  $100$  重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成装置。

20

## 【請求項 3】

前記微粒子は、Si の酸化物からなる粒子、Ti の酸化物からなる粒子及び Al の酸化物からなる粒子よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成装置。

## 【請求項 4】

$1 \text{ KOe}$  の磁界中における前記芯材粒子の磁化は、 $65 \text{ emu/g}$  以上  $120 \text{ emu/g}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の画像形成装置。

## 【請求項 5】

前記被覆層は少なくともシリコン樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成装置。

30

## 【請求項 6】

前記被覆層は、アミノシランカップリング剤をさらに含有することを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複写機、プリンター、FAX などの画像形成装置に係わり、トナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤を用いた画像形成装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真の現像方式には、トナーのみを主成分とする、いわゆる一成分系現像方式と、ガラスビーズ、磁性体キャリア又はそれらの表面を樹脂等で被覆したコートキャリアと、トナーを混合して使用する二成分系現像方式がある。

40

二成分系現像方式は、キャリアを使用することから、トナーに対する摩擦帯電面積が広いと、一成分系現像方式に比較して、帯電特性が安定しており、長期に亘って高画質を維持するのに有利である。また、現像領域へのトナー供給量能力が高いことから、特に高速機に使用されることが多い。

レーザービーム等で感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を顕像化する、いわゆるデジタル方式の電子写真システムにおいても、前述の特徴を活かした二成分系現像方式が広く採用されている。

## 【0003】

50

近年、解像度アップ、ハイライト再現性の向上、画像の粒状性（ザラツキ）の改良、カラー化等に対応するため、潜像の最小単位（1ドット）の極小化、高密度化が図られており、特に、これらの潜像（ドット）を、忠実に現像できる現像システムが重要な課題となっており、プロセス条件、現像剤（トナー、キャリア）両面から種々の提案がなされている。

【0004】

プロセス面では、現像ギャップの近接化、感光体の薄膜化、また、書き込みビーム径の小径化等が有効であるが、コストが高くなること、また、信頼性等の点で依然大きな課題がある。

現像剤の面からは、トナーの小粒径化、キャリアの小粒径化が検討されており、小粒径キャリアの使用について種々提案されている。

10

【0005】

特許文献1には、スピネル構造をもつフェライト粒子からなる、平均粒径が30μm未満の磁性キャリアが開示されている。しかしながら、樹脂で被覆されていないキャリアであって、低い現像電界のもとで使用するものであり、現像能力に乏しく、寿命が短い。

【0006】

特許文献2には、キャリア粒子を有する電子写真用キャリアにおいて、該キャリアは、50%平均粒径（ $D_{50}$ ）15～45μmを有し、該キャリアは、22μmより小さいキャリア粒子を1～20%含有しており、16μmより小さいキャリア粒子を3%以下含有しており、62μm以上のキャリア粒子を2～15%含有しており、かつ88μm以上のキャリア粒子を2%以下含有しており、該キャリアは、空気透過法によって測定される該キャリアの比表面積 $S_1$ と、下記式

20

【0007】

【数1】

$$S_2 = (6 / \rho \cdot D_{50}) \times 10^4 \quad (\rho : \text{キャリアの比重})$$

によって算出される該キャリアの比表面積 $S_2$ とが下記条件

【数2】

$$1.2 \leq S_1 / S_2 \leq 2.0$$

30

を満たすことを特徴とする電子写真用キャリアが開示されている。

【0008】

この小粒径キャリアを使用する場合には、次のような利点を得られる。

(1) 単位体積当たりの表面積が大きいため、個々のトナーに十分な摩擦帯電を与えることができ、低帯電量トナー、逆帯電量トナーの発生が少ない。その結果、地汚れが発生しにくくなり、また、ドット周辺のトナーのちり、にじみが少なくドット再現性が良好となる。

40

(2) 単位体積当たりの表面積が大きく、地汚れが発生しにくいことから、トナーの平均帯電量を低くすることができ、十分な画像濃度が得られる。従って、小粒径キャリアは、小粒径トナー使用時の不具合を補うことが可能であり、小粒径トナーの利点を引き出すのに特に有効である。

(3) 小粒径キャリアは、緻密な磁気ブラシを形成し、かつ穂の流動性が良いため、画像に穂跡が発生しにくい。

【0009】

しかしながら、従来の小粒径キャリアは、キャリア付着が発生しやすいという問題があり、長期間に亘って高画質を維持することが難しく、感光体の傷や定着ローラー傷の発生

50

原因となりやすかった。

特に、重量平均粒径が $30\mu\text{m}$ より小さいキャリアを用いると、ざらつきが大幅に改良され高画質となるがキャリア付着が非常に起こりやすくなる、という問題がある。

【0010】

一方、現像剤としては、小粒径トナーの使用により、ドットの再現性が大幅に改良される。しかし、小粒径トナーを含む現像剤には、地汚れの発生、画像濃度の不足等の解決すべき課題が残っている。また、小粒径のフルカラートナーの場合、十分な色調を得るため、低軟化点の樹脂が使用されるが、黒トナーの場合に比べて、キャリア表面の汚染(スペント)が多くなり、現像剤が劣化して、トナー飛散及び地肌汚れが起こりやすくなる。

さらに、プリント速度の高速化も相まって、キャリアの耐久性、キャリアの表面のスペントを防ぎながら、長期間に亘って安定した帯電付与能力を有することが、重要になっている。

【0011】

本発明者らは、先に、磁性を有する芯材粒子と該粒子表面を被覆する樹脂層とからなり、重量平均粒径 $D_w$ が $22\sim 32\mu\text{m}$ で、かつ個数平均粒径 $D_p$ と重量平均粒径 $D_w$ の比 $D_w/D_p$ が、 $1 < D_w/D_p < 1.20$ である電子写真キャリアであって、 $20\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $0\sim 7$ 重量%、 $36\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $90\sim 100$ 重量%、 $44\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有量が $98\sim 100$ 重量%であって、キャリア付着が起き難く、高画像濃度、粒状性(ザラツキ)が良好で地汚れが少なく、高耐久性の電子写真現像剤用キャリアおよびこれを使用した現像剤を提案(特許文献3)した。

【0012】

一方、二成分現像方式で用いられる現像装置は、現像剤収容部に収容されたトナーと磁性キャリアとからなる現像剤を摩擦帯電させ、この現像剤を磁界発生手段を内包した非磁性のスリーブからなる現像剤担持体の表面に担持させて静電潜像を担持する像担持体としての感光体と対向する現像領域まで搬送する。現像領域では、感光体上の静電潜像とスリーブとの間に画像に対応した電界を形成し、この電界によりスリーブ上の現像剤中のトナーを感光体へと付着させ現像をおこない画像を形成する。

