

(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2004-287196

(P2004-287196A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/113	G03G 9/10 361	2H005
G03G 9/087	G03G 9/10	2H077
G03G 9/10	G03G 15/16	2H200
G03G 9/107	G03G 9/10 351	
G03G 15/08	G03G 9/10 321	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-80683 (P2003-80683)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成15年3月24日 (2003.3.24)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	澁谷 裕作 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】クリーナーレス方式を採用した画像形成装置において、潜像担持体表面から転写体へのトナー画像の転写時に、ブラー（画像周囲でのトナー飛散）などの画像ディフェクトを発生させることがなく、高効率で均一な転写を行うことができる静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、及びこれらを用いた画像形成方法を提供することである。

【解決手段】芯材表面に被覆樹脂層を有する静電荷潜像現像用キャリアであって、該被覆樹脂層が導電粉を含み、該被覆樹脂層による芯材の被覆率が芯材質量に対し2.0～5.0質量%の範囲、抵抗が $10^{10} \sim 10^{14} \text{ } \cdot \text{cm}$ の範囲、芯材の体積平均粒径が20～60 μm の範囲であって、かつ、被覆されなかった遊離樹脂を150～1000ppmの範囲で含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリアである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

芯材表面に被覆樹脂層を有する静電荷潜像現像用キャリアであって、該被覆樹脂層が導電粉を含み、該被覆樹脂層による芯材の被覆率が芯材質量に対し2.0～5.0質量%の範囲、抵抗が $10^{10} \sim 10^{14} \text{ } \cdot \text{cm}$ の範囲、芯材の体積平均粒径が $20 \sim 60 \text{ } \mu\text{m}$ の範囲であって、かつ、被覆されなかった遊離樹脂を $150 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲で含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項2】

トナーとキャリアと含有する静電潜像現像剤であって、前記トナーが結着樹脂中にカルボキシル基含有単量体を含む、湿式法で作製された球状トナーであり、前記キャリアが、請求項1に記載のキャリアであって、該キャリアに被覆されなかった遊離樹脂を $150 \sim 1000 \text{ ppm}$ 含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

10

【請求項3】

潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像に現像する工程と、現像されたトナー画像を直接、または、中間転写体を介して被記録体表面に転写する工程とを含み、かつ、ブレードクリーナーレス方式を用いた画像形成方法であって、前記中間転写体が最表面として保護層を有し、該保護層の体積抵抗率が $10^{10} \sim 10^{14} \text{ } \cdot \text{cm}$ の範囲であり、前記現像剤として請求項2に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像する際に用いる静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法などによる静電潜像形成を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程で感光体（潜像担持体）表面に静電潜像を形成し、トナーを含む静電潜像現像剤（以下、単に「現像剤」という場合がある）で該静電潜像をトナー画像として現像し、転写、定着工程を経て画像が可視化される。ここで用いる現像剤は、静電潜像現像用トナー（以下、単に「トナー」という場合がある）と静電潜像現像用キャリア（以下、単に「キャリア」という場合がある）とからなる2成分現像剤と、磁性トナーなどのように単独で用いる1成分現像剤とがあるが、前記2成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離がなされているため、制御性がよいなどの理由で現在広く用いられている。

30

【0003】

また、上記キャリアは、一般的に表面に樹脂被覆層を有するキャリアと樹脂被覆層を有しないキャリアとに大別されるが、帯電諸特性/現像剤寿命を考慮した場合に樹脂被覆キャリアの方が優れていることから、様々な樹脂被覆キャリアが開発されかつ実用化されている。

40

【0004】

この樹脂被覆キャリアに要求される特性には種々のものがあるが、トナーに適切な帯電性（電荷量、電荷分布、極性）を安定して付与できること、環境の変化に対しても安定な帯電特性を示すこと、その適切かつ安定な帯電性を長期にわたって維持できること、などが特に求められている。これらの要求を満たすため、キャリアとしては、適当な電気的性質を有し、また湿度や温度等の環境変化に対する耐性を有し、耐衝撃性、耐摩擦性が高く、加えて長期的に一定の帯電付与性能を維持できることが重要である。それ故、これまでに様々な樹脂被覆キャリアが提案されてきた。

【0005】

前記2成分現像剤におけるトナーは、キャリアとの摩擦帯電により帯電する。しかしなが

50

ら、摩擦帯電では環境状況により帯電レベルが変化し易い。一般的に、トナーは低温低湿下では高帯電となり易く、高温高湿下では低帯電となり易い。このため、環境変化に伴う高帯電時の低濃度化や、低帯電時のカブリの発生が大きな問題となっていた。

【0006】

トナーの製法は、従来の乾式の溶融混練粉碎法で作る方法と、液中でトナーを造粒する湿式法とに大別される。トナーの小径化、粒度分布のシャープネス化、形状制御の自由度、製造のエネルギーコスト低減等の観点から、湿式法が評価されつつある。しかし、液中で造粒するため、トナー表面に親水基が残存し易く、高湿下で吸湿の原因となり、帯電特性が悪化する傾向がある。このため、湿式法で得たトナーを含有するこれまでの現像剤は、高湿下において帯電特性が劣化する欠点を有していた。

10

【0007】

また、前記粉碎法により得られるトナーの粒子形状は一般に不定形であることが知られているが、上記の重合あるいは溶解等を用いた湿式法により得られるトナーは、その粒子形状がほぼ球形である点で特徴がある。そして、その粒子形状がほぼ球形であるため、トナーの像担持体表面との接触面積が小さくなってその像担持体表面に対する付着力も小さくなる結果、粉碎法によるトナーに比べて転写効率が非常に良くなるというメリットがあることが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0008】

しかし、上記のようにして作製された小粒径トナーや球形トナーは、画像転写後の像担持体表面の残留トナーのクリーニング手段として一般的に用いられているブレードクリーニングではトナーがブレードエッジをすり抜けてしまい、クリーニング不良が発生してしまうことが問題となっていた。

20

【0009】

一方、キャリアに関しては、キャリア被覆樹脂の帯電特性をみると、環境変化に伴う帯電量変化（以下環境差という）は帯電能力が高い樹脂ほど大きくなる傾向がある。たとえば、被覆樹脂にポリメチルメタクリレートを用いたキャリアは、ポリスチレンを用いたキャリアより帯電レベルが高く、環境差も大きい。すなわち、極性の高い官能基を有する樹脂は、帯電レベルは高く、環境差も大きい。逆に極性の低い樹脂は、環境差は小さいが、帯電レベルも低くなる傾向がある。このため、所望の帯電レベルを保持し、環境差の小さな現像剤を得ることは一般的に困難であった。

30

【0010】

また、キャリアの要求特性には、所望の帯電レベルを長期にわたって維持すべき帯電維持特性がある。キャリアの劣化については、従来より主に2つの原因が挙げられている。1つは、キャリア被覆樹脂表面へのトナー成分の固着（汚染）である。キャリアとは逆極性のトナーや外添剤が被覆樹脂表面に付着すると、キャリアの帯電能力が低下する。また、絶縁性のトナーが付着することにより抵抗が上昇する。もう1つは、経時的にストレスを受けて被覆樹脂が剥がれることである。被覆樹脂量の少なくなると帯電能力が低下し、また、芯材が露出すると帯電能力が低下し、抵抗も低下する。

【0011】

これらの問題に対し、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を用いて被覆樹脂の表面エネルギーを下げてキャリア表面の汚染を防止したり、被覆樹脂の強度を上げて被膜の剥がれや欠けを抑制することが提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、低表面エネルギー材料は芯材との密着性が悪く、被覆樹脂の耐汚染性と耐剥離性を同時に備えることは大変難しい。

40

また、このような事情から、従来の樹脂被覆キャリアにおいては、通常キャリアに被覆されない遊離樹脂が、キャリア中に100ppm以下程度存在していた。

【0012】

一方、記録画像の形成工程において、トナー画像を被記録体である記録シート（被記録体）に転写する方法としては、感光体ドラムから記録シートに対して直接トナー画像を転写する方法の他、無端フィルム状の中間転写ベルト（中間転写体）にトナー画像を一次転写

50

した後に、これを記録シートに二次転写する方法等が用いられている。このうち、中間転写ベルトを用いる転写方法は、複数色のトナー像の重ね合わせが必要とされるフルカラー画像の形成に最適であり、カラー複写機等に採用されている。

