

(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2009-276532

(P2009-276532A)

(43) 公開日 平成21年11月26日(2009.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/113 (2006.01)</b>	G03G 9/10 362	2H005
<b>G03G 15/08 (2006.01)</b>	G03G 15/08 507L	2H077
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 15/08 507X	
	G03G 9/10 361	
	G03G 9/08	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-127303 (P2008-127303)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成20年5月14日 (2008.5.14)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	原 高志 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	岩松 正 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	吉岡 伸之 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

最終頁に続く

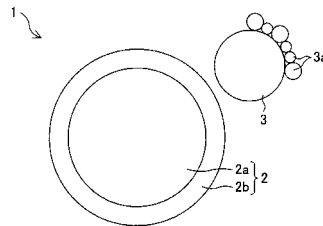
(54) 【発明の名称】 キャリア、現像剤、現像装置、および画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】トナーの帯電量を安定に維持でき、また、キャリアの被覆層が良好にコートされており、長期にわたってキャリア付着等の画像欠陥の少ない高画質画像を出力できる、二成分現像剤用のキャリアを実現する。

【解決手段】キャリア2のキャリア芯材2a表面の被覆層2bは、シリコーン樹脂とその変性樹脂との少なくとも一方を含む結着樹脂に、アミノシランカップリング剤と、上記結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒と、キャリア芯材2a表面あるいは被覆層2bに対して負帯電性の塩化合物である負帯電制御剤と、導電性粒子と、を含有している。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

シリコーン樹脂とその変性樹脂との少なくとも一方を含む結着樹脂にアミノシランカップリング剤が添加された被覆層を芯材表面に有するキャリアにおいて、

上記被覆層は、

上記結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒と、

上記芯材表面あるいは上記被覆層に対して負帯電性の塩化合物である負帯電制御剤と、導電性粒子と、

を含有していることを特徴とするキャリア。

**【請求項 2】**

上記硬化触媒は、チタン化合物あるいはアルミ化合物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】**

上記負帯電制御剤は、ホロビスカリウム塩、サリチル酸亜鉛塩、サリチル酸クロム塩、およびサリチル酸クロム塩の少なくとも 1 つを含んで成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】**

上記アミノシランカップリング剤は、上記結着樹脂 100 重量部に対して、0.1 ~ 10 部添加されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のキャリア。

**【請求項 5】**

上記負帯電制御剤は、上記結着樹脂 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部添加されていることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載のキャリア。

**【請求項 6】**

上記硬化触媒は、上記結着樹脂 100 重量部に対して、0.2 ~ 5 重量部添加されていることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のキャリア。

**【請求項 7】**

上記結着樹脂 100 重量部に対して、スズ化合物が 0.2 重量部以上含まれていないことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のキャリア。

**【請求項 8】**

平均粒子径は、55  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載のキャリア。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のキャリアと、トナーとを含むことを特徴とする現像剤。

**【請求項 10】**

上記トナーの平均粒子径は、6.7  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の現像剤。

**【請求項 11】**

請求項 9 または 10 に記載の現像剤を用いて現像を行うことを特徴とする現像装置。

**【請求項 12】**

請求項 11 に記載の現像装置を有することを特徴とする画像形成装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、像担持体上に形成された静電潜像を現像し可視像化する電子写真方式に用いられるキャリア、そのキャリアを含む現像剤、その現像剤を用いた現像装置、画像形成装置、および画像形成方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来から、プリンタや複写機などの電子写真技術を利用した画像出力機器に関して、像

10

20

30

40

50

担持体上に形成された静電潜像を現像し可視像を形成するための現像剤として、トナーとキャリアとから成る二成分現像剤と、トナー単体から成る一成分現像剤とが用いられてきた。これらのうち、二成分現像剤を用いた磁気ブラシ現像方式は、他の現像方式と比較して画質の面で優れており、カラー化も可能で、比較的安価であるため、これまでに幅広く利用されてきた。

#### 【0003】

従来の磁気ブラシ現像方式を用いた画像形成装置には、円筒形状の金属スリーブと、その内部に備えられた磁界発生手段である永久磁石がN極とS極と交互に配設されたマグネットローラとで構成される現像剤担持体が備えられている。この現像剤担持体の金属スリーブ表面に二成分現像剤を担持させ、マグネットローラを固定したまま金属スリーブのみを回転させることで、静電潜像の形成された像担持体と対向する現像領域へ二成分現像剤を搬送することができる。そして、現像剤担持体と像担持体との間に印加された現像電界により、帯電したトナーのみを像担持体に静電付着させて、可視像を形成する。

10

#### 【0004】

二成分現像剤中のトナーは、現像剤担持体を含む現像ユニット内において、キャリアと混合攪拌されることで接触摩擦帯電される。乾式二成分現像では、この摩擦帯電されたトナーの静電気力を用いて電氣的にハンドリングし画像を形成するが、トナーの帯電量の制御が重要である。このトナー帯電量はシステム上の各種要請から決まるものであるが、その値が安定していることがシステムの安定性のためは望ましい。

20

#### 【0005】

また、近年の複写機やプリンタの傾向として、印刷の高画質化および高速化が重要視されている。この際に、特に重要になるのが現像剤の安定性である。高画質化を達成するためにはトナーを決められた場所に決められた量だけ配置する必要がある。電子写真法においては、トナーのハンドリングを静電気力を用いて行っており、トナーを付着力などの他の外力に打ち勝って電界により移動させるためには、ある程度以上の高帯電を維持することが要求される。また、マシンの高速化にともなって、必然的に印刷枚数又は回数が増えることから、メンテナンスに対する要求が強くなっており、長期間に渡って安定的に動作するような現像剤が求められている。

#### 【0006】

このような二成分現像剤では、トナーの帯電量を安定化させることが、長期に亘って高画質の画像出力を維持する重要な因子となる。この状況下において、二成分現像剤に用いられているトナーを帯電させるキャリアは、トナーとは異なり、現像ユニット内で長期間滞留するため、トナースペントや外添剤移行、攪拌混合ストレスなどによる電荷付与能力の低下等が懸念される。加えてこれに起因するトナー飛散により、画像形成装置内の汚染も発生する恐れがある。従って、経時劣化に耐え、長期に亘ってトナーの帯電量を安定維持できる高耐久のキャリアが必要とされている。そのため、キャリアのコア材をコーティングする樹脂材料に添加する帯電制御用添加剤の処方等に関して、様々な取り組みが行われている。

30

#### 【0007】

例えば、特許文献1では、シリコン樹脂にアミノシランカップリング剤を添加することにより帯電量を増加させる技術が開示されている。また、特許文献2では、シリコン樹脂によるコーティングにより帯電量の変動を抑える技術が開示されている。また、特許文献3では、コーティングに用いる添加剤に膜方向の傾斜をつけることにより、経時劣化による抵抗変化を抑える技術が開示されている。また、特許文献4では、メチルフェニルシリコン樹脂にTi化合物又はAl化合物を含有させコート膜の硬度を高め、現像剤寿命を長くする技術が開示されている。また、特許文献5では、アミノシランカップリング剤と第4級アンモニウム塩化合物を含有することで帯電量を高く長期に渡って維持する技術が開示されている。

40

【特許文献1】特開平1-284862号公報(1989年11月16日公開)

【特許文献2】特開平7-295303号公報(1995年11月10日公開)

50

- 【特許文献3】特開平7-160059号公報(1995年6月23日公開)  
【特許文献4】特開2000-181146号公報(2000年6月30日公開)  
【特許文献5】特開2002-229325号公報(2002年8月14日公開)  
【発明の開示】  
【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述した通り、高画質の画像形成を長期に亘って維持するために、キャリアとの接触摩擦帯電によるトナー帯電量の安定性向上は、極めて重要な課題である。そのため、キャリアへのトナースペントや外添剤移行、機械的ストレスに起因するコーティング樹脂剥れ等によるキャリアの性能劣化に耐えうる処方探索・選定が急務である。

10

【0009】

しかしながら、上記従来技術では十分な効果が得られているとはいえない。特に、近年多用されている小粒径のトナーや、カラートナーのように転写効率を向上させるために用いる大きな粒子を外添したトナーにおいては、その効果は限定的である。

【0010】

また、近年においては環境安全性に対する要請が高まっており、キャリア中に微量添加されている物質についても規制が強まる傾向にある。

【0011】

具体的には、特許文献1の技術では、アミノシランにより帯電量を向上させると現像剤の印字開始時の帯電量は大きく増加するが、印字枚数が増えるに従い急激に帯電量が低下するという問題がある。