【0013】

この現像装置において、静電潜像に忠実な高品位な現像をおこなうためには、現像領域に適切な量の現像剤を搬送することが必要である。このため、スリーブ上に所望の量の現像剤だけを担持させて現像領域へと搬送する様に、スリーブと所定の間隙を持って対向するドクタプレート等の現像剤量規制部材を設け、スリーブ上の現像剤の余剰分を掻き取って現像剤を薄層化している。

この現像剤規制部材に磁性を持たせることで、現像剤中トナーの帯電立ち上がり性が向上し、画像特性が向上することが知られていて、特許文献4には、現像剤規制部材通過前の現像剤層の層厚 $T_{up}$ と現像剤規制部材と現像スリーブとの隙間 $G_d$ との関係が、 $7 < (T_{up}/G_d) < 20$ であり、現像剤規制部材の一部もしくは全体に磁性材料を用いたものがある。

【0014】

そこで両者を組み合わせて画像を作成してみたが、粒状性(ザラツキ)が良好で高品位な画像を得ることができなかつた。現像部周辺を詳細に検討したところ、キャリア粒径が小さいために現像剤規制部材周りでキャリアの凝集が生じ、現像領域に適切な量の現像剤が搬送されていないことがわかつた。また、キャリア凝集発生のため、トナーと磁性キャリアの混合性が悪く、トナーの帯電が十分でなかつたために、地汚れの発生が確認された。

【0015】

【特許文献1】特開昭58-144839号公報

【特許文献2】特許第3029180号公報

【特許文献3】特開2005-250424号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2005-37878号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、長期に亘って安定した帯電付与能力を有し、画像濃度が高く、粒状性が良好で、キャリア付着の発生が少ないことが可能な画像形成装置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】

【0017】

上記の課題は下記的手段(1)～(6)によって解決される。

(1) 内部に磁石部材を有し、トナーと磁性キャリアとからなる二成分現像剤が担持される回転可能な現像剤担持体と、現像剤担持体上の二成分現像剤の層厚を規制し、磁性を有する現像剤規制部材と、表面に静電潜像が形成される潜像担持体とを有し、潜像担持体と現像剤担持体との間に現像電界を作用させて潜像担持体上の静電潜像をトナーにて可視像化する画像形成装置において、

該磁性キャリアは、磁性を有する芯材粒子と該芯材粒子表面に形成された被覆層を有し、重量平均粒径が22～32 $\mu\text{m}$ であり、該被覆層中に少なくとも重量平均粒径0.02 $\mu\text{m}$ ～0.5 $\mu\text{m}$ の微粒子を分散含有し、パウダーレオメーターにおいて、ブレードの進入角度-5°におけるブレード先端速度10mm/sでのトータルエネルギーE10とブレード先端速度100mm/sでのトータルエネルギーE100の比(E10/E100)が1.00以上1.20以下であることを特徴とする画像形成装置

(2) 前記磁性キャリアの個数平均粒径に対する重量平均粒径の比が1.0以上1.2以下であり、粒径が0.02 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下である粒子の含有量が0重量%以上7重量%以下であり、粒径が0.02 $\mu\text{m}$ 以上36 $\mu\text{m}$ 以下である粒子の含有量が90重量%以上100重量%以下であることを特徴とする(1)に記載の画像形成装置。

(3) 前記微粒子は、Siの酸化物からなる粒子、Tiの酸化物からなる粒子及びAlの酸化物からなる粒子よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする(1)または(2)に記載の画像形成装置。

(4) 1Koeの磁界中における前記芯材粒子の磁化は、65emu/g以上120emu/g以下であることを特徴とする(1)乃至(3)に記載の画像形成装置。

(5) 前記被覆層は少なくともシリコン樹脂を含むことを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の画像形成装置。

(6) 前記被覆層は、アミノシランカップリング剤をさらに含有することを特徴とする(5)に記載の画像形成装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、長期に亘って安定した帯電付与能力を有し、画像濃度が高く、粒状性が良好で、キャリア付着の発生が少ない画像形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

次に、本発明を実施するための最良の形態を図面と共に説明する。

なお、いわゆる当業者は、特許請求の範囲内における本発明を変更・修正をして他の実施形態をなすことは容易であり、これらの変更・修正はこの特許請求の範囲に含まれるものであり、以下の説明は、この発明における最良の形態の例であって、本発明の特許請求の範囲を限定するものではない。

【0020】

(画像形成装置)

以下、本発明を適用した画像形成装置の一実施形態として、電子写真方式のプリンタ(以下、単に「プリンタ」という)について説明する。

まず、本実施形態に係るプリンタの基本的な構成について説明する。図1は、本実施形態

10

20

30

40

50

に係るプリンタを示す概略構成図である。このプリンタは、像担持体たるドラム状の感光体 1 の周囲に、帯電装置 2、光書込装置 3、現像装置 4、転写装置 5、ドラムクリーニング装置 7、図示しない除電装置等を備えている。また、転写装置 5 の図中左側方に配設された定着手段 6 も備えている。

#### 【 0 0 2 1 】

図示しない駆動手段によって図中時計回りに回転駆動せしめられる感光体 1 は、アルミ等からなる素管の表面に有機感光層が形成されたものであり、感光層は電化発生層と電荷輸送層からなり、回転に伴って帯電装置 2 によって正又は負極性に一様帯電せしめられる。そして、図示しないパーソナルコンピュータ等から送られてくる画像情報に基づいて光走査情報を構築する光書込装置 3 から発せられるレーザー光 L の走査によって露光部の電位が減衰せしめられる。これにより、露光部周囲の地肌部よりも電位の小さい静電潜像を担持する。この静電潜像は、感光体 1 の回転に伴って現像装置 4 との対向位置である現像位置を通過する際に、現像装置 4 の現像スリーブ 4 3 に担持されるトナーと磁性キャリアとを含有する現像剤に摺擦せしめられる。そして、この現像剤に含まれる例えば負極性のトナーが静電的に付着せしめられてトナー画像に現像される。