【0013】

記録シートを挟んで感光体ドラムや中間転写体等の潜像担持体と対向する位置に、コロナ放電器やバイアスロール等の転写部材を配置しており、これら転写部材によって記録シートの裏面にトナーの帯電電荷と逆極性の電荷を与えることで、トナー画像を記録シートの表面に静電転写するように構成されている。例えば、トナーの帯電極性がマイナス(-)の場合、記録シートの裏面に配設した転写部材にはプラス(+)の転写バイアスを印加し、記録シートの裏面に対してプラス(+)の電荷を与えることになる。

10

【0014】

このような方式によるトナー画像の静電転写に影響を与えるような因子としては、温度、湿度等の環境要因や記録シートの種類が挙げられる。すなわち、これらの影響因子は、記録シートの抵抗値の変動をもたらすため、たとえ同じ大きさの転写バイアスを印加したとしても、これら影響因子によっては十分な転写電界を潜像担持体と記録シートとの間に発生させることができず、転写効率を著しく悪化させてしまう。また、転写部材としてバイアスロールを用いる場合には、経時的な使用に伴うバイアスロールの抵抗値の変動も静電転写に影響を与える因子として考えられる。

【0015】

そして、このような画像形成方法(画像形成装置)においては、潜像担持体からのトナー画像を中間転写体や被記録体に転写する工程が高画質の観点から重要であり、該転写を均一に、高効率で行うことが望まれる。また、潜像担持体に対するクリーナーレスの要求からも、高効率の転写が必須である。

20

しかし、前記のような理由から、上記要求には十分対応できないのが現状である。

【0016】

【特許文献1】

特開平9-15902号公報

【特許文献2】

特開2002-214846号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。

すなわち、本発明は、クリーナーレス方式を採用した画像形成装置において、潜像担持体表面から中間転写体や被記録体へのトナー画像の転写時に、ブラー(画像周囲でのトナー飛散)などの画像ディフェクトを発生させることがなく、高効率で均一な転写を行うことができる静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、及びこれらを用いた画像形成方法を提供するものである。

30

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明は、

40

<1> 芯材表面に被覆樹脂層を有する静電荷潜像現像用キャリアであって、該被覆樹脂層が導電粉を含み、該被覆樹脂層による芯材の被覆率が芯材質量に対し2.0~5.0質量%の範囲、抵抗が $10^{10} \sim 10^{14}$ Ω・cmの範囲、芯材の体積平均粒径が20~60 μmの範囲であって、かつ、被覆されなかった遊離樹脂を150~1000 ppmの範囲で含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリアである。

【0019】

<2> トナーとキャリアと含有する静電潜像現像剤であって、前記トナーが結着樹脂中にカルボキシル基含有単量体を含む、湿式法で作製された球状トナーであり、前記キャリアが、<1>に記載のキャリアであって、該キャリアに被覆されなかった遊離樹脂を150~1000 ppm含有することを特徴とする静電潜像現像剤である。

50

【0020】

< 3 > 潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像を現像剤を用いて現像する工程と、現像されたトナー画像を直接、または中間転写体を介して被記録体表面に転写する工程とを含み、かつ、クリーナーレス方式あるいはブレードクリーナーレス方式を用いた画像形成方法であって、前記中間転写体が最表層として保護層を有し、該保護層の体積抵抗率が $10^{10} \sim 10^{14} \cdot \text{cm}$ の範囲であり、前記現像剤として < 2 > に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

< 静電潜像現像剤用キャリア >

本発明の静電潜像現像剤用キャリアは、芯材表面に被覆樹脂層を有する静電荷潜像現像用キャリアであって、該被覆樹脂層が導電粉を含み、該被覆樹脂層による芯材の被覆率が芯材質量に対し $2.0 \sim 2.4$ 質量% の範囲、抵抗が $10^{10} \sim 10^{14} \cdot \text{cm}$ の範囲、芯材の体積平均粒径が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲であって、かつ、被覆されなかった遊離樹脂を $150 \sim 1000 \text{ ppm}$ 含有することを特徴とする。

【0022】

このように、キャリア中に芯材に被覆されない一定量の遊離樹脂を存在させることにより、現像剤として現像工程に用いたときに、現像時にトナーと共に上記遊離樹脂が潜像持体表面へ移行するため、潜像担持体と転写されたトナー画像との付着力を低減させることができ、被記録体や中間転写体への転写を均一に、高効率で行うことができる。

20

【0023】

本発明の静電潜像現像剤用キャリアにおける被覆樹脂層に用いられるマトリックス樹脂は、少なくとも、カルボン酸基含有単量体、炭素数が $1 \sim 3$ の直鎖のアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、炭素数が $4 \sim 10$ の直鎖のアルキル基または炭素数が $3 \sim 10$ の枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、及びフッ素含有単量体を含む4種以上の単量体を共重合させたものである。

【0024】

上記マトリックス樹脂において、カルボキシル基含有単量体は、帯電レベルを維持するために有効であり、かつ、芯材への被覆樹脂の密着性を向上させて耐久性を確保するのに有効である。しかし、カルボキシル基含有単量体を用いた被覆樹脂は親水性であるため、吸湿性が高く、高湿下において帯電性を低下する欠点がある。これを解消して環境安定性を改善するために、炭素数が $4 \sim 10$ の直鎖のアルキル基または炭素数が $3 \sim 10$ の枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を配合することが有効である。

30

【0025】

すなわち、炭素数が多い直鎖のアルキル基、または枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、疎水性であるため高湿下において帯電特性を悪化させない。炭素数の多い直鎖アルキル基はガラス転移点が低くなるが、枝分かれを有するアルキル基を用いるとガラス転移点を高くでき、キャリアの流動性を確保するのに有効である。しかし、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、被膜の強度を低下させ、高トナー濃度下で帯電不良を生じさせる場合がある。

40

【0026】

これを改善するために、炭素数が $1 \sim 3$ の直鎖のアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を配合することが有効である。この(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、環境依存性が高いが、炭素数が $4 \sim 10$ の直鎖のアルキル基または炭素数が $3 \sim 10$ の枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を併用することにより、これを改善することができる。

【0027】

50

また、前記カルボキシル基含有単量体を用いると、水との接触角が小さくなり、トナーや外添剤に汚染され易くなるが、これを抑制するために、フッ素含有単量体を配合して被覆樹脂層の接触角を大きくすることにより、耐汚染性が改善され、長期にわたって帯電性を維持できる。

【0028】

本発明で使用する前記カルボキシル基含有単量体は、例えば、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、10-ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸、カルボキシルスチレンのようなカルボキシル基を有するスチレン誘導體や、p-カルボキシルスチレンのようにカルボキシル基を2つ以上含むもの等が挙げられる。

【0029】

カルボキシル基含有単量体の配合量は、被覆樹脂層の密着性、環境安定性、さらに、後述するキャリアに被覆されない遊離樹脂量を好ましい範囲とするため、を発現させる観点から、マトリックス樹脂を構成する全単量体に対して、0.1~15.0質量%の範囲で配合するのが好ましく、0.5~10.0質量%の範囲で配合することがより好ましい。カルボン酸基含有単量体の配合量が0.1質量%を下回ると、帯電レベルが不足し、キャリア芯材への被覆樹脂層の密着性が低下して耐久性を確保することができない場合がある。また、15質量%を超えると、マトリックス樹脂の粘性が高くなり、芯材への均一な被膜の形成が難しくなり、環境安定性が損なわれる場合がある。

【0030】

本発明で使用する炭素数が1~3の直鎖のアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。また、炭素数が4~10の直鎖のアルキル基または炭素数が3~10の枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ターシャルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャルペンチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、イソヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0031】

本発明で使用する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の配合量は、前記のカルボキシル基含有単量体、及び後述するフッ素含有単量体を除いた残部、若しくは前記4種の単量体に対して付加的に単量体を加えるときには、付加的な単量体も除いた残部である。また、炭素数が1~3の直鎖のアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体Aと、炭素数が4~10の直鎖のアルキル基または炭素数が3~10の枝分かれを有するアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体Bとの比(A:B)は、上記の帯電特性、被膜強度、流動性をバランスよく確保する観点から、質量比で10:90~90:10の範囲とすることが好ましく、20:80~80:20の範囲とすることがより好ましい。