20

【0012】

また、特許文献2に記載の技術では特定のシリコン樹脂と硬化触媒により架橋の進行をさせ未反応の反応基を減らすことで経時劣化を防止するものであるが、印字枚数が増加することによる帯電減少は防止できていない。

【0013】

また、特許文献3に記載の技術では、コート膜方向に添加剤の濃度勾配をつけることにより抵抗変化を減少させ安定した印字を目指すものであるが、帯電量の減少による印字劣化に対しての効果は少ない。

【0014】

また、特許文献4に記載の技術では、メチルフェニルシリコンとTi化合物又はAl化合物を用いることにより被覆樹脂の硬度を上昇させることでトナースペントを防止し現像剤寿命を延ばすものであるが、その他の要因での帯電減少による印字劣化に対しては十分ではない。

30

【0015】

また、特許文献5に記載の技術では、アミノシランと4級アンモニウム塩を併用することで帯電量を増加させ長期間維持するものである。この方法によれば、添加剤の効果によりトナー帯電量を高くしそれを維持することが可能である。しかしながら、強い正帯電のアミノシランと、正帯電性の電荷制御剤であるCCAを同時に用いると、長期間に渡って高帯電を維持することはできるが、初期の帯電量が過大になる傾向があり帯電量が落ち着くまでの変化量が大きく、帯電量の安定維持ができないという点で課題を残す。

40

【0016】

また、帯電量を持続させるためにはコート材自身を低表面エネルギーの樹脂を用いて、現像剤のスペントを減少させる必要があり、その為にはシリコンやフッ素系の低表面エネルギーの樹脂を使う傾向にある。一般にフッ素系樹脂は強い負帯電性を示すため、キャリアのコーティングとして用いた場合、トナーを正に帯電させてしまい負帯電トナーを用いる現像システムには使用できない。そのため、負帯電トナーの現像システムで用いる現像剤にはシリコン樹脂によりコートしたキャリアを用いるのが望ましい。

【0017】

シリコン樹脂およびその変性樹脂には、多くの種類があり、その組み合わせや架橋状

50

態により様々な特性を持った樹脂を利用できるが、同時にその硬化状態をコントロールしてやる必要がある。その目的のために触媒や硬化剤を用いる。しかし、特許文献5に記載の4級アンモニウム塩はその機能を発現する特性から極性を有するものが殆どであり、そのためコーティングに用いるとシリコン樹脂の硬化を阻害する傾向がみられる。よって、キャリアのコート状態を悪化させるため、使用する上で添加量などの制限があった。

【0018】

本発明は、上記の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、トナーの、特に小粒子径のトナーの帯電量を安定に維持でき、また、キャリアの被覆層が良好にコートされており、長期にわたってキャリア付着等の画像欠陥の少ない高画質画像を出力できる、二成分現像剤用のキャリア、このキャリアを含む現像剤、現像装置、画像形成装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明に係るキャリアは、上記課題を解決するために、シリコン樹脂とその変性樹脂との少なくとも一方を含む結着樹脂にアミノシランカップリング剤が添加された被覆層を芯材表面に有するキャリアにおいて、上記被覆層は、上記結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒と、上記芯材表面あるいは上記被覆層に対して負帯電性の塩化合物である負帯電制御剤と、導電性粒子と、を含有していることを特徴としている。

【0020】

上記構成によると、シリコン樹脂とその変性樹脂との少なくとも一方を含む結着樹脂に、アミノシランカップリング剤および負帯電制御剤を含有していることにより、長期間使用した際にも帯電量が高く、なおかつ初期からの帯電減少の少ないキャリアを提供できる。また、結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒を含有しているため、キャリアの被覆層のコート状態を良好にすることができる。

20

【0021】

また、長期の使用においてキャリアが機械的ストレスを受け、被覆層の削れや剥れが生じたとしても、新たに露出した被覆層表面に存在する負帯電制御剤および導電性粒子が効果的に機能し、プリント枚数の増加によるキャリア劣化に伴うトナー帯電量の低下を防止することができる。

30

【0022】

よって、上記構成のキャリアは、印刷枚数が増加しても、安定してトナーを帯電することが可能であり、長期安定な高画質化に寄与することができ、上記構成のキャリアを用いることで、長期に亘って、画像を高精細に再現し、色再現性が良好でかつ画像濃度が高く、画像欠陥の少ない高画質の画像の形成を可能とする。

【0023】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記硬化触媒は、チタン化合物あるいはアルミ化合物であるのが好ましい。チタン化合物あるいはアルミ化合物は、樹脂の硬化促進剤としての能力が高いことに加え、シリコン樹脂あるいはその変性樹脂及びこの樹脂に加える添加剤の析出と、樹脂の硬化とのバランスとをうまく取ることができる。

40

【0024】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記負帯電制御剤は、ホロビスカリウム塩、サリチル酸亜鉛塩、およびサリチル酸クロム塩の少なくとも1つを含んで成っているのが好ましい。これらの塩化合物は帯電制御剤として効果的に用いることができる。

【0025】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記アミノシランカップリング剤は、上記結着樹脂100重量部に対して、0.1~10部添加されているのが好ましい。この範囲でアミノシランカップリング剤が添加されると、トナーをより効率よく帯電量させることができる。

50

## 【0026】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記帯電制御剤は、上記結着樹脂100重量部に対して、1～10重量部添加されているのが好ましい。このように、帯電制御剤の添加量を適正化することで、帯電特性の安定化が図れ、長期に亘り、安定した画像形成が可能となる。

## 【0027】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記硬化触媒は、上記結着樹脂100重量部に対して、0.2～5重量部添加されているのが好ましい。硬化触媒が結着樹脂100重量部に対して、0.2～5重量部添加されていることで、効果を発揮しやすい。硬化触媒が、0.2重量部より少ないと、樹脂を硬化させる効果を発揮しにくく、また、5重量部より多いと、キャリア付着を起こしやすくなる。よって、上記範囲が好ましい。

10

## 【0028】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、上記結着樹脂100重量部に対して、スズ化合物が0.2重量部以上含まれていないのが好ましい。キャリアの被覆層において、結着樹脂100重量部に対して、スズ化合物が0.2重量部以上含まれていないことにより、環境汚染や人的被害に配慮したキャリア、及びそれを用いた、現像剤の生産が可能となる。また、被覆層の結着樹脂中に帯電制御剤を含有させる際に、樹脂の機械的強度を低下させることがない。

## 【0029】

また、本発明に係るキャリアでは、上記構成に加え、平均粒子径は、55 $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。平均粒子径55 $\mu\text{m}$ 以下の範囲のキャリアであると、このキャリアを含む現像剤において、トナー搬送が安定化されるとともに、高精細な画像形成が可能となる。

20

## 【0030】

本発明に係る現像剤は、上記課題を解決するために、上記いずれか1つに記載のキャリアと、トナーとを含むことを特徴としている。上記構成によると、上記キャリアと同様の効果を奏し、印刷枚数が増加しても帯電が安定である現像剤を提供することができる。よって、上記構成の現像剤を用いれば、画像を高精細に再現し、色再現性が良好でかつ画像濃度が高く、かぶりなどの画像欠陥の少ない高画質画像を安定的に形成できる。

30

## 【0031】

また、本発明に係る現像剤は、上記構成に加え、上記トナーの平均粒子径6.7 $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。平均粒子径6.7 $\mu\text{m}$ 以下のトナーと上記平均粒子径55 $\mu\text{m}$ 以下のキャリアを用いることで、ハーフトーン部の粒状性と細線均一性を両立して、画像を出力することができる。つまり、本発明に係る現像剤では、上記したような大きさの小粒子径のトナーであっても、帯電量を安定維持することができる。

## 【0032】

本発明に係る現像装置は、上記課題を解決するために、上記いずれかの現像剤を用いて現像を行うことを特徴としている。このような現像装置は、トナーの帯電量を安定化させて現像を行うことができ、上記キャリアおよび現像剤と同様の効果を奏する。

40

## 【0033】

本発明に係る画像形成装置は、上記課題を解決するために、上記の現像装置を有することを特徴としている。

## 【0034】

上記構成によれば、上記構成の本発明に係るキャリアを含む現像剤を用いているため、トナーの帯電量を安定化させることができる。よって、本発明に係るキャリアおよび現像剤の効果をより有効に発現することができる。