10

#### 【 0 0 2 2 】

上記現像位置よりも感光体回転方向下流側には、感光体 1 と転写装置 5 とが対向する転写位置が形成されている。感光体 1 上で現像されたトナー画像は、感光体 1 の回転に伴ってこの転写位置に進入する際に、図示しない給紙手段によってタイミングを合わせて搬送されてくるシート状の転写紙 S に重ね合わされる。そして、感光体 1 の露光部と転写装置 5 との間に形成される転写電界の影響を受けて転写紙 S 上に静電転写される。この転写の際に感光体 1 に静電的に付着した転写紙 S は、紙の重さ、剛性、紙と分離搬送のための部材（図示を省略）等の作用により感光体から分離される。このようにしてトナー画像が静電転写せしめられた転写紙 S は、転写位置から定着手段 6 へと送られる。

20

#### 【 0 0 2 3 】

上記定着手段 6 は、内部に図示しない熱源を有する加熱ローラと、これに押圧される押圧ローラとの接触によって定着ニップを形成している。これらローラは、互いの接触部でそれぞれの表面を同方向に移動させるように回転駆動される。かかる構成の定着手段 6 に送られた転写紙 S は、定着ニップに挟み込まれてローラ表面移動方向に搬送される。この際、ニップ圧や加熱の影響によってトナー画像が定着せしめられる。定着後の転写紙 S は、図示しない排紙手段を経由して機外へと排出される。

30

上記転写位置を通過した感光体 1 表面は、その回転に伴ってドラムクリーニング装置 7 との対向位置を通過する際に、転写残トナーがクリーニングされる。そして、図示しない除電装置によって残留電荷が取り除かれて、次の画像形成工程に備える。

#### 【 0 0 2 4 】

なお、図 1 では、帯電装置 2 として、帯電バイアスが印加される帯電ローラ等のバイアス部材を感光体 1 に接触させる方式のものを示したが、帯電チャージャ等の非接触方式のものを用いても良い。また、レーザー光の照射によって静電潜像を形成する光書込装置 3 を設けた例を示したが、LED アレイからの LED 光によって光書込を行うものを用いても良い。また、光書込ではなく、イオン噴射等によって静電潜像を形成するものでもよい。また、転写装置 5 として、転写チャージャなどの非接触方式のものを示したが、転写バイアスが印加される転写ローラを感光体 1 に接触させるローラ接触方式のものや、ベルトを接触させるベルト接触方式のものを用いても良い。

40

#### 【 0 0 2 5 】

また、ドラムクリーニング装置 7 として、クリーニングブレードによる掻き取り方式のものを示したが、クリーニングバイアスが印加されるブラシやローラを接触させる静電回収方式のものを用いてもよい。また、潜像担持体としてドラム状の感光体 1 を設けた例について説明したが、ベルト状の感光体などを用いても良い。また、感光体 1 とその周囲の機器とを個別に設けたプリンタの例について説明したが、図 2 に示すように感光体 1 とその周囲の機器とを 1 つのユニットとして共通のケーシング内に収めたプロセスカートリッジ

50

50としてもよい。例えば、感光体1、帯電装置2、現像装置4及びドラムクリーニング装置7を1つのプロセスユニットとして、プリンタ本体に対して着脱可能に構成するのである。

#### 【0026】

図3は、上記現像装置4の要部構成を示す拡大構成図である。現像装置4はトナーとキャリアからなる現像剤を収容する現像剤収容室を備えた現像容器41からなり、現像容器41の内部には現像剤を攪拌、搬送するために回転駆動するスクリー45が設けられており、感光体1に対向する部分から現像スリーブ43が一部分露出するように設置されている。現像剤搬送経路には隔壁が設けられ、現像スリーブ43から離れた方の搬送経路の図示していないトナー補給口からトナーが補給されるようになっており、補給直後の未混合の状態10で現像スリーブ43に供給されないよう、長手方向に搬送される間に十分にキャリアとの混合が行われた後に、図示していない開口部からもう一方の搬送経路に受け渡され、現像スリーブ43に汲み上げられるようになっている。現像スリーブ43はアルミニウムや非磁性ステンレス鋼等の材質であって、サンドブラストや溝を形成するなどして、表面に適当な凹凸を有する非磁性の円筒状部材であり、図示しない回転駆動装置により適した線速を持って回転駆動する。また、その内部には複数の磁極を持つ磁石部材を固定配置した磁石ローラ42を有しており、現像剤を担持して、回転に伴い搬送することが可能となる。磁石ローラ42は複数の磁極を備えており、それぞれに必要な役割がある。基本的に必要とされるのは、現像領域で現像剤を穂立ちさせる現像極、現像剤を現像スリーブ43上に汲み上げる汲み上げ極、及び現像剤を搬送する搬送極であり、5～10極で構成することが可能である。20

#### 【0027】

さらに、現像領域より現像スリーブ43回転方向上流側には、現像スリーブ43上の現像剤の量を規制する現像材規制部材としてのドクタブレード44を設置している。このドクタブレード44によって現像スリーブ43上の現像剤量を所望量に規制した上で、現像スリーブ43内部の磁石ローラ42により磁気ブラシを形成させ、現像領域で感光体1上の静電潜像に接触させる。ドクタブレード44の一部もしくは全体に磁性材料が用いられている。ドクタブレード44が磁性を有することで、トナーの帯電立ち上がり性を向上することができる。また磁性を有するドクタブレード44を用いると、現像スリーブ43との間隔を広く使用することができ、ドクタブレード44を通過する現像剤に対する機械的ストレスの低減が可能であり、長期に亘って安定した帯電付与能力を得ることができる。また、現像スリーブ43には現像領域において現像電界を形成するための現像バイアス電圧を印加する図示しない電源が接続されており、この現像電界により現像スリーブ43上の現像剤中の帯電トナーが感光体1上の静電潜像に付着することにより画像を形成することが可能となる。30

#### 【0028】

上記現像スリーブ43の線速は感光体1の線速に対して1.1倍～3.0倍の間で用いるのが良く、1.5倍～2.5倍で用いるのが好適である。この範囲以下の線速で使用した場合には画像濃度が不足し、これ以上だと、トナー飛散や画像の乱れを生じてしまう。また、感光体ドラム71と現像スリーブ43との間の現像ギャップGpは、使用するキャリア粒径や汲み上げ量によって最適値は異なるが、現像能力に余裕を持たせるためにも0.2mm～0.5mmの狭い幅で使用するのが好適である。40