【0032】

なお、上記A:Bの質量比は、後述する本発明におけるキャリアに被覆されない遊離樹脂を好ましい範囲とする観点からは、20:80~80:20の範囲とすることが好ましい。

【0033】

本発明で使用するフッ素含有単量体としては、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレートなど、フッ素を含有するフルオロアルキル(メタ)アクリレート系単量体が好適である。本発明で使用するフッ素含有単量体の配合量は、マトリックス樹脂を構成する全単量体に対して、0.1~60.0質量%の範囲であることが好ましく、0.5~50.0質量%の範囲がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。配合量が0.1質量%を下回ると耐汚染性を確保することができない場合があり、60.0質量%を超えると芯材への被覆樹脂層の密着性が低下し、かつ帯電性が低下する場合がある。

【0034】

これらの単量体は、同一の共重合体に存在させることにより、前記の特性を確保することができる。これらの単量体を共重合する方法としては、ランダム共重合法、グラフト共重合法などを採用することができる。グラフト共重合法は、機能を発現させやすく、芯材との密着性を高めることができ、また被覆樹脂層のガラス転移点を上げることができるなどの利点がある。しかし、それぞれの単量体の単独重合体をブレンドしても、相溶性が悪いため前記特性を得ることができない場合がある。

10

【0035】

本発明における被覆樹脂層を構成するマトリックス樹脂は、前記共重合体を必須成分とし、これら以外に他の成分を含んでもよい。それらの樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等を挙げることができる。

【0036】

さらに本発明においては、被覆樹脂層中に導電粉を含有させ、実機での現像電界に近い $10^3 \sim 10^8$ V/cmの電界下におけるキャリア抵抗が、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14}$ cmの範囲に制御されることが必要である。また、キャリア抵抗は $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$ cmの範囲であることが好ましい。

20

【0037】

一般にキャリア芯材表面に被覆樹脂層を設けると、キャリアは 1×10^{14} cmを超える高抵抗になり、現像時に現像電極として働きにくくなるため、特にベタ画像部でエッジ効果が出るなど、ソリッド再現性が低下する。一方、鉄粉系キャリアのように被覆樹脂層を設けない場合には、 1×10^8 cm未満の低抵抗になるため、現像剤中のトナー濃度が低下した時に現像ロールからキャリアへ電荷が注入し、キャリア自体が現像されてしまう不具合が発生しやすく、特殊なシステムに適用される程度であった。これらに対し、キャリア抵抗を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14}$ cmの範囲に制御して中抵抗にしたものは、均一なベタ画像、良好な文字や細線の再現性が可能となる。

30

【0038】

上記キャリアの抵抗(・cm)は以下のように測定した。なお、測定環境は、温度20、湿度50%RHとした。

20 cm^2 の電極板を配した円形の治具の表面に、測定対象となるキャリアを1~3mm程度の厚さになるように平坦に載せ、キャリア層を形成する。この上に前記同様の 20 cm^2 の電極板を載せキャリア層を挟み込む。キャリア間の空隙をなくすため、キャリア層上に載置した電極板の上に4kgの荷重をかけてからキャリア層の厚み(mm)を測定する。キャリア層上下の両電極には、エレクトロメーターおよび高圧電源発生装置に接続されている。両電極に電界が $10^3 \sim 10^8$ V/cmとなるように高電圧を印加し、このとき流れた電流値(A)を読み取ることにより、キャリア抵抗(・cm)を計算する。キャリア抵抗(・cm)の計算式は、下式(1)に示す通りである。

40

$$R = E \times 20 / (I - I_0) / L \quad \text{・・・式(1)}$$

上記式中、Rはキャリア抵抗(・cm)、Eは印加電圧(V)、Iは電流値(A)、 I_0 は印加電圧0Vにおける電流値(A)、Lはキャリア層の厚み(mm)をそれぞれ表す。また、20の係数は、電極板の面積(cm^2)を表す。

【0039】

前記被覆樹脂層中に含有させる導電粉自身の電気抵抗は、 10^8 cm以下であることが好ましく、 10^5 cm以下であることがより好ましい。導電粉の具体例としては、金、銀、銅のような金属；カーボンブラック；酸化チタン、酸化亜鉛のような導電性の金属酸化物単体系；酸化チタン、酸化亜鉛、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ

50

等の微粒子の表面を導電性の金属酸化物で被覆した複合系；などが挙げられる。

【0040】

製造安定性、コスト、電気抵抗の低さという観点からカーボンブラックが特に好ましい。カーボンブラックの種類は特に限定されないが、製造安定性の良いDBP（ジブチルフタレート）吸油量が、50～300ml/100gの範囲のものが好適である。導電粉の平均粒径は、0.1μm以下であることが好ましく、樹脂中への分散を考慮すると一次粒径が50nm以下のものが好ましい。導電粉の添加量は導電粉の種類により異なるが、被覆樹脂層を構成する樹脂中に、1～50質量%の範囲であることが好ましく、3～30質量%の範囲であることがより好ましい。

【0041】

本発明で使用するキャリア芯材は、特に制限されるものではないが、例えば、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズなどを挙げることができる。その中でも、現像方式としてに磁気ブラシ法に採用するときには、磁性材料を使用することが好ましい。キャリア芯材の体積平均粒径は20～60μmの範囲であることが必要であり、20～100μmの範囲が好ましい。

10

【0042】

上記芯材の体積平均粒径が20μmに満たないと、トナー・キャリア間の付着力が高くなり、トナーの現像量が減少し、60μmを超えると、磁気ブラシが粗くなり、きめ細かい画像が形成され難くなる。なお、上記のキャリア芯材の真比重は4～6g/cm³程度の範囲である。

20

【0043】

キャリア芯材としては、樹脂中に磁性粉を分散した球形コアを使用することもできる。この球形コアは比重が小さいため、トナー及びキャリアに対するストレスを抑制することができる利点があり、被覆樹脂と組み合わせることにより、帯電維持性及び環境安定性を確保する上で有効である。なお、磁性粉分散型キャリアコアに用いる樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の架橋系樹脂や、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0044】

上記の球形コアは、体積平均粒径が前記のキャリア芯材と同じ範囲のものを使用でき、形状係数SF1は1.25以下であることが好ましい。また、真比重は3～5g/cm³の範囲が適当であり、飽和磁化は40emu/g以上であることが好ましい。上記形状係数SF1は、スライドガラス上に散布した球形コアの光学顕微鏡像をビデオカメラを介してルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個以上の球形コアについて最大長(ML)と投影面積(A)を測定し、ML²/Aの平均値としてを求めたものである。

30

【0045】

本発明のキャリアの被覆樹脂層による被覆率は、キャリアの芯材質量に対して2.0～5.0質量%の範囲であることが必要であり、2.5～5.0質量%の範囲であることが好ましい。被覆率を上記範囲とすることによって、画質、二次障害、帯電性をバランスさせることができるだけでなく、後述するキャリアに被覆されなかった遊離樹脂の量を本発明に必要な範囲とすることができる。

40

【0046】

上記被覆率が2.0質量%未満では、キャリア表面に磁性体芯粒子が露出しやすくなり、キャリアの電気抵抗が低下しやすくなる。一方、5.0質量%を超えると、前記遊離樹脂量が多くなりすぎるだけでなく、キャリアの流動性の低下が顕著になり、トナーが均一に帯電し難くなる。

【0047】

被覆樹脂層を形成するための原料溶液に使用する溶剤は、前記マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化物などを使用することが

50

できる。

また、樹脂微粒子や導電粉の分散のためには、サンドミル、ダイノミル、ホモミキサー等を用いることができる。

【0048】

被覆樹脂をキャリアの芯材表面に形成する代表的な方法としては、被覆樹脂層形成用原料溶液（例えば、溶剤中にマトリックス樹脂、導電粉、樹脂微粒子等を溶解あるいは分散させた液）を用い、キャリア芯材の粉末をこの溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆樹脂層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードルコーター中でキャリア芯材と被覆樹脂層形成用溶液を混合し、次いで溶剤を除去するニードルコーター法等が挙げられるが、特に溶液を用いたものに限定されるものではなく、塗布するキャリア芯材によっては、樹脂粉末と共に加熱混合するパウダーコート法などを適宜に採用することができる。