## 【発明の効果】

## 【0035】

本発明に係るキャリアは、以上のように、シリコン樹脂とその変性樹脂との少なくと

50

も一方を含む結着樹脂にアミノシランカップリング剤が添加された被覆層を芯材表面に有するキャリアにおいて、上記被覆層は、上記結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒と、上記芯材表面あるいは上記被覆層に対して負帯電性の塩化合物である負帯電制御剤と、導電性粒子と、を含有している。

【0036】

上記構成によると、シリコーン樹脂とその変性樹脂との少なくとも一方を含む結着樹脂に、アミノシランカップリング剤および負帯電制御剤を含有していることにより、長期間使用した際にも帯電量が高く、なおかつ初期からの帯電減少の少ないキャリアを提供できる。また、結着樹脂の硬化速度を制御する有機の金属化合物である硬化触媒を含有しているため、キャリアの被覆層のコート状態を良好にすることができる。

10

【0037】

また、長期の使用においてキャリアが機械的ストレスを受け、被覆層の削れや剥れが生じたとしても、新たに露出した被覆層表面に存在する負帯電制御剤および導電性粒子が効果的に機能し、プリント枚数の増加によるキャリア劣化に伴うトナー帯電量の低下を防止することができる。

【0038】

よって、上記構成のキャリアは、印刷枚数が増加しても、安定してトナーを帯電することが可能であり、長期安定な高画質化に寄与することができ、上記構成のキャリアを用いることで、長期に亘って、画像を高精細に再現し、色再現性が良好でかつ画像濃度が高く、画像欠陥の少ない高画質の画像の形成を可能とする。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

本発明の一実施形態について図1および図2に基づいて説明すると以下の通りである。

【0040】

本実施形態にかかる現像剤1は、トナー3と、キャリア2とを含む二成分現像剤である。トナー、キャリア、現像剤の順に説明する。以下では、粒子と記載しない限り、トナー全体をさすもの、キャリア全体をさすものとする。

【0041】

(トナー)

トナー3は、原料として、結着樹脂および着色剤を必須成分とし、それ以外に、帯電制御剤、離型剤などを含んでもよい。また、トナー3には、粒子径の異なる2種類以上の外添剤が添加されている。

30

【0042】

結着樹脂としては、特に限定されるものではなく、黒トナー用またはカラートナー用の公知の結着樹脂を使用することができる。例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂などのスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。また、原料モノマー混合物に離型剤を混合し、重合反応を行って得られる樹脂を用いてもよい。結着樹脂は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0043】

結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合、ポリエステル樹脂を得るための芳香系のアルコール成分としては、例えばビスフェノールA、ポリオキシエチレン-(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ

50

ロパン、ポリオキシプロピレン - ( 3 . 3 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

また上記ポリエステル樹脂の多塩基酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の二塩基酸類、トリメリット酸、トリメチン酸、ピロメリット酸等の三塩基以上の酸類及びこれらの無水物、低級アルキルエステル類が挙げられ、耐熱凝集性の点からテレフタル酸、もしくはその低級アルキルエステルが好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

ここで、トナー 3 を構成する上記ポリエステル樹脂の酸価は、5 ~ 3 0 m g K O H / g が好ましい。酸価が 5 m g K O H / g 未満になると樹脂の帯電特性低下及び、帯電制御剤がポリエステル樹脂中に分散しにくくなる。これにより、帯電量の立ち上がりや連続使用による繰り返し現象の帯電安定性に悪影響を及ぼし出す。よって、上記範囲が好ましい。

【 0 0 4 6 】

着色剤としては、所望の色に応じて種々の着色剤を用いることができ、例えば、イエロートナー用着色剤、マゼンタトナー用着色剤、シアントナー用着色剤、ブラックトナー用着色剤などが挙げられる。

20

【 0 0 4 7 】

イエロートナー用着色剤としては、例えば、カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントイエロー 1、C . I . ピグメントイエロー 5、C . I . ピグメントイエロー 1 2、C . I . ピグメントイエロー 1 5、C . I . ピグメントイエロー 1 7 などのアゾ系顔料、黄色酸化鉄、黄土などの無機系顔料、C . I . アシッドイエロー 1 などのニトロ系染料、C . I . ソルベントイエロー 2、C . I . ソルベントイエロー 6、C . I . ソルベントイエロー 1 4、C . I . ソルベントイエロー 1 5、C . I . ソルベントイエロー 1 9、C . I . ソルベントイエロー 2 1 などの油性染料などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

マゼンタトナー用着色剤としては、例えば、カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントレッド 4 9、C . I . ピグメントレッド 5 7、C . I . ピグメントレッド 8 1、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ソルベントレッド 1 9、C . I . ソルベントレッド 4 9、C . I . ソルベントレッド 5 2、C . I . ベーシックレッド 1 0、C . I . ディスパーズレッド 1 5 などが挙げられる。

30

【 0 0 4 9 】

シアントナー用着色剤としては、例えば、カラーインデックスによって分類される C . I . ピグメントブルー 1 5、C . I . ピグメントブルー 1 6、C . I . ソルベントブルー 5 5、C . I . ソルベントブルー 7 0、C . I . ダイレクトブルー 2 5、C . I . ダイレクトブルー 8 6 などが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ブラックトナー用着色剤としては、例えば、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ガスファーンブラック、オイルファーンブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが挙げられる。これら各種カーボンブラックの中から、得ようとするトナーの設計特性に応じて、適切なカーボンブラックを適宜選択すればよい。

40

【 0 0 5 1 】

着色剤としては、これらの顔料以外にも、紅色顔料、緑色顔料などを使用してもよい。着色剤は 1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、同色系のものを 2 種以上用いることができ、異色系のものをそれぞれ 1 種または 2 種以上用いることもできる。

50



## 【0052】

着色剤はマスターバッチの形態で使用されてもよい。着色剤のマスターバッチは、一般的なマスターバッチと同様にして製造できる。例えば、合成樹脂の溶融物と着色剤とを混練して着色剤を合成樹脂中に均一に分散させた後、得られる溶融混練物を造粒することによって製造できる。合成樹脂には、トナーの結着樹脂と同種のものか、またはトナーの結着樹脂に対して良好な相溶性を有するものが使用される。このとき、合成樹脂と着色剤との使用割合は、特に制限されないが、好ましくは合成樹脂100重量部に対して、30～100重量部である。また、マスターバッチは、粒径2～3mm程度に造粒される。

## 【0053】

また、着色剤の使用量は、特に制限されないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対して5～20重量部である。これはマスターバッチ量ではなく、マスターバッチに含まれる着色剤そのものの量である。着色剤をこの範囲で用いることによって、トナーの各種物性を損なうことなく、高い画像濃度を有し、画質品位の非常に良好な画像を形成することができる。

10

## 【0054】

帯電制御剤は、トナー3の摩擦帯電性を制御することを目的として添加される。帯電制御剤としては、この分野で常用される負電荷制御用のものを使用できる。負電荷制御用の帯電制御剤としては、例えば、オイルブラック、スピロンブラックなどの油溶性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩（金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど）、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、樹脂酸石鹼などが挙げられる。この中でもホウ素化合物は重金属を含まないものとして特に好ましい。帯電制御剤は、用途に応じて使い分ければよい。帯電制御剤は、1種を単独で使用してもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。帯電制御剤の使用量は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは、結着樹脂100重量部に対して0.5～3重量部である。

20

## 【0055】

離型剤としては、この分野で常用されるものが使用でき、例えば、パラフィンワックスおよびその誘導体、マイクロクリスタリンワックスおよびその誘導体などの石油系ワックス、フィッシュアトロプシワックスおよびその誘導体、ポリオレフィンワックスおよびその誘導体、低分子量ポリプロピリンワックスおよびその誘導体、ポリオレフィン系重合体ワックス（低分子量ポリエチレンワックスなど）およびその誘導体などの炭化水素系合成ワックス、カルナバワックスおよびその誘導体、ライスワックスおよびその誘導体、キャンデリラワックスおよびその誘導体、木蠟などの植物系ワックス、蜜蝋、鯨蝋などの動物系ワックス、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルなどの油脂系合成ワックス、長鎖カルボン酸およびその誘導体、長鎖アルコールおよびその誘導体、シリコン系重合体、高級脂肪酸などが挙げられる。なお、誘導体には、酸化物、ビニル系モノマーとワックスとのブロック共重合体、ビニル系モノマーとワックスとのグラフト変性物などが含まれる。離型剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは、結着樹脂100重量部に対して0.2～20重量部である。