#### 【0029】

本発明におけるトータルエネルギーを測定する際に用いるパウダーレオメーターとしては、Freemantechology社のFT4 Powder Rheometerを使用した。また、測定の際には、容量25ml、内径24mm、高さ50mmの円筒状のサンプル容器と、図4に示すような、直径23.5mm、高さ6mmのFreemantechology社製のプロペラ形状のブレードを使用した。

図4において(a)はブレードの正面図、(b)はブレードの側面図及び(c)はブレードの底面図をそれぞれ示す。50

測定は次のように行った。最初に、サンプル容器にキャリアを充填する。次にコンディショニングと呼ばれる、進入角度 $5^\circ$ でブレードを穏やかに回転させながらサンプル容器中に侵入させる操作を行う。この操作を行うことで、サンプル容器中のキャリア充填状態のばらつきをなくすることができる。

#### 【0030】

次に、充填したキャリア表面から深さ $45\text{ mm}$ まで、ブレード先端速度 $100\text{ mm/s}$ 、進入角度 $-5^\circ$ の条件でブレードをらせん運動させる。このときブレードに作用する力を垂直荷重と回転トルクに分解して連続的に測定し、この二つから移動距離に対するエネルギー勾配( $\text{mJ/mm}$ )を算出する。さらに、このエネルギー勾配を距離について積分することで、ブレード移動に必要なトータルエネルギー $E100$ ( $\text{mJ}$ )を算出することができる。このとき進入角度とは、ブレード先端が描くらせん経路の角度を呼ぶ。

さらに、再びコンディショニング操作をした後、充填したキャリア表面から深さ $45\text{ mm}$ まで、ブレード先端速度 $10\text{ mm/s}$ 、進入角度 $-5^\circ$ の条件でブレードをらせん運動させ、このときのトータルエネルギー $E10$ を算出し、 $E10$ と $E100$ の比( $E10/E100$ )を求めた。

#### 【0031】

本発明のキャリアにおいて、上記のようにして求めた $E10$ と $E100$ の比( $E10/E100$ )は $1.0$ 以上 $1.2$ 以下である。 $E10/E100$ が $1.0$ より小さいと、キャリアにトナーを加えた二成分現像剤を混合、攪拌した際、二成分現像剤に対する攪拌効果が現れにくく、トナーへの帯電立ち上がり性が悪くなり、トナー飛散が発生しやすくなる。また、 $E10/E100$ が $1.2$ より大きいと、現像剤規制部材周りでキャリア凝集が発生しやすくなり、現像領域に適切な量の現像剤が搬送されにくいことがわかった。また、キャリア凝集発生のため、トナーとキャリアの混合性が悪く、トナーの帯電が十分でなかったために、地汚れの発生しやすいことが確認された。

トータルエネルギーの比は、硬質粒子の粒径、添加量、キャリア被覆層樹脂の構成、被覆層の膜厚、キャリアの重量平均粒径、キャリア個数平均粒径に対する重量平均粒径の比、を適切に調整することで当該パラメータの数値範囲を達成することができる。

#### 【0032】

本発明のキャリアの重量平均粒径 $D_w$ は $22\sim 32\ \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $23\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ である。重量平均粒径 $D_w$ が $32\ \mu\text{m}$ よりも大きいと、キャリア付着が起こりにくくなるが、潜像に対してトナーが忠実に現像されなくなって、ドット径のバラツキが大きくなり粒状性が低下することがある。また、トナー濃度を高くした場合、地汚れが発生しやすくなることがある。なお、キャリア付着は、静電潜像の画像部又は地肌部にキャリアが付着する現象を示す。このとき、印加される電界が強い程、キャリア付着が起こりやすくなる。画像部は、トナー現像されることにより電界が弱められるため、地肌部に比べ、キャリア付着が起こりにくい。キャリア付着は、感光体や定着ローラーの傷の原因となる等の不都合を生じるので好ましくない。また、個数平均粒径 $D_p$ と重量平均粒径 $D_w$ の比 $D_w/D_p$ は $1.0$ 以上 $1.2$ 以下が好ましい。 $D_w/D_p$ が $1.20$ より大きいと、微粒子の比率が大きくなり、耐キャリア付着性が悪化することがある。

#### 【0033】

本発明のキャリアは、粒径が $0.02\sim 20\ \mu\text{m}$ である粒子の含有量は $7$ 重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは $5$ 重量%以下である。上記粒子の含有量が $7$ 重量%より多くなると、粒径分布が広くなり、磁気ブラシ中に磁気モーメントの小さな粒子が存在するようになり、キャリア付着が発生することがある。また、上記粒子の含有量は、生産性を向上させるために、 $0.5$ 重量%以上であることが好ましい。

#### 【0034】

更に、本発明のキャリアは、粒径が $0.02\sim 36\ \mu\text{m}$ である粒子の含有量が $90$ 重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、 $92$ 重量%以上である。このように、表面が樹脂で被覆されたキャリアの粒径分布を狭くすることにより、各粒子の磁気モーメントの分布を狭くすることができ、キャリア付着の発生を大幅に改善できる。

10

20

30

40

50

## 【0035】

本発明において、個数平均粒径  $D_p$  及び重量平均粒径  $D_w$  は、個数基準で測定された粒子の粒径分布（個数頻度と粒径との関係）に基づいて算出されたものであり、次式で表わされる。

## 【0036】

【数3】

$$D_p = \{1 / \sum (n)\} \times \{\sum (nD)\}$$

$$D_w = \{1 / \sum (nD^3)\} \times \{\sum (nD^4)\}$$

10

## 【0037】

ここで、 $D$  は、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径（ $\mu m$ ）を示し、 $n$  は、各チャンネルに存在する粒子数である。なお、チャンネルは、粒径分布図における粒径の範囲を等分に分割するための長さであり、本発明においては、 $2 \mu m$  を採用することができる。また、各チャンネルに存在する粒子の代表粒径としては、各チャンネルの粒径の下限値を採用することができる。粒径分布を測定するための粒度分析計としては、マイクロトラック粒度分析計モデル HRA9320-X100（Honeywell社製）を用いることができる。

## 【0038】

20

本発明において、芯材粒子としては、磁性材料の破砕物粒子を用いることができる。また、フェライト、マグネタイト等の芯材粒子の場合には、焼成前の一次造粒品を分級し、焼成した粒子を、分級処理により異なる粒度分布を有する粒子粉体に分級した後、複数の粒子粉体を混合することにより得ることができる。

## 【0039】

芯材粒子を分級する方法としては、ふるい分け機、重力分級機、遠心分級機、慣性分級機等の公知の分級方法を用いることができるが、生産性が良好で分級点の変更が容易にできることから重力分級機、遠心分級機、慣性分級機等の風力分級機を用いることが好ましい。