10

【0049】

本発明においては、上記方法により製造された樹脂被覆キャリアが、キャリア芯材に被覆されなかった遊離樹脂を150～1000ppmの範囲で含有することが必要であり、また200～450ppmの範囲で含有することが好ましい。該遊離樹脂量をこの範囲とすることにより、現像剤として用いた場合、現像時にトナーと共に現像され、潜像担持体と転写されるトナー画像との付着力を低減させることができ、転写性、転写効率を向上させることができる。

20

【0050】

上記キャリア中の遊離樹脂の含有量は、遊離樹脂粉が作製されたキャリアとは同極の帯電性を有するものであるため、通常の実機における反転現像により潜像担持体表面に現像させ測定することができる。

【0051】

具体的には、現像器に200gのキャリアを充填し、感光体（潜像担持体）の帯電電位を-350V、-200Vの直流成分に振幅（Peak to Peak）1.0kV、周波数4.0kHz、Duty 0.6の交流成分を重畳した現像バイアスを印加した反転現像方式により、白紙現像（表面電位：-100V）で0.89秒間現像を行い、感光体表面に移行した遊離樹脂をテープ転写等で剥離し質量を測定することにより、前記キャリア全量に対する質量比（ppm）として求めた。

30

【0052】

本発明における遊離樹脂は、潜像担持体とトナー画像との間に介在するものであるため、粉体状であることが好ましく、その体積平均粒径は、3～10μmの範囲であることが好ましく、5～7μmの範囲であることがより好ましい。

【0053】

本発明の静電潜像現像用キャリアにおいては、上記のように、被覆樹脂層のマトリックス樹脂の組成を選択し、被覆樹脂層をやや厚めにするることにより、キャリア中での遊離樹脂量を一定量以上とすることができる。また、被覆樹脂層が厚めであっても、導電粉を含有させることにより、キャリア抵抗を前記のように適切な範囲とすることができる。

40

【0054】

< 静電潜像現像剤 >

前記本発明のキャリアは、適当な粒状トナーと混合して静電潜像現像剤として使用される。そして、この静電潜像現像剤中には、前記のようにキャリアに遊離樹脂が一定量含まれるため、現像剤として使用した場合に、トナーと共に遊離樹脂が潜像担持体に移行するため、該潜像担持体と転写されるトナー画像との付着力を低減させ、均一な転写、高効率の転写を実現することができる。

【0055】

本発明のキャリアとしては、前述のように、被覆樹脂層にカルボキシル基含有単量体を含むマトリックス樹脂を用いるところから、アニオン性基であるカルボキシル基によりキャ

50

リアの負帯電性が高くなり、負極性のトナーに対する帯電能力が低減することがある。そこで、本発明では、前記本発明のキャリアと用いるトナーとして、結着樹脂としてカルボキシル基含有単量体を含むトナーを使用することにより、トナー側の負帯電性を向上させ、現像剤としての帯電特性を維持することとしている。

【0056】

トナー結着樹脂のカルボキシル基含有単量体は、前記キャリア被覆樹脂層のマトリックス樹脂として例示したものを使用することができるが、このマトリックス樹脂と同じものでもよいし、異なる構造のものであってもよい。カルボキシル基を含有していれば、同一の効果を得ることができる。

【0057】

本発明のトナー粒子としては、前記形状係数 $SF1$ が $100 \sim 135$ の範囲のものが好ましく、そのようなトナーを製造するには湿式法が適している。湿式法には、1 結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させた樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液、離型剤分散液、必要に応じて帯電制御剤等の分散液を混合し、凝集粒子を形成し、加熱融合させてトナー粒子を得る乳化重合凝集法、2 結着樹脂を得るための重合性単量体と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合してトナー粒子を得る懸濁重合法、3 結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法などがある。その中でも、本発明には乳化重合凝集法が最適である。また、これらの方法で得たトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着させ、加熱融合してコアシェル構造のトナーとしてもよい。

10

20

【0058】

本発明におけるトナーに用いる結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、10-ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸、カルボキシルスチレン等のカルボキシル基を有するスチレン誘導體類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体及び共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等を挙げることができる。

30

【0059】

また、本発明のトナーに用いる着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー128、C.I.ピグメント・イエロー151、C.I.ピグメント・イエロー155、C.I.ピグメント・イエロー173、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ピグメント・イエロー185、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

40

【0060】

50

本発明のトナーに用いる離型剤としては、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシャートロブシュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

【0061】

また、本発明の静電潜像現像用トナーには、必要に応じて帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を用いることができる。なお、イオン強度の制御と廃水汚染の低減の点で水に溶解し難い材料を使用するのが好ましい。本発明におけるトナーは、磁性材料を内包する磁性トナー、磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

10

【0062】

本発明におけるトナー粒径は、高画質化に伴い小径とする傾向に有り、個数平均粒子径D50で5.0~7.0 μ mの範囲が好ましい。個数平均粒子径D50が5.0 μ m未満であると、トナー粒子の表面積が大きくなり、静電的付着力が増大し、転写効率が極端に低下する場合がある。また、個数平均粒子径D50が7.0 μ mより大きいと、現像工程、転写工程におけるトナーの飛び散りが顕著になるため、静電潜像の再現性が低下してしまい、高品位画質を得ることが困難となる場合がある。

なお、個数平均粒子径を上記範囲とすることは、フルカラー画像形成において、カラー再現性に優れる点からも好ましい。

【0063】

また、本発明におけるトナー粒子の個数平均粒子径変動は、25以下であることが必要であり、20以下であることが好ましい。個数平均粒子径変動が大きいと、小径トナー粒子と大径トナー粒子とのサイズ差が大きくなる。このサイズの差により、トナー粒子1個当たりの表面積の差が大きくなる。現像器中のトナーの表面電荷密度は、上記表面積に対応するため、前記トナー粒子1個当たりの表面積の差は、トナー粒子1個当たりの帯電量の差となって表れることとなる。

20

【0064】

したがって、個数平均粒子径変動が25より大きくなると、トナー粒子1個当たりの帯電量の差が大きくなる。そして、この帯電量の差により、各着色粒子ごとの最適転写電界が異なってくるため、異なった帯電量の着色粒子を、1つの転写条件で同時に、しかも非常に高い効率で転写することは困難になってくる。

30

【0065】

なお、上記個数平均粒子径変動とは、一定数のトナー粒子についての個数平均粒子径D50の測定値について統計処理を行い、その平均値に対する標準偏差を百分率で表したものである。具体的な測定法については後述する。

【0066】

本発明におけるトナー粒子の平均円形度は、0.975以上であることが必要であり、0.980以上であることが好ましい。また、トナー粒子の円形度変動は、0.25以下であることが必要であり、0.20以下であることが好ましい。

【0067】

上記平均円形度は、1.0の場合が真球であり、数値が低いほど異形度が大きくなっていく。平均円形度が0.975未満の場合、トナー粒子の異形度が大きくなり、表面積が大きくなる。表面積が大きくなると静電的付着力が増大し、転写効率が極端に低下する。また、異形度が大きいと着色粒子表面の凹部に外添剤が埋まり込み、実質的に外添剤の機能(帯電付与/スパーサー効果)が低下してしまう。これらの影響で、高転写効率を達成することは困難になる。

40

【0068】

また、上記円形度変動が0.25より大きいと、トナー粒子の形状の分布が大きくなるため、トナー粒子ごとの外添剤付着状態が均一ではなくなる。そして、この外添剤付着状態のバラツキが帯電量のばらつきとなるため、異なった帯電量のトナー粒子を、1つの転写

50

条件で同時に、しかも非常に高い効率で転写することは困難になってくる。

【0069】

ここで、上記平均円形度とは、一定数のトナー粒子について画像解析を行い、撮影された各々のトナー粒子に対して下式により円形度を求め、それらを平均した値である。また、上記円形度変動は、このようにして求めた各々の円形度について、統計処理を行い、その平均値に対する標準偏差を百分率で表したものである。

$$\text{円形度} = \text{円相当径周囲長} / \text{周囲長} = 2 A^{1/2} / P M$$

(上式において、Aは粒子の投影面積、PMは粒子の周囲長を表す。)

【0070】

前記トナー粒子の個数平均粒子径、個数平均粒子径変動、平均円形度、及び円形度変動は、フロー式粒子像解析装置FPIA-2100(Sysmex社製)を用い、少なくとも5000個以上のトナー粒子について各々画像解析を行い、統計処理することによって求めた。