30

## 【0056】

トナー3の外添剤3aとしては、この分野で常用されるものを使用でき、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウムなどが挙げられる。本実施形態では、外添剤は粒子径の異なる2種類以上を併用し、少なくとも1種類の1次粒子径が0.1μm以上となっている。外添剤として、少なくとも1種類の1次粒子径が0.1μm以上であるものを用いると、特にカラートナーにおいて、転写性が向上するとともに、外添剤のキャリア表面への付着による帯電低下を引き起こすことなく、長期的かつ安定的にトナー3を帯電させることができる。外添剤の使用量は、特に制限されないが、好ましくはトナー3が100重量部に対して0.1～3.0重量部である。

40

## 【0057】

これらトナー3の原料は、外添剤を除いて、ヘンシェルミキサ、スーパーミキサ、メカ

50

ノミル、Q型ミキサなどの混合機により混合され、得られる原料混合物は2軸混練機、1軸混練機、連続式2本ロール型混練機などの混練機によって70～180程度の温度にて溶融混練された後、冷却固化される。冷却固化後のトナー3の原料の溶融混練物は、カッターミル、フェザーミルなどによって粗粉碎される。得られる粗粉碎物は、微粉碎される。微粉碎には、ジェットミル、流動層型ジェット粉碎機などが用いられる。これらの粉碎機は、複数の方向からトナー粒子を含む気流を衝突させることによってトナー粒子同士を衝突させてトナー粒子の粉碎を行うものである。これによって、特定の粒度分布を有する非磁性のトナー3を製造できる。トナー3の粒子径は、特に限定されるものではないが、平均粒径が5～7 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。さらに必要に応じて分級などの粒度調整を行ってもよい。このように製造されたトナー3に対して上記外添剤3aを公知の方法で添加する。なお、トナー3の製造方法は上記に限定されるものではない。

10

【0058】

(キャリア)

本実施形態のキャリア2は、トナー3に十分な電荷を付与することなどを考慮し、図1に示すように、キャリア芯材2a表面に、コート樹脂(結着樹脂)に、アミノシランカップリング剤と、負帯電制御剤と、導電性粒子と、硬化触媒とを含む被覆用樹脂組成物からなる被覆層2bが形成されている。

【0059】

キャリア芯材2aとしては、この分野で常用されるものが使用でき、例えば、鉄、銅、ニッケル、コバルトなどの磁性金属、フェライト、マグネタイトなどの磁性金属酸化物などが挙げられる。キャリア芯材2aが上記のような磁性体であると、磁気ブラシ現像法に用いる現像剤に好適なキャリアが得られる。キャリア芯材2aは、平均粒子径が25～100 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

20

【0060】

キャリア芯材2a表面の被覆層2bを成す被覆用樹脂組成物は、アミノシランカップリング剤と、帯電制御剤と、導電性粒子と、硬化触媒とが、コート樹脂(結着樹脂)に含有されたものである。

【0061】

コート樹脂としては、トナー3との離型性およびキャリア芯材2aとの密着性を両立できるという点から、シリコン樹脂を使用することが、より良好な結果を得ることにつながる。

30

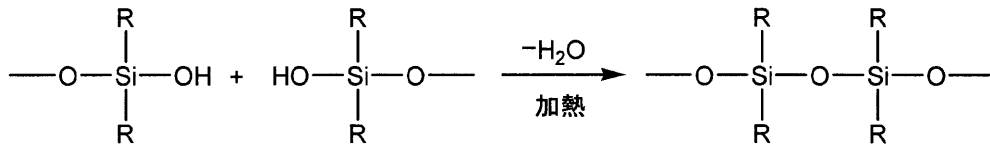
【0062】

シリコン樹脂としては特に制限されず、この分野で常用されるシリコン樹脂を使用できるが、架橋型シリコン樹脂が好ましい。架橋型シリコン樹脂は、下記の化学式に示すように、Si原子に結合する水酸基同士または水酸基と基-OXとが加熱脱水反応、常温硬化反応などによって架橋して硬化する公知のシリコン樹脂である。

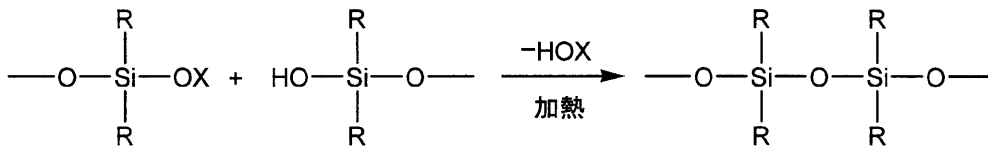
【0063】

## 【化 1】

加熱脱水反応



常温硬化反応



(式中、複数のRは同一または異なって1価の有機基を示す。基-OXはアセトキシ基、アミノキシ基、アルコキシ基、オキシム基などである。)

10

## 【0064】

20

架橋型シリコーン樹脂としては、加熱硬化型シリコーン樹脂、常温硬化型シリコーン樹脂のいずれをも使用できる。加熱硬化型シリコーン樹脂を架橋させるには、該樹脂を200～250程度に加熱する必要がある。常温硬化型シリコーン樹脂を硬化させるには加熱は必要ないが、硬化時間の短縮のために150～280で加熱するのが好ましい。

## 【0065】

架橋型シリコーン樹脂の中でも、Rで示される1価の有機基がメチル基であるものが好ましい。Rがメチル基である架橋型シリコーン樹脂は、架橋構造が緻密であることから、該架橋型シリコーン樹脂を用いて被覆層2bを形成すると、撥水性、耐湿性などの良好なキャリア2が得られる。ただし、架橋構造が緻密になりすぎると、被覆層2bが脆くなる傾向があるので、架橋型シリコーン樹脂の分子量の選択が重要である。

30

## 【0066】

また、架橋型シリコーン樹脂中の珪素と炭素の重量比(Si/C)が0.3～2.2であることが好ましい。Si/Cが0.3未満では、被覆層2bの硬度が低下し、キャリア2寿命などが低下するおそれがある。他方、Si/Cが2.2を超えると、キャリア2のトナー3に対する電荷付与性が温度変化による影響を受けやすくなり、被覆層2bが脆化するおそれがある。

## 【0067】

コート樹脂に架橋型シリコーン樹脂を用いる場合、市販のものを使用でき、例えば、SR2400、SR2410、SR2411、SR2510、SR2405、840RESIN、804RESIN(いずれも商品名、東レダウコーニング(株)製)、KR271、KR272、KR274、KR216、KR280、KR282、KR261、KR260、KR255、KR266、KR251、KR155、KR152、KR214、KR220、X-4040-171、KR201、KR5202、KR3093(いずれも商品名、信越化学工業(株)製)などが挙げられる。架橋型シリコーン樹脂は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

## 【0068】

また、キャリア芯材2aに対する密着性がより向上するという点から、アクリル、エポキシなどの変性シリコーン樹脂を用いてもよい。

## 【0069】

被覆層2bに含まれる帯電制御剤としては、一般にトナー向けに使用されるものなどが

50

利用できる。従って負帯電トナー用に用いるキャリア2の帯電制御剤は、負電荷制御用のものを使用すればよい。負電荷制御用の帯電制御剤としては、オイルブラック、スピロンブラックなどの油溶性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩（金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど）、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、樹脂酸石鹼などが挙げられる。この中でもホウ素化合物は重金属を含まないものとして特に好ましい。

【0070】

帯電制御剤をコート樹脂中に添加する場合、帯電制御剤の性質に合わせて溶解または分散させて樹脂溶液に加えることが可能である。その際には、樹脂溶液を、粘度の調整および極性の調節のため、適当な有機溶剤を用いて希釈することも可能である。帯電制御剤が効果を発揮するためには、できるだけコート樹脂中に均一に存在することが望ましい。帯電調節のために帯電制御剤を加えた際は、帯電制御性を有するという性質上、キャリアの電気抵抗を低下させる傾向にある。また一部の帯電制御剤では、シリコーン樹脂の硬化を阻害する場合もあるため、コートティグを行う際はそのコート状態にも注意する必要がある。

10

【0071】

なお、帯電制御剤は1種を単独で使用してもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。帯電制御剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは、コート樹脂100重量部に対して、1～10重量部、より好ましくは、3～10重量部である。

20

【0072】

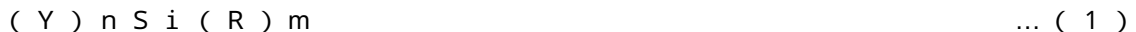
導電性粒子としては、例えば、導電性カーボンブラック、導電性酸化チタンおよび酸化スズなどの酸化物が用いられる。少ない添加量で導電性を発現させるには、カーボンブラック等が好適であるが、カラートナーに対してはキャリア2の被覆層2bからのカーボン脱離が懸念される場合がある。このときはアンチモンをドーブさせた導電性酸化チタンなどが用いられる。