## 【0040】

30

本発明において、 $1 kOe$  の磁界を印加したときの芯材粒子の磁化は、 $65 \sim 120 emu/g$  であることが好ましい。これにより、キャリア付着の発生を抑制することができる。芯材粒子の磁化が  $65 emu/g$  よりも小さくなると、キャリア付着が発生しやすくなることがある。

芯材粒子の磁化は、B-Hトレーサー BHU-60（理研電子社製）を用いて、以下のようにして測定することができる。円筒のセルに芯材粒子  $1 g$  を詰めて装置にセットし、磁場を徐々に大きくして、 $3 kOe$  まで変化させ、次に徐々に小さくして  $0$  にした後、反対向きの磁場を徐々に大きくして  $3 kOe$  とする。さらに、徐々に磁場を小さくして  $0$  にした後、最初と同じ方向に磁場をかける。このようにして、B-H曲線図を作成し、図より  $1 kOe$  の磁化を算出する。

40

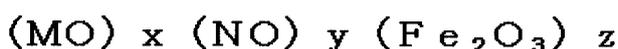
## 【0041】

本発明において、 $1 kOe$  の磁界を印加したときの磁化が  $65 \sim 120 emu/g$  となる芯材粒子としては、例えば、鉄、コバルト等の強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Ba系フェライト、Mn系フェライト等が挙げられる。

フェライトとは、一般に、下記の一般式で示される焼結体である。

## 【0042】

【化1】



50

ここで、x、y及びzは、フェライトの組成(x + y + z = 100 mol%)を表し、M及びNとしては、それぞれ独立に、Ni、Cu、Zn、Li<sub>2</sub>、Mg、Mn、Sr、Ca等が挙げられ、金属酸化物と酸化鉄(III)との完全混合物から構成されている。

【0043】

本発明におけるキャリア被覆層中には、重量平均粒径0.02~0.5µmの微粒子が分散含有されている。キャリア被覆層中に微粒子が含まれないと、キャリア同士が接触したときの接触面で摩擦力が緩和されにくく、パウダーレオメーター物性値E10/E100が1.20以上となる。微粒子の重量平均粒径が0.02µm未満であると被覆層の補強効果が小さくなりやすく、またパウダーレオメーター物性値E10/E100が1.20以上になりやすくなる。また重量平均粒径が0.5µmより大きいと被覆層から離脱しやすくなり、硬質粒子添加の効果が得られ難くなる。微粒子の粒径分布を測定するための粒度分析計としては、ナノトラック粒度分析計モデルUPA-EX150(日機装社製)を用いることができる。

10

【0044】

また、微粒子はキャリア被覆層内にほぼ均一に分散された状態で含有されている。微粒子の含有状態に偏りがあると、パウダーレオメーター物性値E10/E100が1.20以上になりやすい。

微粒子の中でも、金属酸化物からなる微粒子は、粒子径の均一性が高く、被覆層の成分と高い親和性が得られ、被覆層の補強効果が大きいと、好ましく用いられる。金属酸化物は、Siの酸化物、Tiの酸化物又はAlの酸化物であることが好ましく、金属酸化物粒子は、単独又は二種以上混合して用いることができる。

20

被覆層中の硬質粒子の含有量は、粒径、比表面積によって適宜選択すればよいが、樹脂固形分量に対して2~200重量%の割合であることが好ましい。2重量%未満では、被覆層の耐摩耗性を向上させる効果が発現しにくくなることもあり、200重量%を超えると、硬質粒子の脱離が発生しやすくなり、経時帯電性が低下することがある。

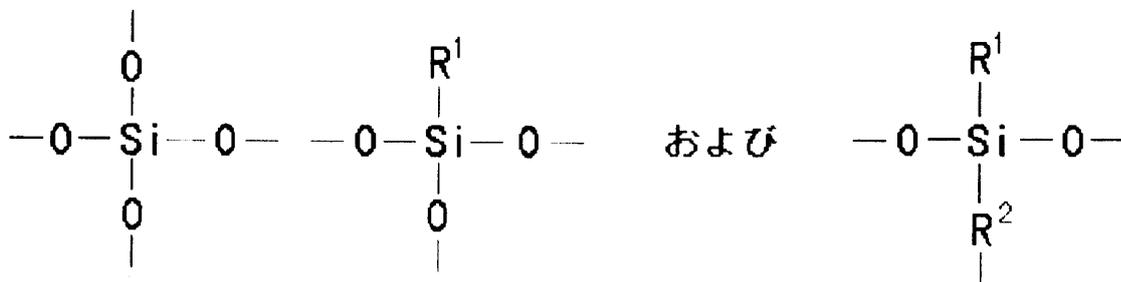
【0045】

本発明において、被覆層を形成する際に用いられるシリコン樹脂は、一般式で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有することが好ましい。

【0046】

【化2】

30



ここで、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン基、ヒドロキシル基、メトキシル基、炭素数1~4の低級アルキル基又はアリール基(フェニル基、トリル基等)であり、R<sup>2</sup>は、炭素数1~4のアルキレン基又はアリーレン基(フェニレン基等)である。

40

【0047】

アリール基の炭素数は、6~20であることが好ましく、6~14がさらに好ましい。アリール基としては、ベンゼン由来のアリール基(フェニル基)の他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン等の縮合多環式芳香族炭化水素由来のアリール基、ビフェニル、ターフェニル等の鎖状多環式芳香族炭化水素由来のアリール基等が包含される。なお、アリール基は、各種の置換基で置換されていてもよい。

アリーレン基の炭素数は、6~20であることが好ましく、6~14がさらに好ましい。アリーレン基としては、ベンゼン由来のアリーレン基(フェニレン基)の他、ナフタレ

50

ン、フェナントレン、アントラセン等の縮合多環式芳香族炭化水素由来のアリーレン基、  
 ビフェニル、ターフェニル等の鎖状多環式芳香族炭化水素由来のアリーレン基等が含ま  
 される。なお、アリーレン基は、各種の置換基で置換されていてもよい。

【0048】

本発明においては、被覆層を形成する際に、ストレートシリコーン樹脂を用いることが  
 できる。ストレートシリコーン樹脂としては、KR271、KR272、KR282、K  
 RR252、KR255、KR152（信越化学工業社製）、SR2400、SR2406  
 、SR2411（東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられる。