【0071】

前記トナーには、クリーニング助剤あるいは転写助剤として、ポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等を外添剤として使用することができる。また、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化セリウム等の小径無機微粒子を外添剤として使用することもできる。必要に応じて上記小径無機微粒子に表面処理を施したものを使用してもよい。

【0072】

上記外添剤としては、少なくとも真比重が1.0~1.9の範囲の単分散球状粒子を用いることが好ましい。このような外添剤を用いることで、トナーにかかる応力を緩和し高転写効率を維持させることができる。

【0073】

また、トナー粒子の個数平均粒子径D50と上記単分散球状粒子の体積平均粒径Dadとの比率を、 $25 \leq D50 / Dad \leq 80$ の範囲とすることが好ましく、 $40 \leq D50 / Dad \leq 70$ の範囲とすることがより好ましく、 $50 \leq D50 / Dad \leq 60$ の範囲とすることがさらに好ましい。このようにすることで、トナーと静電潜像担持体や中間転写体との接触面積を小さくし(スペーサー効果)、静電的付着力を低下させ、転写効率を更に高めることができる。

【0074】

上記D50/Dadは、単分散球状粒子とトナー粒子の粒径との比率であり、スペーサー効果の指標となる。D50/Dadが25未満であると、トナー粒子サイズと比較して外添剤サイズが相対的に大きくなり、単分散球状粒子が着色粒子から離脱しやすくなり、非静電的付着力低減に有効に働かないと同時に、接触部材に単分散球状粒子が移行しやすくなり、帯電阻害、画質欠陥等の二次障害を引き起こしやすくなる。

【0075】

単分散の定義としては凝集体を含め平均粒径に対する標準偏差で議論することができ、標準偏差としてD50×0.22以下であることが望ましい。前記単分散球状粒子における球状の定義としてはWadellの球形度で議論ができ球形化度が0.6以上、好ましくは0.8以上であることが望ましい。

【0076】

前記外添剤をトナーと混合するには、たとえばV型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機を用いて行うことができる。

【0077】

本発明の静電潜像現像剤としては、前述の本発明の静電潜像現像用キャリア100質量部に対し、トナーが4~14質量部の範囲で混合され調整されることが好ましい。そして、この現像剤中には、前記キャリアに被覆されなかった遊離樹脂が150~1000ppm含有されることが必要であり、250~500ppm含有されることが好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

上記現像剤中の遊離樹脂量は、前述のキャリア中における遊離樹脂量の測定において、キャリアの代わりに現像剤を用いた以外は同様にして求めることができる。なお、この場合には白紙電位で現像を行うため、現像剤中のトナーは潜像担持体に現像されることはない。

【0079】

本発明で使用する現像剤担持用磁気スリーブは、材質、磁力等公知のものを用いることができるが、スリーブ表面は十点平均粗さ R_z が $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 、算術平均粗さ R_a が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の微細な凹凸を持たせることにより、現像剤の搬送安定性を確保し、キャリアの飛散を抑制し、ディフエクトのない良好な画像を形成することができる。なお、通常用いられるスリーブは R_z が $10 \mu\text{m}$ 以下のものが主流であるが、小径のキャリア、形状係数の小さいキャリア（形状係数 $SF1$ が 125 より小さいもの）、小径のトナー、形状係数の小さいトナー（形状係数 $SF1$ が 135 より小さいもの）のいずれかを用いるとき、あるいは、それぞれを組み合わせるときのときは、現像剤の搬送が不安定となるので、これらの現像剤を使用するときには、上記の磁気スリーブを使用することが、現像剤の特性を最大限に引き出すのに有効である。

【0080】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像を現像剤を用いて現像する工程と、現像されたトナー画像を転写体表面に転写する工程とを含み、かつ、クリーナーレスあるいはブレードクリーナーレス方式を用いたものである。

【0081】

前記静電潜像を形成する工程とは、潜像担持体の表面を、帯電手段により一様に帯電した後、レーザー光学系やLEDアレイなどで潜像担持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。前記帯電手段としては、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、潜像担持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、潜像担持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電器が好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよいが、ローラー状部材が好ましい。

本発明の画像形成方法は、静電潜像を形成する工程においてなんら特別の制限を受けるものではない。

【0082】

前記現像剤を用いて現像する工程とは、潜像担持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤担持体を接触若しくは近接させて、前記潜像担持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、潜像担持体表面にトナー画像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、本発明に用いられる2成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。また、現像はいわゆる正規現像方式であっても、反転現像方式であってもよいが、反転現像方式を用いることが好ましい。本発明の画像形成方法は、現像方式に関し、特に制限を受けるものではない。

【0083】

前記転写する工程とは、潜像担持体表面に形成されたトナー画像を、被記録体や中間転写体に転写して転写画像を形成する工程である。転写体としては、1回の転写で画像形成する場合は記録紙（被記録体）への直接転写となるが、カラー画像形成の場合は、上記中間転写体として中間転写ドラムまたはベルトを用い、これらに各色トナーを1次転写したのち、紙等の被記録体に2次転写するのが好ましい。

【0084】

感光体からのトナー画像を紙あるいは中間転写体に転写する転写装置としては、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を均一に帯電する手段としては有効であるが、転写体

10

20

30

40

50

である用紙等に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や感光体の劣化を引き起こすので、弾性材料からなる導電性の転写ロールを像担持体に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式が好ましい。

【0085】

本発明においては、前記中間転写体が最表層として保護層を有し、該保護層の体積抵抗率が $10^{10} \sim 10^{14} \text{ } \cdot \text{cm}$ の範囲であることが好ましい。潜像担持体からのトナー画像を転写する工程は、高画質化の観点から重要であり、そのためには、転写体表面の抵抗を潜像担持体表面のトナー画像の抵抗（高抵抗）に近づけることが好ましい。このように設定することによって、転写時のトナー画像の電荷分布を変化しにくくし、ブラーなどのディフェクトを抑制することができる。

10

【0086】

なお、前記保護層の体積抵抗率は、円形電極（例えば、三菱油化（株）製ハイレスターIPのHRプローブ）を用い、JIS K 6991に従って測定することができる。

本発明の画像形成方法においては、転写装置に関し、特に制限を受けるものではない。

【0087】

本発明の画像形成方法では、潜像担持体表面の残留トナーをクリーニングするクリーニング手段を全く設けないクリーニングレス方式、あるいはクリーニング手段としてブレードを用いないブレードクリーナーレス方式を用いる。具体的には、前記転写工程で、トナー画像の転写効率をできるだけ高めることによって潜像担持体表面の残留トナーが実質的に無くなると、クリーニング工程が実質的に不要となる。また、残留トナーをブレードクリーニングせず静電ブラシ等で一度トラップさせ、ある程度溜め込んだ後に、その残留トナーを吐き出させるブレードクリーナーレスシステムを用いる。

20

【0088】

本発明においては、現像剤中の遊離樹脂を感光体表面に存在させるため、例えば、ブレードクリーナーが設けられていると、上記遊離樹脂もクリーニングされてしまい、トナー画像の高転写効率を維持することができない。逆に、本発明においては、遊離樹脂を感光体表面に存在させることで、クリーナーレス方式を採用することができる。

【0089】

また、本発明においては、最終的に被記録体に形成されたトナー画像を定着させるため、定着工程が含まれる。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置は、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着トナー画像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとの間に未定着トナー画像が形成された被記録体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。なお、本発明の画像形成方法は、高速プロセスに対して特に好ましく用いられるものであり、このようなプロセスに対応するため、定着温度は180以上、好ましくは200程度に設定される。

30

40

本発明の画像形成方法においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

【0090】

以上のような画像形成方法において、現像剤として前記本発明の静電潜像現像剤を使用することにより、均一で高効率の転写を長期にわたって行うことができる。

【0091】

図1に、本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置の例を概略図として示す。

図1における画像形成装置は、接触帯電装置、潜像担持体、現像装置、中間転写体を用いた、クリーナーレス電子写真方式、レーザービーム走査露光方式のフルカラー画像形成装置であり、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）の4色のトナー画像を形成するそれぞれの個別の潜像担持体1y、1m、1c、1kを有する。潜像担持体