【0073】

さらに、キャリア2の被覆層2bは、トナー3への帯電量の調整の目的で、電子供与性の官能基を有するシランカップリング剤、ここでは、アミノシランカップリング剤を含有している。アミノシランカップリング剤とは、アミノ基を含有しているシランカップリング剤である。アミノシランカップリング剤としては公知のものを使用でき、例えば、以下の一般式(1)で表されるものを用いることができる。

30

【0074】



(式中、m個のRは同一または異なるアルキル基、アルコキシ基または塩素原子を示す。n個のYは同一または異なるアミノ基を含有する炭化水素基を示す。mおよびnはそれぞれ1～3の整数を示す。ただし、 $m+n=4$ である。)

上記一般式(1)において、Rで示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などの炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基などが好ましい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基などの炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基などが好ましい。Yで示されるアミノ基を含有する炭化水素基としては、例えば、 $-(CH_2)_a-X$  (式中、Xはアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アミノアルキルアミノ基、フェニルアミノ基またはジアルキルアミノ基を示し、aは1～4の整数を示す)、 $-Ph-X$  (式中、Xは前記に同じであり、 $-Ph-$ はフェニレン基を示す)などが挙げられる。

40

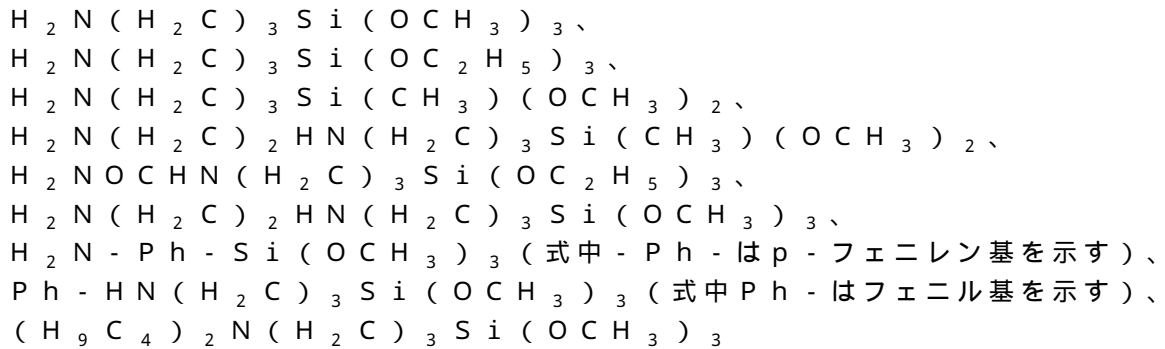
【0075】

アミノシランカップリング剤の具体例としては、例えば、次のようなものが挙げられる

50

。

## 【0076】



10

アミノシランカップリング剤は、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。アミノシランカップリング剤の使用量はトナー3に十分な電荷を付与し、かつ被覆層2bの機械的強度などを著しく低下させることがない範囲から適宜選択される。好ましくは被覆用樹脂組成物に含まれる樹脂100重量部に対して、10重量部以下、さらに好ましくは0.01~10重量部である。

## 【0077】

被覆用樹脂組成物は、シリコーン樹脂（特に架橋型シリコーン樹脂）により形成される被覆層2bの好ましい特性を損なわない範囲で、シリコーン樹脂とともに他の樹脂を含むことができる。他の樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アセタール樹脂、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン、これらの共重合体樹脂、配合樹脂などが挙げられる。

20

## 【0078】

被覆用樹脂組成物は、シリコーン樹脂（特に架橋型シリコーン樹脂）により形成される被覆層2bの耐湿性、離型性をさらに向上させるために、二官能性シリコーンオイルを含んでもよい。

## 【0079】

被覆用樹脂組成物は、シリコーン樹脂およびアミノシランカップリング剤等の所定量ならびに必要なに応じてシリコーン樹脂以外の樹脂、二官能シリコーンオイルなどの添加剤の適量を混合することによって製造できる。被覆用樹脂組成物の一形態としては、前記成分を有機溶媒に溶解させた溶液の形態が挙げられる。有機溶媒としては、シリコーン樹脂を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、高級アルコール類、これらの2種以上の混合溶媒などが挙げられる。

30

## 【0080】

この溶液形態の被覆用樹脂組成物（以後「コート樹脂液」と称す）を用いれば、キャリア芯材2a表面に被覆層2bを容易に形成できる。例えば、キャリア芯材2a表面にコート樹脂液を塗布して塗布層を形成し、加熱または減圧及びその併用により塗布層から有機溶媒を揮発除去し、さらに乾燥時または乾燥後に塗布層を加熱硬化または単に硬化させることによって、被覆層2bが形成され、キャリア2が製造される。

40

## 【0081】

コート樹脂液のキャリア芯材2a表面への塗布方法としては、例えば、キャリア芯材2aをコート樹脂液に含浸させる浸漬法、キャリア芯材2aにコート樹脂液を噴霧するスプレー法、流動気流により浮遊状態にあるキャリア芯材2aにコート樹脂液を噴霧する流動層法などが挙げられる。これらの中でも、膜形成を容易にできることから、浸漬法が好ましい。

## 【0082】

ここで、コーティングを好適に行うためには、溶媒蒸発によって起きる樹脂の析出と、

50

シリコーン樹脂の硬化および添加剤の樹脂中への取込みと、その両方のバランスを取る必要がある。これらは加熱温度や減圧量等によっても大きく変わるものであるが、そのためにはある程度の時間が必要とされる。

【0083】

そこで、塗布層（コート樹脂液）の乾燥のために、硬化促進剤を用いる。シリコーン樹脂の硬化促進剤として能力の高い、Sn化合物、Al化合物、Ti化合物などの有機化合物触媒が好ましい。これらの硬化触媒はシリコーン樹脂の硬化を促進する働きがある。硬化触媒は、コート樹脂100重量部に対して0.2～5重量部含まれているのが好ましい。

【0084】

触媒としてSn（Sn化合物）を使用した場合は、硬化速度が速すぎるためコート状態が悪化する。樹脂及び添加剤の析出と、樹脂の硬化とのバランスを取るためには、反応の早過ぎないAl化合物またはTi化合物の硬化触媒を使用することが望ましい。

【0085】

塗布層の硬化は、シリコーン樹脂の種類に応じて加熱温度を選択しながら行う。例えば、150～280程度に加熱して行うのが好ましい。もちろん、シリコーン樹脂が常温硬化型シリコーン樹脂である場合は、加熱は必要ないが、形成される被覆層の機械的強度を向上させること、硬化時間を短縮することなどを目的として、150～280程度に加熱してもよい。

【0086】

なお、コート樹脂液の全固形分濃度は特に制限されず、キャリア芯材2aへの塗布作業性を考慮しつつ、硬化後の被覆層2bの膜厚が通常5μm以下、好ましくは0.1～3μm程度になるように調整すればよい。

【0087】

このようにして得られるキャリア2の平均粒子径は、55μm以下であるのが好ましい。また、キャリア2は、高電気抵抗でかつ球形であることが好ましいが、導電性または非球形であっても本発明の効果が失われるものではない。

【0088】

（現像剤）

現像剤1は、上記トナー3と上記キャリア2とを混合することにより製造される。トナー3とキャリア2との混合割合は、特に制限はないが、高速画像形成装置（A4サイズの画像で40枚/分以上）に用いることを考慮すると、キャリアの体積平均粒子径/トナーの体積平均粒子径が5以上の状態で、キャリアの総表面積（全キャリア粒子の表面積の総和）に対するトナーの総投影面積（全トナー粒子の投影面積の総和）の割合（トナーの総投影面積/キャリアの総表面積×100）が30～70%程度のものを用いる。

【0089】

これによって、トナー3の帯電性が充分良好な状態で安定的に維持され、高速画像形成装置においても高画質画像を安定的に、かつ長期的に形成できる好適な現像剤として使用できる。

【0090】

この現像剤1中のトナー濃度が少ない場合はトナー帯電量が上昇する傾向にあり、トナー濃度が多い場合にはトナー帯電量が減少する傾向にある。そのため、この現象を利用して帯電量をある程度調節することが可能である。しかしながら、実機に搭載して現像剤1を使用する場合、トナー濃度を下げていくと、キャリア2と感光体との接触面積の増加からキャリア上りが問題となって現れる。またトナー濃度を上げていくと、帯電量の低下とともにトナー飛散が深刻になってくる。