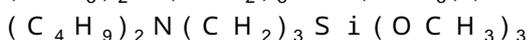
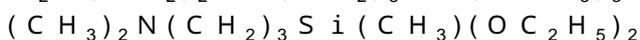
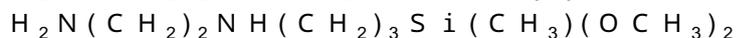
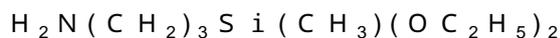
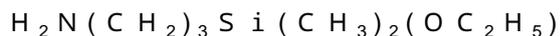
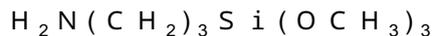
また、被覆層を形成する際に、エポキシ変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン  
 樹脂、フェノール変性シリコーン樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、ポリエステル変性  
 シリコーン樹脂、アルキッド変性シリコーン樹脂等の変性シリコーン樹脂を用いてもよい  
 10  
 。エポキシ変性シリコーン樹脂としては、ES-1001N（以上、信越化学工業社製）  
 、SR2115（東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられ、アクリル変性シリ  
 コーン樹脂としては、KR-5208（信越化学工業社製）等が挙げられ、ポリエステル  
 変性シリコーン樹脂としては、KR-5203（信越化学工業社製）等が挙げられ、アル  
 キッド変性シリコーン樹脂としては、KR-206（信越化学工業社製）、SR2110  
 （東レダウコーニングシリコーン社製）等が挙げられ、ウレタン変性シリコーン樹脂とし  
 ては、KR-305（信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0049】

本発明において、被覆層は、シリコーン樹脂の他に、ポリスチレン、ポリクロロスチレ  
 ン、ポリ（ -メチルスチレン）、スチレン-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-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチ  
 レン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エス  
 テル共重合体（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-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、  
 スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体  
 （スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、ス  
 チレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、  
 スチレン- -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリ  
 ル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチ  
 30  
 レン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹  
 脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、キシレン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール  
 樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フッ素系樹脂等を含含有してもよい。

【0050】

本発明において、被覆層は、アミノシランカップリング剤をさらに含有する。これによ  
 り、耐久性の良好なキャリアを得ることができる。アミノシランカップリング剤としては  
 、以下のようなものが挙げられる。



なお、被覆層中のアミノシランカップリング剤の含有量は、0.001～30重量%で  
 あることが好ましい。

【0051】

芯材粒子の表面に被覆層を形成する方法としては、スプレードライ法、浸漬法、パウダ  
 50

ーコーティング法等の公知の方法を用いることができる。特に、流動層型コーティング装置を用いる方法は、均一な被覆層を形成するのに有効である。

芯材粒子の表面の被覆層の膜厚は、通常、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、 $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましい。被覆層の膜厚は、芯材粒子の粒径と比較して極めて小さいことから、表面に被覆層が形成されているキャリアと芯材粒子の粒径は、実質的に同じである。

#### 【0052】

被覆層中に平均粒径 $0.02 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微粒子を分散含有し、パウダーレオメーターにおいて、ブレードの進入角度 $-5^\circ$ におけるブレード先端速度 $10 \text{mm/s}$ でのトータルエネルギー $E10$ とブレード先端速度 $100 \text{mm/s}$ でのトータルエネルギー $E100$ の比( $E10/E100$ )が $1.00$ 以上 $1.20$ 以下とすることで、トナーとの混合性がさらに良好で帯電の立上りが早くなり、また適正な帯電特性がさらに保持しやすくなる。

10

#### 【0053】

本発明の現像剤は、本発明のキャリアとトナーを主成分として含み、他に、トナー由来の後述するワックスのような潤滑物質、シリコンやフッ素系材料のような離型剤、無機微粒子のような流動性向上剤を含んでいてもよい。

トナーとしては、熱可塑性樹脂を主成分とするバインダー樹脂、着色剤、微粒子、帯電制御剤、離型剤等を含む公知の各種トナーを用いることができる。トナーは、重合法、造粒法等の製造方法を用いて製造することができ、不定形又は球形のトナーが得られる。また、磁性トナー及び非磁性トナーのいずれも用いることができる。

20

#### 【0054】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、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-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-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-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、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、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられる。なお、これらは、単独又は二種以上混合して用いることができる。

30

#### 【0055】

ポリエステル樹脂は、スチレン系樹脂やアクリル系樹脂と比較して、トナーの保存時の安定性を確保しながら、溶融粘度を低下させることができる。ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合反応によって得ることができる。

#### 【0056】

アルコール成分としては、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等のジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和又は不飽和の炭化水素基で置換した2価のアルコール単位体、その他の2価のアルコール単位体、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエスリトール、ジペンタエスリトール、トリペンタエスリトール、ショ糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパン

40

50

トリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等の三価以上の高アルコール単量体が挙げられる。

【0057】

カルボン酸成分としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3 ~ 22の飽和又は不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルと、リノレイン酸からの二量体酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、3, 3 - ジカルボキシメチルブタン酸、テトラカルボキシメチルメタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体酸、これら酸の無水物等の三価以上の多価カルボン酸単量体が挙げられる。

10

【0058】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの重縮合物等を用いることができ、具体的には、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369（以上、三井石油化学工業社製）、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017、（以上、東都化成社製）、エポコート1002、1004、1007（以上、シェル化学社製）等の市販品が挙げられる。

20

【0059】

着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系染顔料、ジスアゾ系染顔料等の公知の染顔料を単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0060】

磁性トナーは、磁性体を含有するが、磁性体としては、鉄、コバルト等の強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、Li系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Ba系フェライト等の微粉末を用いることができる。

30

【0061】

摩擦帯電性を制御するために、トナーは、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ塩、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe等の金属錯体アミノ化合物、4級アンモニウム塩、有機染料等の帯電制御剤を含有してもよい。

【0062】

さらに、トナーは、必要に応じて、離型剤を含有してもよい。離型剤としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、カルナウバワックス、マイクロクリスタリンワックス、ホホバワックス、ライスワックス、モンタン酸ワックス等を単独又は二種以上混合して用いることができる。

40

【0063】

トナーは、この他の添加剤を含有してもよい。良好な画像を得るためには、トナーに流動性を付与することが好ましい。このためには、一般に流動性向上剤として、疎水化された金属酸化物の粒子、滑剤等の粒子を添加することが有効であり、金属酸化物、樹脂、金属石鹸等の粒子を添加剤として用いることができる。添加剤の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、表面を疎水化したSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の無機酸化物等の流動性付与剤、公知のケーキング防止剤及びそれらの表面処理物等が挙げられる。トナーの流動性を向上させるためには、特に、疎水性シリカが好ましく用いられる。