50

としては負極帯電性の有機感光体を使用している。

【0092】

各潜像担持体 1 y、1 m、1 c、1 k は、それぞれの帯電器 2 y、2 m、2 c、2 k により一様に帯電されたあと、変調されたレーザビーム L y、L m、L c、L k により、その表面に静電潜像が形成される。前記像担持体 1 y、1 m、1 c、1 k 表面の静電潜像は、現像器 3 y、3 m、3 c、3 k によりトナー画像に現像される。その現像されたトナー画像は、各 1 次中間転写ロール 4 y m、4 c k (中間転写体) に二色づつ転写される。1 次転写で転写されたトナー画像は、2 次中間転写ロール 5 (中間転写体) に転写される。2 次中間転写ロール 5 に転写されたカラートナー画像は、転写ロール 6 により最終転写紙 7 (被記録体) に一括して転写される。尚、上記 1 次中間転写ロール、2 次中間転写ロール、転写ロールには、図示しない電源により正極性のバイアスが印加されるようになっており、負極性のトナーを静電転写できるようになっている。

10

【0093】

前記接触帯電装置の帯電部材としては、例えば、導電性または半導電性のロール等が用いられ、前記潜像担持体に対し、通常、直流電流を印加するが、交流電流をさらに重畳させて印加してもよい。前記潜像担持体は、例えばこのような帯電装置により、通常 - 300 ~ - 1000 V の範囲に帯電される。また、前記の導電性または半導電性のロールは、単層構造でも多層構造でも良い。

【0094】

上記導電性または半導電性のロールは、例えば、金属シャフトの周囲に中間層、表面層を設けて構成される。該中間層は導電性弾性層が好ましく、発泡体層であっても 3 次元網目構造等の弾性層であってもよい。弾性層が低硬度の弾性層の場合、帯電ロールの変形が自在となり、潜像担持体とのニップ幅の確保が可能となる。

20

【0095】

次に、前記中間転写体の構成について説明する。図 1 に示す画像形成装置の中間転写ロール 4 m y、4 c k、5 は、基材表面に、安定した転写領域を形成することを目的としたゴム弾性層が形成され、更にゴム弾性層の表面に、必要に応じて、リーク防止とゴム弾性層のブリード成分の滲み出しを遮断するブリードブロック層として機能をもつ中間層が形成され、更に中間層表面にトナー離型性の高い保護層が形成されている。

【0096】

上記ゴム弾性層の材料としては、ポリウレタン、塩素化ポリイソブレン、NBR、クロロプレンゴム、EPDM、水素添加ポリブタジエン、ブチルゴム、シリコンゴム等を 1 種類、又は 2 種類以上をブレンドしてなる材料を用いることができる。これらの基材に用いる樹脂材料及び弾性材料に、必要に応じて、電子伝導性を付与する導電剤やイオン伝導性を付与する導電剤を 1 種類又は 2 種類以上を組み合わせる添加する。

30

【0097】

前記表面の保護層の材料は、摩擦抵抗の低減、表面粗さ低減による残留トナークリーニング性の向上とした目的を達成できるものであれば、特に限定されるものではないが、一般的にポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、又は、フッ素系樹脂ポリマーをアルコール可溶性ナイロン系、シリコン樹脂系、などに溶解、分散した塗料を使用する事ができる。これらの保護層はディップコート、スプレーコート、静電塗装、ロールコートなどにより塗布することが可能で、膜厚は 5 μm ~ 20 μm 程度が適当である。あまり厚く塗布してしまうと、下層の弾性力が阻害されて、転写の際に、トナー画像との密着性が低下してしまう。

40

【0098】

次に、上記ゴム弾性層、保護層の抵抗について説明する。基本的にゴム弾性層の体積抵抗は、極端な除電を必要としない状態での抵抗であれば、できるだけ絶縁領域が好ましく、 10^{12} ~ 10^{14} $\cdot \text{cm}$ 程度に設定している。この抵抗領域では、基材中には抵抗調整材等は一切混入させていない。また、最表面の保護層は体積抵抗率は 10^{13} ~ 10^{14} $\cdot \text{cm}$ になるように調整している。

50

【0099】

図1に示す画像形成装置のように、1次中間転写ロール4my、4ck、2次中間転写ロール5を用いる場合には、これらの中間転写体の保護層の体積抵抗値は、すべて $10^{10} \sim 10^{14} \cdot \text{cm}$ の範囲とすることが好ましい。また、本発明に用いられる画像形成装置は、図1のような3段階転写方式に限られるものではなく、2段階転写方式や、1段階転写方式のものであってもよい。

【0100】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

まず、実施例及び比較例に用いたキャリア、トナー及び現像剤の製造、調製について説明する。

<マトリックス樹脂Aの調製>

キャリアの被覆樹脂層形成のために用いる樹脂として、以下のようにしてマトリックス樹脂Aを調製した。

メチルメタクリレート38質量部、イソブチルメタクリレート50質量部、メタクリル酸2質量部、及び、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート10質量部を用い、トルエン溶媒を用いた溶液重合によりランダム共重合させて、重量平均分子量Mwが52000のマトリックス樹脂Aを得た。

【0101】

<キャリアIの製造>

・Mn-Mg系フェライト粒子(真比重： 5.0 g/cm^3 、体積平均粒径： $40 \mu\text{m}$ 、飽和磁化： 65 emu/g)100質量部

・マトリックス樹脂A 1.9質量部

・カーボンブラック(キャボット社製：VXC72、平均粒径： $0.13 \mu\text{m}$ 、DBP値： 170 ml/100g) 0.2質量部

・トルエン 20質量部

【0102】

フェライト粒子を除く上記成分と、ガラスビーズ(粒径： 1 mm 、トルエンと同量)とを関西ペイント社製サンドミルに投入し、回転速度 1200 rpm で30分間攪拌して被覆樹脂層形成用溶液を調製した。次に、この被覆樹脂層形成用溶液と前記フェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、温度を 60 に保って10分間攪拌した後、減圧してトルエンを留去することにより被覆樹脂層を形成した後、目開き $75 \mu\text{m}$ の網で篩分してキャリアIを得た。

【0103】

キャリアIの被覆樹脂層の厚みは $0.8 \mu\text{m}$ であった。また、 $10^3 \cdot 8 \text{ V/cm}$ の電界下でのキャリア抵抗は、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}$ であった。

【0104】

<キャリアIIの製造>

・Mn-Mg系フェライト粒子(真比重： 5.0 g/cm^3 、平均粒径： $40 \mu\text{m}$ 、飽和磁化： 65 emu/g)100質量部

・マトリックス樹脂A 1.75質量部

・カーボンブラック(キャボット社製：VXC72、平均粒径： $0.13 \mu\text{m}$ 、DBP値： 170 ml/100g) 0.05質量部

・トルエン 20質量部

【0105】

フェライト粒子を除く上記成分とガラスビーズ(粒径： 1 mm 、トルエンと同量)を関西ペイント社製サンドミルに投入し、回転速度 1200 rpm で30分間攪拌して被覆樹脂層形成用溶液を調製した。次に、この被覆樹脂層形成用溶液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、温度を 60 に保って10分間攪拌した後、減圧してトルエンを留

10

20

30

40

50

去することにより、被覆樹脂層を形成し、これを目開き75 μmの網で篩分してキャリアIIを得た。

【0106】

キャリアIIの被覆樹脂層の厚みは0.6 μmであった。また、 $10^3 \cdot 8$ V/cmの電界下でのキャリア抵抗は、 1×10^8 cmであった。

【0107】

<トナーの作製>

(各分散液の調製)

- 樹脂微粒子分散液(1)の調製 -

- ・スチレン 370質量部
- ・n-ブチルアクリレート 30質量部
- ・アクリル酸 8質量部
- ・ドデカンチオール 24質量部
- ・四臭化炭素 4質量部

10

【0108】

以上の成分を混合し溶解して原料溶液を調製し、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニポール400)6質量部及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)10質量部をイオン交換水550質量部に溶解したものに、上記の原料溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入し、窒素置換を行った後、

20

前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70になるまでオイルバスで加熱し、70で5時間そのまま乳化重合を継続して、樹脂微粒子分散液(1)を得た。