【0091】

例えば、トナーの体積平均粒子径が6.5μm、キャリアの体積平均粒子径が90μm、キャリアの総表面積に対するトナーの総投影面積の割合を30～70%にすると、現像剤1においてキャリア100重量部に対してトナー2.2～5.3重量部程度を含むよう

10

20

30

40

50

になる。このような現像剤 1 で高速現像すると、トナー消費量とトナーの消費に応じて現像装置の現像槽に供給されるトナー供給量とがそれぞれ最大になり、それでも需給バランスが損なわれることがない。そして、現像剤 1 におけるキャリア 2 の量が 2.2 ~ 5.3 重量部程度よりも多くなると、帯電量がより低くなる傾向があり所望の現像特性が得られないばかりか、トナー供給量よりもトナー消費量の方が多くなり、トナー 3 に十分な電荷を付与できなくなり、画質の劣化を招く。反対に、キャリア 2 の量が少ない場合は帯電量が高くなる傾向があり、キャリア 2 からトナー 3 が電界によって分離しにくくなり、結果として画質の劣化を招く。

#### 【0092】

なお、トナーの総投影面積は、本実施形態では、以下のように算出する。トナーの比重を 1.0 とし、コールターカウンタ（商品名：コールターカウンタ・マルチサイザー II、ベックマン・コールター社製）で得られた体積平均粒子径を基に算出する。すなわち、混合するトナー重量に対するトナー個数を算出し、トナー個数 × トナー面積（円と仮定して算出）をトナー総投影面積とする。同様に、キャリアの表面積はマイクロトラック（商品名：マイクロトラック MT3000、日機装（株）製）より得られた粒子径を元に混合するキャリア重量から総表面積を算出する。このときのキャリア比重は 4.7 とする。上記で得られた、トナー総投影総面積 / キャリア総表面積 × 100 で混合比を算出する。

#### 【0093】

（現像装置および画像形成装置）

本実施形態の現像装置 20 は、上記した本実施形態の現像剤 1 を用いて現像を行う。現像装置 20 は、図 2 に示すように、現像剤 1 を格納する現像ユニット 10、現像剤 1 を像担持体 15 に搬送する現像剤担持体（現像剤搬送担持体）13 を備えている。

#### 【0094】

現像ユニット 10 の内部に予め投入された本実施形態のキャリア 2 とトナー 3 とから成る本実施形態の現像剤（二成分現像剤）1 が、攪拌スクリー 12 により攪拌・帯電される。そして、現像剤 1 は、内部に磁界発生手段を配設した現像剤担持体 13 に搬送されることで、現像剤担持体 13 表面に保持される。現像剤担持体 13 表面に保持された現像剤 1 は、現像剤規制部材 14 により一定層厚に規制され、現像剤担持体 13 と像担持体 15 との近接領域に形成される現像領域に搬送され、現像剤担持体 13 に交流バイアス電圧を印加して形成される振動電界下にて、像担持体 15 上の静電荷像を反転現像法で顕像化する。また、可視像形成によるトナー消費は、トナー濃度センサ 16 により検知され、消費された分は、予め定められた規定トナー濃度に達したことをトナー濃度センサ 16 が検知するまでトナーホッパー 17 から補給され、現像ユニット 10 内部の現像剤 1 におけるトナー濃度は略一定に保たれる。

#### 【0095】

本実施形態の画像形成装置は、上記現像装置 20 を備えている。他構成は、公知の電子写真方式の画像形成装置を用いることができ、例えば、表面に静電荷像を形成し得る感光層を有する像担持体と、像担持体表面を所定電位に帯電させる帯電手段と、表面が帯電状態にある像担持体に画像情報に応じた信号光を照射して像担持体の表面に静電荷像（静電潜像）を形成する露光手段と、現像装置 20 からトナー 3 が供給されて現像された像担持体表面のトナー像を、中間転写体に転写した後記録媒体に転写する転写手段と、記録媒体表面のトナー像を記録媒体に定着させる定着手段と、トナー像の記録媒体への転写後に像担持体表面に残留するトナー、紙粉などを除去するクリーニング手段と、上記中間転写体に付着した余分なトナーなどを除去するクリーニング手段と、を含んでいる。

#### 【0096】

静電荷像を現像する際には、像担持体 15 上の静電荷像を反転現像法で顕像化する現像工程がトナーの各色毎で実行され、中間転写体上に色の異なる複数のトナー像を重ね合わせて多色トナー像が形成される。本実施形態では、中間転写体を用いた中間転写方式を採用しているが、像担持体から直接記録媒体にトナー像を転写する構成が用いられてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0097】

本実施形態の画像形成装置を用いることで、トナーの帯電量を安定維持し、長期に亘って高画質の画像出力することができる。

## 【0098】

〔実施例〕

以下に本発明に係る実施例および比較例を説明する。本発明はその要旨を超えない限り、本実施例に限定されるものではない。

## 【0099】

（現像剤の作製）

初めに、本実施例および比較例で用いたトナーとキャリアとを混合してなる現像剤（二成分現像剤）について説明する。

## 【0100】

トナーは、次のように製造した。ポリエステルを結着樹脂（主樹脂）とし、顔料、離型剤、帯電制御剤（メーカー：日本カーリット株式会社、製品名：LR-147）を溶融混練し、粉碎、分級工程を経て、体積平均粒径100nmおよび12nmの2種類の疎水化処理したシリカを外添した、体積平均粒径6.7μmの負帯電性を有したマゼンタトナー（非磁性マゼンタトナー）を作製した。LR-147は、物質名「Boro bis (1.1-diphenyl-1-oxo-acetyl) potassium Salt」であり、化学式は $C_{28}H_{20}BK O_6$ で表され、負帯電制御剤である。

## 【0101】

一方、キャリアは次のように作製した。Mn-Mg系フェライト（メーカー：同和鉄粉、飽和磁化65emu/g、平均粒径40μm）をキャリア芯材（コア材）とし、導電性粒子（導電剤）（メーカー：富士色素株式会社、製品名：9-19-1）、帯電制御剤、カップリング剤（アミノシランカップリング剤）（メーカー：東レ・ダウコーニング株式会社、製品名：AY43-059）、および硬化触媒であるアルミ化合物触媒（メーカー：信越化学工業株式会社、製品名：CAT-AC）、を内添・分散したシリコン樹脂（メーカー：信越化学工業株式会社、製品名：KR-350）を、浸漬法によりキャリア芯材表面を厚さ0.5μmで被覆した。被覆方法は、浸漬法に限らず、スプレー法、流動層法など、他の被覆方法であっても勿論構わない。その後、キュア温度200、キュア時間1時間による硬化過程を経て、目開き150μmのふるいにより篩い掛けしてキャリア（磁性キャリア）を製造した。ここでは、キャリアは以下に示すように8種作製した。各粒子の密度はそれぞれ、キャリアは4.7g/cm<sup>3</sup>、トナーは1.0g/cm<sup>3</sup>であった。

## 【0102】

キャリアに添加する上記帯電制御剤として以下のものを用いて、以下のキャリア（1）～（4）をそれぞれ作製した。

（1）トナーの帯電極性と逆極性の正帯電性を有するP-51（オリエント化学工業株式会社製）を用いた。上記キャリアの作製方法においてP-51を添加したキャリアをType-P1とする。

（2）トナーの帯電極性と同極性の負帯電性を有するE-81（オリエント化学工業株式会社製）を用いた。上記キャリアの作製方法においてE-81を添加したキャリアをType-N1とする。

（3）トナーの帯電極性と同極性の負帯電性を有するE-84（オリエント化学工業株式会社製）を用いた。上記キャリアの作製方法においてE-84を添加したキャリアをType-N2とする。

（4）トナーに添加した帯電制御剤と同一のLR-147を用いた。上記キャリアの作製方法においてLR-147を添加したキャリアをType-N3とする。

## 【0103】

また、帯電制御剤またはカップリング剤を添加しない、以下のキャリア（5）～（8）をそれぞれ作製した。

（5）帯電制御剤を添加しないキャリア。上記キャリアの作製方法において帯電制御剤を

10

20

30

40

50



除いて作製したキャリアをType - Aとする。

(6) 帯電制御剤およびカップリング剤を添加しないキャリア。上記キャリアの作製方法において帯電制御剤およびカップリング剤を除いて作製したキャリアをType - Kとする。