【0064】

50

トナーの重量平均粒径は、3.0～9.0 μmであることが好ましく、3.5～7.5 μmがさらに好ましい。なお、トナーの粒径は、コールターカウンター（コールターカウンター社製）を用いて測定することができる。

現像剤におけるキャリアに対するトナーの割合は、キャリア100重量部あたり、トナー2～25重量部、好ましくは3～20重量部の割合である。

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明は、ここに例示される実施例に限定されるものではない。ただし、部は、重量部を表す。

[実施例1]

（キャリア1の作製）

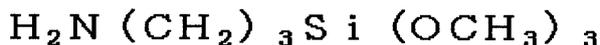
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、及びZnOを後述の量比で含む混合物を、湿式ボールミルを用いて粉砕物の粒子径が1 μm以下になるように粉砕した。このようにして得られた粉砕物にポリビニルアルコールを添加し、次いで、スプレードライヤーにより造粒を行った。この造粒物を電気炉で焼成した後、解砕し、分級し、粒度調整して芯材1を得た。この芯材1の成分分析を行ったところ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が46 mol%、CuOが27 mol%、ZnOが27 mol%であることが確認された。

【0066】

次に、シリコーン樹脂（SR2411、東レダウコーニングシリコーン株式会社製）に対して、平均粒子径0.3 μmのアルミナ粒子をシリコーン樹脂の固形分に対して20重量%となるように調製した液を、0.5 mmのジルコニアビーズが入ったガラス容器に入れて、ペイントシェーカーを使用して、2時間振盪させた。得られた分散液を固形分が10質量%になるように希釈し、この希釈液に、下記化学式で表されるアミノシランカップリング剤をシリコーン樹脂の固形分に対して3質量%添加して混合し、被覆層塗布液を得た。

【0067】

【化3】



【0068】

次に、芯材1に対して被覆層塗布液を、流動床型コーティング装置を用いて、100の雰囲気下で、50 g/分の割合で塗布した。更に、250 ℃で2時間加熱して、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア1を作製した。

【0069】

（トナーの製造）

ポリエステル樹脂100部、キナクリドン系マゼンタ顔料3.5部及び含フッ素4級アンモニウム塩4部をブレンダーで十分に混合した後、2軸式押し機で熔融混練し、放冷した。次に、カッターミルで粗粉砕し、ジェット気流式微粉砕機で微粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級して、重量平均粒径6.8 μm、真比重1.20のトナー母粒子を得た。

更に、トナー母粒子100部に対して、疎水性シリカ粒子R972（日本アエロジル社製）0.8部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、トナーを得た。

100部のキャリア1に対して、トナーの製造で作製したトナー8部を加えて、ボールミルで20分攪拌して、現像剤を作製した。

【0070】

[比較例1]

（キャリア2の作製）

実施例1のキャリア1の作製において、平均粒子径0.3 μmのアルミナ粒子をシリコーン樹脂に添加しない以外は、キャリア1の作製と同様にして、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア2を作製した。

10

20

30

40

50

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0071】

[比較例 2]

(キャリア 3 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、シリコン樹脂 (SR2411、東レダウコーニングシリコン株式会社製) に対して、平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  のアルミナ粒子をシリコン樹脂の固形分に対して 20 重量% となるように調製した液を、スターラーで 10 分間攪拌させた以外は、キャリア 1 の作製と同様にして、表 1 に示す特性を有する、平均被覆層厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア 3 を作製した。

10

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0072】

[比較例 3]

(キャリア 4 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、平均粒子径  $0.7 \mu\text{m}$  のアルミナ粒子をシリコン樹脂の固形分に対して 20 重量% となるように調製した以外は、キャリア 1 の作製と同様にして、表 1 に示す特性を有する、平均被覆層厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア 4 を作製した。

20

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0073】

[実施例 2]

(キャリア 5 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  のアルミナ粒子をシリコン樹脂の固形分に対して 40 重量% となるように調製した以外は、キャリア 1 の作製と同様にして、表 1 に示す特性を有する、平均被覆層厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア 5 を作製した。

30

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0074】

[比較例 4]

(キャリア 6 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、分級及び粒度調整条件を変えた芯材 2 を用いた以外は、キャリア 1 の作製と同様にして、表 1 に示す特性を有する、平均被覆層厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア 6 を作製した。

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 6 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0075】

[比較例 5]

(キャリア 7 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、分級及び粒度調整条件をさらに変えた芯材 3 を用いた以外は、キャリア 1 の作製と同様にして、表 1 に示す特性を有する、平均被覆層厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア 7 を作製した。

40

実施例 1 におけるキャリア 1 の代わりにキャリア 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を作製した。

【0076】

[実施例 3]

(キャリア 8 の作製)

実施例 1 のキャリア 1 の作製において、分級及び粒度調整条件をさらに変えた芯材 4 を

50

用いた以外は、キャリア1の作製と同様にして、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア8を作製した。

実施例1におけるキャリア1の代わりにキャリア8を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。

【0077】

[実施例4]

(キャリア9の作製)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、湿式ボールミルを用いて粉砕物の粒子径が1 μm以下になるように粉砕した。このようにして得られた粉砕物にポリビニルアルコールを添加し、次いでスプレードライヤーにより造粒を行った。この造粒物を電気炉で焼成した後、解砕、分級、粒度調整して芯材5を得た。

得られた芯材5に実施例1と同様にして、被覆層を設け、250℃にて2時間加熱し、乾燥させて、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア9を作製した。

実施例1におけるキャリア1の代わりにキャリア9を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。

【0078】

[実施例5]

(キャリア10の作製)

実施例1のキャリア1の作製において、重量平均粒径0.3 μmのアルミナ粒子の代わりに、重量平均粒径0.03 μmのシリカを被覆層塗布液の固形分量に対して40重量%を添加して被覆層を形成した以外は、キャリア1の作製と同様にして、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア10を作製した。

実施例1におけるキャリア1の代わりにキャリア10を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。

【0079】

[実施例6]

(キャリア11の作製)