この樹脂微粒子は、体積平均粒径が155 nm、Tgが59、重量平均分子量Mwが12,000であった。

【0109】

- 樹脂微粒子分散液(2)の調製 -

- ・スチレン 280質量部
- ・n-ブチルアクリレート 120質量部
- ・アクリル酸 8質量部

【0110】

以上の成分を混合し溶解して原料溶液を調製し、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニポール400)6質量部及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)12質量部をイオン交換水550質量部に溶解したものに、上記の原料溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70になるまでオイルバスで加熱し、70で5時間そのまま乳化重合を継続して、樹脂微粒子分散液(2)を得た。

30

この樹脂微粒子は、体積平均粒径が105 nm、Tgが53、重量平均分子量Mwが550,000であった。

【0111】

- 着色分散液(1)の調製 -

- ・Cyan顔料(C.I.Pigment Blue 15:3) 70質量部
 - ・ノニオン性界面活性剤 5質量部
- (ノニポール400:三洋化成(株)製)
- ・イオン交換水 200質量部

40

【0112】

以上の成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー(ウルトラタラックスT50:IKA社製)を用いて10分間分散し、平均粒子径が220 nmである着色剤(Cyan顔料)粒子が分散された着色分散剤(1)を調製した。

【0113】

50

- 着色分散液 (2) の調製 -

- ・ Magenta 顔料 (C . I . Pigment Red 122) 70 質量部
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 質量部
(ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製)
- ・ イオン交換水 200 質量部

【 0 1 1 4 】

以上の成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー (ウルトラタラックス T 5 0 : I K A 社製) を用いて 10 分間分散し、平均粒子径が 210 nm である着色剤 (Magenta 顔料) 粒子が分散された着色分散剤 (2) を調製した。

【 0 1 1 5 】

- 着色分散液 (3) の調製 -

- ・ Yellow 顔料 (C . I . Pigment Yellow 180) 100 質量部
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 質量部
(ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製)
- ・ イオン交換水 200 質量部

【 0 1 1 6 】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー (ウルトラタラックス T 5 0 : I K A 社製) を用いて 10 分間分散し、平均粒子径が 250 nm である着色剤 (Yellow 顔料) 粒子が分散された着色分散剤 (4) を調製した。

【 0 1 1 7 】

- 着色分散液 (4) の調製 -

- ・ カーボンブラック 50 質量部
(モーガル L : キャボット製)
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 質量部
(ノニポール 400 : 三洋化成 (株) 製)
- ・ イオン交換水 200 質量部

【 0 1 1 8 】

以上の成分を混合し溶解し、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて 10 分間分散し、体積平均粒径が 250 nm の着色剤 (カーボンブラック) を分散してなる着色剤分散液 (4) を得た。

【 0 1 1 9 】

- 離型剤分散液 (1) の調製 -

- ・ パラフィンワックス (日本精蠟 (株) 製 : H N P 0 1 9 0 、融点 85) 50 質量部
- ・ カチオン性界面活性剤 (花王 (株) 製 : サニゾール B 5 0) 5 質量部
- ・ イオン交換水 200 質量部

【 0 1 2 0 】

以上の成分を 95 に加熱して、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径が 550 nm の離型剤を分散してなる離型剤分散液 (1) を得た。

【 0 1 2 1 】

(トナー粒子 1 の作製)

- ・ 樹脂微粒子分散液 (1) 120 質量部
- ・ 樹脂微粒子分散液 (2) 80 質量部
- ・ 着色剤分散液 (1) 30 質量部
- ・ 離型剤分散液 (1) 40 質量部
- ・ カチオン性界面活性剤 (花王 (株) 製 : サニゾール B 5 0) 1 . 5 質量部

【 0 1 2 2 】

以上の成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 50 まで加熱した。その後、45 に冷却して 25 分間保持して凝集粒子分散液

10

20

30

40

50

を得た。得られた凝集粒子を光学顕微鏡で観察すると、平均粒径が約 5.0 μm であった。

【0123】

上記の凝集粒子分散液に、樹脂微粒子分散液(1)60質量部を緩やかに追加した。そして、加熱用オイルバスの温度を50に上げて40分間保持して付着粒子分散液を得た。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察すると、平均粒径が約5.8 μmであった。

【0124】

上記の付着粒子分散液に、アニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)を3質量部追加し、前記ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら、105まで加熱して4時間保持した。その後、冷却し、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥してトナー粒子1を得た。得られたトナー粒子1の体積平均粒径D50は6.4 μm、形状係数SF1($ML^2/A:ML^2/A=(最大長)^2 \times \times 100 / (面積 \times 4)$)は115、個数平均粒子径変動が18、平均円形度が0.980、円形度変動が0.20であった。

10

【0125】

(トナー粒子2の作製)

トナー粒子1の作製において、着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(2)を用いた以外は、前記トナー粒子1の作製と同様にして、トナー粒子2を得た。得られたトナー粒子2の体積平均粒径D50は6.5 μm、形状係数SF1($ML^2/A:ML^2/A=(最大長)^2 \times \times 100 / (面積 \times 4)$)は118、個数平均粒子径変動が20、平均円形度が0.978、円形度変動が0.21であった。

20

【0126】

(トナー粒子3の作製)

トナー粒子1の作製において、着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(3)を用いた以外は、前記トナー粒子1の作製と同様にして、トナー粒子3を得た。得られたトナー粒子3の体積平均粒径D50は6.5 μm、形状係数SF1($ML^2/A:ML^2/A=(最大長)^2 \times \times 100 / (面積 \times 4)$)は116、個数平均粒子径変動が19、平均円形度が0.980、円形度変動が0.20であった。

【0127】

(トナー粒子4の作製)

トナー粒子1の作製において、着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(4)を用いた以外は、前記トナー粒子1の作製と同様にして、トナー粒子4を得た。得られたトナー粒子4の体積平均粒径D50は6.5 μm、形状係数SF1($ML^2/A:ML^2/A=(最大長)^2 \times \times 100 / (面積 \times 4)$)は114、個数平均粒子径変動が19、平均円形度が0.980、円形度変動が0.20であった。

30

【0128】

なお、上記トナー粒子の、個数平均粒度変動、平均円形度、及び平均円形度変動の測定は、Sysmex社製FPIA-2100で測定した。具体的には、撮影された各々のトナー粒子に対して、2次元画像の面積から同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。このように撮影した粒子を、少なくとも5000個以上各々画像解析を行い、統計処理することによって、個数平均粒径と個数平均粒度変動を求めた。また、円形度に関しては、撮影された各々の粒子に対して、下式によって円形度を求めた。また、円形度についても、撮影した粒子を少なくとも5000個以上各々画像解析を行い、統計処理することによって、平均円形度、平均円形度変動を求めた。

40

円形度 = 円相当径周囲長 / 周囲長 = $2A^{1/2} / PM$

(上式においてAは投影面積、PMは周囲長を表す。)

【0129】

<外添剤の調製>

- 外添剤(1) -

針状のルチル型酸化チタンのデシルシラン処理化合物(真比重が2.20、体積平均粒径

50

: 15 nm、粉体抵抗: 10^{15} · cm) を用意した。

【0130】

- 外添剤 (2) -

ゾルゲル法で得たシリカゾルにHMDS処理を行い、乾燥、粉碎により、得られる単分散球状シリカ(真比重が1.30、球形化度が0.85、形状係数SF1:105、体積平均粒径:135 nm、粉体抵抗: 10^{15} · cm)を得た。

【0131】

なお、上記外添剤の一次粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(HORIBA LA-910)を用いて行った。また、球形化度はWadellの真の球形度を採用し、球形化度は下記式より求めた。

【0132】

【数1】

$$\text{球形化度} = \frac{\text{実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積} \cdots \textcircled{1}}{\text{実際の粒子の表面積} \cdots \textcircled{2}}$$

【0133】

上記式において、分子 1 は平均粒径から計算により求めた。また、分母 2 は島津粉体比表面積測定装置SS-100型を用い、測定したBET比表面積により代用させた。さらに、外添剤の真比重は、ルシャテリエ比重瓶を用い、JIS-K-0061の5-2-1に準拠して外添剤の真比重を測定した。

【0134】

< 現像剤の作製 >

上記の各トナー粒子100質量部に対して、外部添加剤(1)を1質量部及び外部添加剤(2)を1質量部加え、ヘンシェルミキサーを用いて30 m/秒で10分間ブレンドした後、45 μm網目のシーブを用いて篩分し、4色1組のトナーAを得た。