(7) 帯電制御剤には上記(1)のP - 51を用い、カップリング剤を添加しないキャリア。上記キャリアの作製方法においてP - 51を用い、カップリング剤を除いて作製したキャリアをType - Pとする。

(8) 帯電制御剤には上記(4)のLR - 147を用い、カップリング剤を添加しないキャリア。上記キャリアの作製方法においてLR - 147を用い、カップリング剤を除いて作製したキャリアをType - Nとする。

10

【0104】

ここで、帯電制御剤P - 51は、物質名「ベンジルトリブチルアンモニウム 4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - スルフォネート」であり、化学式は $C_{29}H_{41}NSO_4$ で表される。よって、帯電制御剤P - 51の構成元素は、4級アンモニウム塩であり、正帯電制御剤である。また、E - 81は、物質名「アルキル(c = 8 ~ 10)サリチル酸塩(Cr)」であり、化学式は $C_{30}H_{40}CrO_6$ で表され、負帯電制御剤である。さらに、E - 84は、物質名「3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸亜鉛」であり、化学式は $C_{30}H_{40}ZnO_6$ で表され、負帯電制御剤である。

【0105】

なお、上記(1) ~ (8)に記載の8種類のキャリア(Type - P1, N1, N2, N3, A, K, P, N)における帯電制御剤の添加量は、被覆層(キャリアコーティング層)に含まれる場合は、シリコーン樹脂100重量部に対して10重量部とした。また、いずれのキャリアも、キャリア芯材(コア材)100重量部に対するシリコーン樹脂量を1.5重量部とした。添加剤に関しては、導電剤、カップリング剤、および硬化触媒の添加量を、シリコーン樹脂100重量部に対して、それぞれ、5重量部、3重量部、1重量部とした。(1) ~ (8)の記述で、添加しないとある場合には、その添加剤はコート溶液に投入しないまま、それを省いてコートしたものになる。

20

【0106】

上記のように作製したキャリアを表1にまとめる。

【0107】

30

【表1】

No.	Type	帯電制御剤		カップリング剤
1	P1	正	P-51	アミノシラン
2	N1	負	E-81	アミノシラン
3	N2	負	E-84	アミノシラン
4	N3	負	LR-147	アミノシラン
5	A	無し		アミノシラン
6	K	無し		無し
7	P	正	P-51	無し
8	N	負	LR-147	無し

40

【0108】

上記トナーと上記キャリアとを混合してなる現像剤(二成分現像剤)は、現像剤の総重量に占めるトナーの重量混合比(以下、トナー濃度と称する)を8wt%に設定し、樹脂製円筒容器に上記トナーと上記キャリアとを投入した後、両軸駆動ポリ瓶回転架台にて、200rpm、1時間の条件により混合攪拌することにより作製した。

【0109】

50

## (エージング試験)

上述した条件にて作製した8種類(トナー1種類×キャリア8種類)の現像剤を用いて行うエージング試験に関して、測定機、測定条件について説明する。

## 【0110】

上述した条件にて作製した8種類の現像剤を用いて、デジタル複合機を使用した印字率5%の連続画像プリントによるエージング試験を実施した。測定機には、シャープ株式会社製デジタルフルカラー複合機MX-6200N(プリント速度:<カラー>41ppm、<モノクロ>62ppm)を使用した。本機において、現像剤(二成分現像剤)1を格納する現像ユニットでは、図2に示すように、現像剤1が攪拌スクリー12により攪拌・帯電される。そして、現像剤1は、内部に磁界発生手段であるマグネットローラを配設した現像剤担持体13に搬送されることで、現像剤担持体13表面に磁気拘束力により保持される。次に、現像剤担持体13表面に保持された現像剤1は、現像剤規制部材14により一定層厚に規制され、現像剤担持体13と像担持体15との対向部において磁気ブラシを形成し、交流バイアス電圧に直流バイアス電圧を重畳したバイアス電圧を現像剤担持体13に印加することにより、図示しない帯電手段および露光手段により像担持体15の表面に形成された静電潜像にトナーのみを付着させることで可視像を形成する。本機においては、帯電手段により像担持体15表面を負の電位に帯電させ、露光手段によりトナーを付着させる領域にのみ露光を行う。

10

## 【0111】

ここで、エージング試験において現像剤担持体13に印加するバイアス電圧の直流バイアス値は、上記各現像剤におけるトナーの帯電量により適宜変化させており、ベタ画像の画像濃度が規定値になるように調整した。また、像担持体15上の非画像部電位と現像剤担持体13との電位差は、200Vとした。

20

## 【0112】

また、可視像形成によるトナー消費は、トナー濃度センサ16により、現像剤重量に対するトナー重量比であるトナー濃度の変化として検知され、消費された分は、予め定められた規定トナー濃度に達したことをトナー濃度センサ16が検知するまでトナーホッパー17から補給され、現像ユニット10内部の現像剤1におけるトナー濃度は略一定に保った。また、本機において、現像剤担持体13と現像剤規制部材14とのギャップ、および現像領域における現像剤担持体13と像担持体15とのギャップは、本実験例では、0.4[m]に設定した。もちろん、この数値に限定されることはない。

30

## 【0113】

## (帯電制御剤の比較)

上記測定機及び測定条件にて印字率5%のエージング試験を実施したときの、プリント枚数に対するトナー帯電量の推移を図3および4に示す。図3は、前述したキャリアのうち、Type-P, K, A, Nをそれぞれ含む現像剤を用いた場合の推移である。図3より分かるように、Type-P, K, A, Nのいずれの場合にも、プリント枚数の増加につれてトナー帯電量が減少している様子が窺え、その帯電量は絶対値で $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下(トナーは負帯電しているため図ではマイナス表示しているが、絶対値で述べる。以下同様。)にまで減少してしまう。これらの中で、アミノシランカップリング剤(以下、アミン)が添加されたType-Aのキャリアを含む現像剤を用いた場合は初期の帯電量は絶対値で $35 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上と大きい、印字5k以内で大幅に減少してしまう。Type-K, P, Nの3種のキャリアそれぞれ含む現像剤を使用した場合には、いずれも帯電量が絶対値で $25 \mu\text{C}/\text{g}$ を超えることはない。また、印字5k以内で、絶対値 $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下となってしまう。

40

## 【0114】

次に、Type-P1, N1, N2, N3のキャリアをそれぞれ含む現像剤を使用した場合のトナー帯電量の推移を図4示す。いずれのキャリアが含まれた二成分現像剤でも帯電量が、絶対値でおおよそ $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上で推移する。特に、Type-N3を含む現像剤はトナー帯電量の減少が少なく、長期に亘り安定していることが分かる。

50

## 【0115】

図5は、Type - P1, N1, N2, N3のキャリアをそれぞれ含む現像剤を使用した場合のトナー帯電量推移について、プリント枚数20,000枚までのトナー帯電量の最大値と最小値との差(帯電量変動量[ $\mu\text{C}/\text{g}$ ])を示した図である。図5より分かるように、トナーの帯電極性と逆極性の正帯電性を有する帯電制御剤を添加したキャリアであるType - P1を含む二成分現像剤を用いた場合の帯電量の変動は、極めて顕著である。しかし、トナーの帯電極性と同極性の負帯電性を有する帯電制御剤を添加したキャリアであるType - N1, N2, N3をそれぞれ含む現像剤を用いた場合の帯電量変動は、Type - P1を含む現像剤を用いた場合と比較して少ない。

## 【0116】

つまり、負帯電性を有する帯電制御剤をキャリアに添加した方が、プリント枚数の増加に対するトナー帯電量の変動を、より小さくすることができる。キャリアの帯電制御剤にType - N3を用いた場合には、よりトナー帯電量の変動が抑えられ、トナー帯電量の安定化が図れていることが分かる。

## 【0117】

以上のことより、負帯電制御剤をキャリアに添加することにより、プリント枚数の増加に対するトナー帯電特性を安定化させ帯電量変動による画像の変動をより低減できると考えられる。

## 【0118】

さらに、上述したType - P1, N1, N2, N3のキャリアをそれぞれ含む現像剤を使用したエージング試験において、プリント枚数0枚時と20,000枚時とでの出力画像の画質を目視で比較した。その結果、Type - P1を含む現像剤では、0枚時の画像に比べ、20,000枚時の画像の方が、画像コントラストが明らかに増大しており、画質変動が顕著であることが確認された。他方、Type - N1, N2, N3をそれぞれ含む現像剤では、Type - P1と比較して、0枚時と20,000枚時との画像コントラスト差が少なくなっており、画質変動は改善されていた。