実施例1のキャリア1の作製において、重量平均粒径0.3 μmのアルミナ粒子の代わりに、重量平均粒径0.03 μmの酸化チタン粒子を被覆層塗布液の固形分量に対して40重量%を添加して被覆層を形成した以外は、キャリア1の作製と同様にして、表1に示す特性を有する、平均被覆層厚みが0.6 μmのキャリア11を作製した。

実施例1におけるキャリア1の代わりにキャリア11を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。

【0080】

【表1】

キャリア名	芯材名	芯材の組成	磁気 モーメント (emu/g)	E10/E100	Dw (μm)	Dw/Dp	20 μm以下 の重量%	36 μm以下 の重量%
キャリア1	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.10	27	1.1	6	91
キャリア2	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.28	27	1.1	6	91
キャリア3	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.15	27	1.1	6	91
キャリア4	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.23	27	1.1	6	91
キャリア5	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.15	27	1.1	6	91
キャリア6	芯材2	CuZn系フェライト	56	1.11	25	1.2	15	95
キャリア7	芯材3	CuZn系フェライト	56	1.08	38	1.2	0	46
キャリア8	芯材4	CuZn系フェライト	56	1.10	28	1.1	4	90
キャリア9	芯材5	マグネタイト	81	1.14	27	1.1	6	91
キャリア10	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.17	27	1.1	6	91
キャリア11	芯材1	CuZn系フェライト	56	1.18	27	1.1	6	91

10

20

30

40

50

## 【0081】

(現像剤の評価)

以上の現像剤を用いて、画像形成を実験機を用いて行い、その画像品質を評価した。以下に、実験機の条件を記す。現像スリーブ43と感光体1との最近接距離0.3mm、感光体径30mm、感光体線速240mm/secであり、現像スリーブ径18mm、現像スリーブ線速408mm/secとする。現像装置内の現像剤総量は280gである。また、ドクタブレード44と対向するドクタ磁極の法線方向最大磁束密度を示す位置は略0度に設定した。

なお、採用した評価方法は、次の通りである。

(1) 粒状度

10

下記式で定義された粒状度(明度範囲:50~80)を測定し、その数値を、(大変良好):0以上0.1未満、(良好):0.1以上0.2未満、(使用可能):0.2以上0.3未満、x(使用不可):0.3以上のランクに置き換えて評価した。

【数4】

$$\text{粒状度} = \exp(aL + b) \int (WS(f))^{1/2} \cdot VTF(f) df$$

L:平均明度

f:空間周波数(cycle/mm)

WS(f):明度変動のパワースペクトラム

20

VTF(f):視覚の空間周波数特性

a、b:係数

(2) 地汚れ

画像上の地肌部の汚れを目視で評価し、:大変良好、:良好、:使用可能、x:不良(許容不可のレベル)として、判定した。

【0082】

(3) キャリア付着

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てこないため、感光体上から粘着テープで転写して評価した。具体的には、帯電電位(Vd)を-750V、現像バイアス(Vb)をDC-400Vに固定し、地肌部(未露光部)を現像し、感光体上の30cm<sup>2</sup>に付着したキャリアの個数を直接カウントしてキャリア付着の評価を行い、:大変良好、:良好、x:不良(許容不可のレベル)とて、判定した。

30

(4) 10k枚ラン後の地汚れ

トナーを補給しながら画像面積率6%の文字画像チャートで1万枚の通紙ランニングを行い、(2)と同じ方法で地肌部の汚れを目視で評価した。

評価結果を表2に示す。

【0083】

【表 2】

	キャリア名	粒状度	地汚れ	キャリア 付着	10K枚ラン後 の地汚れ
実施例1	キャリア1	○	○	○	○
比較例1	キャリア2	△	×	○	×
比較例2	キャリア3	○	○	○	×
比較例3	キャリア4	△	×	○	×
実施例2	キャリア5	○	○	○	◎
比較例4	キャリア6	○	○	×	○
比較例5	キャリア7	×	○	◎	○
実施例3	キャリア8	○	○	◎	○
実施例4	キャリア9	○	○	◎	○
実施例5	キャリア10	○	○	○	○
実施例6	キャリア11	○	○	○	○

10

## 【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】本実施形態に係るプリンタを示す概略構成図である。

【図2】本発明のプロセカートリッジの一例の概略図である。

【図3】現像装置の要部の構成を示す拡大図である。

20

【図4】本発明に用いたパウダレオメーターのブレードの形状を示す図である。

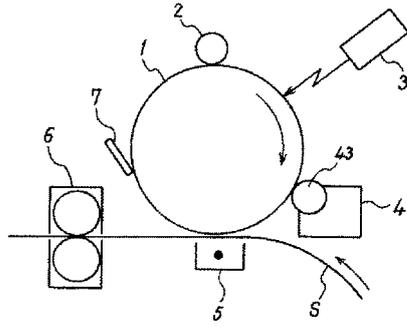
【符号の説明】

【0085】

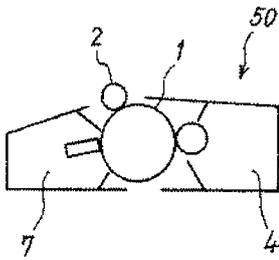
- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 光書込装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 定着手段
- 7 ドラムクリーニング装置
- S 転写紙
- 41 現像容器
- 42 磁石ローラ
- 43 現像スリーブ
- 44 ドクタブレード
- 45 スクリュー
- 50 プロセカートリッジ

30

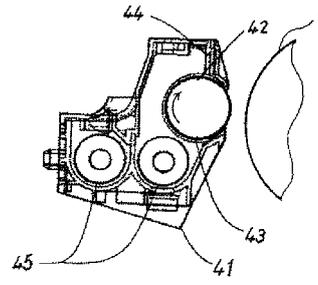
【 図 1 】



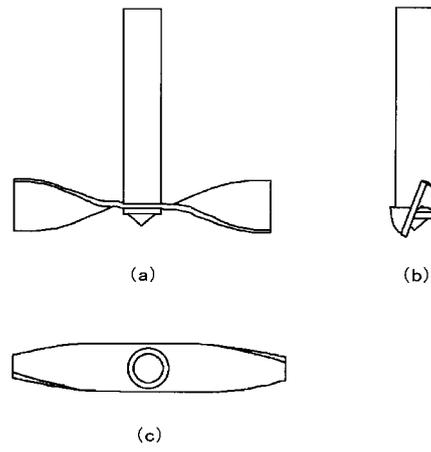
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山口 公利

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 岩附 仁

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) 2H005 BA07 CA12 CA26 CA28 CB07 CB13 EA02 EA05 EA10 FA01