【0135】

トナーA 7質量部と、前記キャリアI、II各々100質量部とを、Vブレンダーを用いて40 rpmで20分間攪拌し、125 μm網目のシーブを用いて篩分を行い、現像剤1及び2を得た。

【0136】

一方、富士ゼロックス(株)製A-Color 935用の4色のトナー各7質量部と、前記キャリアII 100質量部とを、Vブレンダーを用いて40 rpmで20分間攪拌し、125 μm網目のシーブを用いて篩分を行い、4色1組の現像剤3を得た。

【0137】

< 実施例 1 >

静電潜像現像剤1を使用して、富士ゼロックス(株)社製DocuCentre color 400を、図1に示すようなプロセスに改造し、実験を行った。

【0138】

なお、前記DocuCentre color 400改造機は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナー及びキャリアからなる現像剤が内部に收容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記静電潜像を現像し、前記静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段と、かつ、ブレードクリーナーレス方式を含む画像形成装置である。また、プロセススピード(潜像担持体の周速度)は、90 mm/sとした。

【0139】

本装置において、接触帯電器2y、2m、2c、2kとしては、直径5 mm、幅300 mmの金属シャフトからなる回転体表面に、厚みが1000 μmの発泡ウレタンからなる中

10

20

30

40

50

間層と、厚みが500 μm のエピクロルヒドリゴンゴムからなる表面層とが順次形成された、半導電性で直径が8mmの帯電ロールを用いた。また、1次中間転写ロール4my、4ck、及び2次中間転写ロール5はイオン導電体を配合した発泡性シリコンゴムからなり、その表面にはフッ素樹脂微粒子を分散させたフッ素ゴムからなる厚さ15 μm の保護層が設けられており、該保護層の体積抵抗率は $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ であった。

【0140】

まず、前記画像形成装置の1つの現像器に、前記キャリアIを200g入れ、感光体電位を-350V、-200Vの直流成分に振幅(Peak to Peak)1.0kV、周波数4.0kHz、Duty0.6の交流成分を重畳した現像バイアスを印加し、白紙電位を-100Vとして0.89秒間現像を行い、その後、感光体表面に移行した遊離樹脂量をテープ転写により測定した。その結果、キャリアI中の遊離樹脂量は400ppmであった。

10

【0141】

次いで、前記画像形成装置の1つの現像器に、前記4色1組の現像剤1のうちC色(トナー粒子1)の現像剤を200g入れ、上記と同様の条件により現像を行い、感光体表面に移行した遊離樹脂量を測定したところ、現像剤中の遊離樹脂量は370ppmであった。

【0142】

続いて、前記画像形成装置の4つの現像器について、全て現像剤を新しい現像剤1と入れ替え、中温・中湿の環境下で3万枚まで画出しを行った。初期、1万枚後、及び3万枚後について画質評価を、初期及び3万枚後について転写効率の測定を行った。

20

【0143】

なお、画質評価は目視により、微小白抜けと細線途切れについて、次の判定基準によった。

○：微小白抜け/細線途切れが全く観察されなかった場合

△：微小白抜け/細線途切れがプリントサンプルの部分的に観察された場合

×：微小白抜け/細線途切れがプリントサンプル全面に観察された場合

【0144】

また、転写効率は、感光体表面の一定面積2ヶ所のトナーを接着テープに転写し、トナー附着テープ質量を測定し、テープ質量を差し引いた後に平均化することにより、転写トナー量aを求め、同様に感光体表面に残ったトナー量bを求め、次式により転写効率を求めた。

30

$$\text{転写効率 (\%)} = [a / (a + b)] \times 100$$

結果を表1に示す。

【0145】

<実施例2>

実施例1において、画像評価装置の1次中間転写ロール4my、4ck、及び2次中間転写ロール5を、イオン導電体を配合した発泡性シリコンゴムからなり、その表面にはシリコン樹脂からなる厚さ20 μm の保護層が設けられてたもの(保護層の体積抵抗率： $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$)とした以外は実施例1と同様にして評価を行った。

結果を表1に示す。

40

【0146】

<比較例1>

実施例2において、現像剤1の代わりに現像剤3を用いた以外は実施例2と同様にして評価を行った。

結果を表1に示す。

【0147】

<比較例2>

実施例1において、現像剤1の代わりに現像剤2を用いた以外は実施例1と同様にして評価を行った。

結果を表1に示す。

50

【 0 1 4 8 】

【 表 1 】

	キャリア抵抗 (Ω cm)	キャリア被覆 率 (%)	現像剤中 遊離樹脂量 (ppm)	中間転写体 表面抵抗率 (Ω cm)	微小白抜け/細線途切れ			転写効率 (%)	
					初期	1万枚後	3万枚後	初期	3万枚後
実施例 1	10^{14}	2.1	400	10^7	○	○	△	95%	85%
実施例 2	10^{14}	2.1	400	10^{14}	○	○	○	96%	90%
比較例 1	10^8	1.8	100	10^{14}	△	△	×	83%	63%
比較例 2	10^8	1.8	100	10^7	△	×	×	83%	60%

10

20

30

40

【 0 1 4 9 】

表 1 の結果から、実施例 1、2 では、画質、転写効率共に優れた結果となっていることがわかる。一方、比較例 1 に関しては、初期及び 1 万枚後の画質が実施例と同等であったも

50

の、3万枚後の画質レベルが著しく低下した。また、比較例2に関しては、初期、1万枚後、3万枚後共に画質レベルが低い結果となった。

【0150】

【発明の効果】

本発明によれば、クリーナーレス方式を採用した画像形成装置において、潜像担持体表面から中間転写体や被記録体へのトナー画像の転写時に、ブラー（画像周囲でのトナー飛散）などの画像ディフェクトを発生させることがなく、高効率で転写を行うことができる静電潜像現像用キャリア、静電潜像現像剤、及びこれらを用いた画像形成方法を得ることができる。

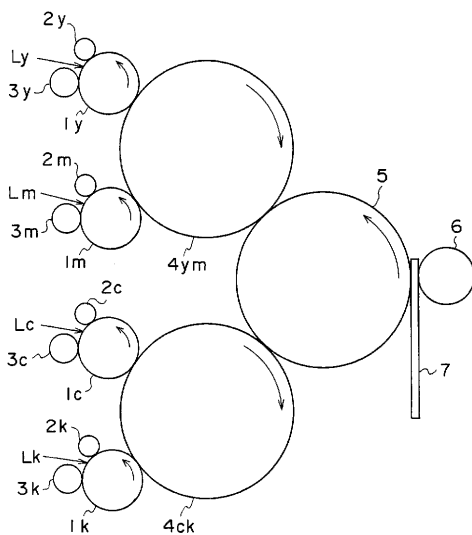
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる画像形成装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 y、1 m、1 c、1 k 潜像担持体
- 2 y、2 m、2 c、2 k 接触帯電装置
- 3 y、3 m、3 c、3 k 現像器
- 4 y m、4 c k 一次中間転写ロール（中間転写体）
- 5 二次中間転写ロール（中間転写体）
- 6 転写ロール
- L y、L m、L c、L k レーザービーム（露光）

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 15/16	G 0 3 G 9/08 3 2 5	
	G 0 3 G 9/08 3 8 1	
	G 0 3 G 15/08 5 0 7 B	

(72)発明者 矢野 敏行
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 五十嵐 潤
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 二宮 正伸
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 水谷 則之
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 庄子 毅
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 藤原 祥雅
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA15 AB03 BA02 BA06 BA07 CA02 CA04 CB04 CB18
DA09 DA10 EA01 EA05 EA07 EA10
2H077 AA37 AC16 AD06 AD36 EA13 EA14 EA15 EA16 FA01 GA13
GA17
2H200 FA08 GA23 GA34 GA46 GA47 GA53 GA54 GA57 GA59 GB25
GB37 HA03 HA12 HB03 HB07 HB12 HB14 HB20 HB22 HB47
HB48 JA02 JA26 JA27 JA28 JC02 JC12 JC15 JC16 JC17
JC18 LC02 LC03 LC04 MA01 MA03 MA04 MA08 MA13 MA20
MB01 MB03 MB04 MB06 NA02 NA06