## 【0119】

(トナーの帯電量)

次に、トナー帯電量に着目し、各帯電量における画像濃度およびトナー飛散について評価を行った。その結果を表2に示す。

## 【0120】

10

20

30

【表 2】

帯電制御剤	各特性		0 k	5 k	10 k	15 k	20 k
P-51 (Type-P1)	帯電量	[ $\mu$ C/g]	-37.0	-27.3	-21.2	-20.4	-17.6
	画像	濃度	1.3	1.5	1.6	1.6	1.7
		評価	△	○	○	○	○
	トナー飛散		○	○	○	○	○
E-81 (Type-N1)	帯電量	[ $\mu$ C/g]	-26.0	-17.4	-17.7	-15.5	-14.7
	画像	濃度	1.5	1.7	1.7	1.8	1.8
		評価	○	○	○	○	○
	トナー飛散		○	○	○	○	△
E-84 (Type-N2)	帯電量	[ $\mu$ C/g]	-38.5	-34.9	-30.8	-28.5	-27.4
	画像	濃度	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5
		評価	△	○	○	○	○
	トナー飛散		○	○	○	○	○
LR-147 (Type-N3)	帯電量	[ $\mu$ C/g]	-30.8	-27.6	-24.7	-23.0	-22.5
	画像	濃度	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6
		評価	○	○	○	○	○
	トナー飛散		○	○	○	○	○
アミンのみ (Type-A)	帯電量	[ $\mu$ C/g]	-35.3	-12.4	-9.8	-8.5	-8.5
	画像	濃度	1.3	1.7	1.9	2.1	2.1
		評価	△	○	○	○	○
	トナー飛散		○	△	×	×	×

10

20

30

40

50

## 【0121】

表 2 に記載した帯電量は、Type - P 1 , N 1 , N 2 , N 3 のキャリアをそれぞれ含む現像剤を使用したときの、連続印字過程における 0 k、5 k、10 k、15 k、20 k での値である。評価は次のように行った。ここでも、上記測定機及び測定条件にて印字率 5 % のエージング試験を実施した。

## 【0122】

画像濃度については、現像剤担持体に印加するバイアス電圧の直流バイアス値を - 4 0 0 V とした場合に得られたベタ画像の濃度を、X - R i t e 9 3 9 分光測色濃度計により測定し、測定値が 1 . 4 以上であれば良好 ( ) 1 . 2 以上 ~ 1 . 4 未満であればやや不良 ( )、1 . 2 未満では不良 ( x ) と判断した。なお、画像濃度が 1 . 4 を大幅に上回った条件についても、現像バイアス値の調整により適性濃度が得られるため、良好と判断した。

## 【0123】

トナー飛散については、各測定ポイントにおいて、現像ユニット上部の筐体部分におけるトナー付着を目視で評価し、Type - P 1 に比較して同程度であれば良好 ( )、Type - P 1 に比較して汚れていればやや不良 ( )、汚れの酷い場合は不良 ( x ) と判断した。

## 【0124】

表 2 より、画像濃度についてはトナー帯電量と強く相関しており、トナー帯電量が絶対値で 3 5  $\mu$  C / g を上回ると目標濃度 1 . 4 を下回ることが分かり、絶対値が 3 5  $\mu$  C /

g を下回ると十分な画像濃度が得られることが分かる。

【 0 1 2 5 】

また、トナー飛散については、トナーの帯電量が絶対値で  $15 \mu\text{C} / \text{g}$  を下回ると飛散が顕著になり、絶対値が  $15 \mu\text{C} / \text{g}$  を上回ると飛散が軽減されることが分かる。

【 0 1 2 6 】

以上の通り、目標の画像濃度を得るには、トナーの帯電量が絶対値で  $35 \mu\text{C} / \text{g}$  以下である必要があり、トナー飛散の発生を防ぐには、帯電量が絶対値で  $15 \mu\text{C} / \text{g}$  以上である必要がある。従って、目標画像濃度の達成とトナー飛散の抑制を両立するためには、現像に使用するトナーの帯電量の絶対値を、 $15 \mu\text{C} / \text{g}$  以上、 $35 \mu\text{C} / \text{g}$  以下とするのが有効である。トナーの帯電量の絶対値を、 $15 \mu\text{C} / \text{g}$  以上、 $35 \mu\text{C} / \text{g}$  以下とすることで、低帯電化によるトナー飛散や画像カブリを防ぐと共に、高帯電化によるベタ画像の濃度不足を防ぐことができる。これによって、良好な画質を維持することができる。

【 0 1 2 7 】

(アミノシランカップリング剤の添加量)

次に、キャリアの被覆層に添加するアミノシランカップリング剤の添加量について検討を行った。帯電制御剤に LR-147 を用いた上記(4)の Type-N3 のキャリアのアミノシランカップリング剤の添加量を、次のように変えたキャリアを作製した。つまり、被覆層に含まれるアミノシランカップリング剤の添加量を、シリコーン樹脂 100 重量部に対して、それぞれ、0.01 重量部、0.1 重量部、0.4 重量部、1 重量部、5 重量部、7 重量部、10 重量部、13 重量部とし、アミノシランカップリング剤の添加量以外は Type-N3 のキャリアと同様にしたキャリアを作製した。これらのキャリアを、それぞれ順に、Type-N31, N32, N33, N34, N35, N36, N37, N38 とする。これら、8 種のキャリアと、Type-N3 のキャリアと、比較例として上記(8)の Type-N のキャリアと、をそれぞれ用いた現像剤を作製し、0 k 時のトナー帯電量を測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 8 】

【表 3】

キャリア Type	添加量 [重量部]	帯電量 [ $\mu\text{C}/\text{g}$ ]	判定
N	0	-18.5	比較用
N31	0.01	-18.9	△
N32	0.1	-22.3	○
N33	0.4	-25.5	○
N34	1	-28.5	○
N3	3	-30.8	○
N35	5	-33.7	○
N36	7	-35.1	○
N37	10	-37.4	○
N38	13	-50.1	×

【 0 1 2 9 】

トナー帯電量はアミノシランカップリング剤の添加量が増えるに従い、上昇していることが確認された。この際、アミノシランカップリング剤を添加しなかった場合に比べて帯電量が上昇したものを効果有り( )と判定した。アミノシランカップリング剤を 0.01 重量部添加したものでは、添加しなかった場合と帯電量の上昇が同等であるため、効果なし( )と判断した。0.1 重量部加えると十分な効果が確認できた。添加量が増える

に従って徐々に帯電量が上昇するが、13重量部加えた場合には急激に帯電量が上昇したため不適(×)と判断した。不適と判断したのは、初期の帯電量が過大になると帯電量が落ち着くまでの変化量が大きく、帯電量の安定維持ができないからである。以上のように、アミノシランカップリング剤の添加量を制御することで、帯電量の大きさを調節することが可能であることがわかった。

## 【0130】

(画質)

次に、画質とトナー帯電量との関係について示す。ここでも、上記と同様、上記測定機及び測定条件にて印字率5%でエージング試験を行った。特にここでは粒状性を評価することにより、画質の評価スコア(画像スコア)として用いた。図6に、キャリアType - P1、N1、N2、N3を用いた現像剤について、0k、20k印字時の帯電量と、そのときの現像剤を使用して画像のテストチャートを印刷し、その粒状性を評価した画像スコアと、の関係を示す。なお、このスコアの値が小さいほど粒状性が良く、ハーフトーンの画像もざらつき無く印刷できていることを示す。粒状性の評価は、自動プリンタ画像評価システム(王子計測機器社製APQS)を用いて行った。

10

## 【0131】

画像濃度はできるだけ1.5に近づくように、現像バイアスを調整して画像の評価を行っている。帯電量と粒状性との関係を示した図6から、粒状性は帯電量の絶対値が高い方が良い傾向にあることが分かる。このことから、現像剤の帯電量が高く保たれていることが画質の向上のためには必要であるといえる。

20

## 【0132】

また、表4に0k、20k印字のテストチャートによるスコア差と、その変化度合いを目視により確認した結果を示す。表4では、目視での確認について、劣化したことが分かるものを「△」、変化したことが分からないものを「○」として表示した。

## 【0133】

## 【表4】

印字 キャリア Type	0k		20k		変化 目視 評価
	帯電量 [ $\mu$ C/g]	スコア [ $\times 1000$ ]	帯電量 [ $\mu$ C/g]	スコア [ $\times 1000$ ]	
P1	-37.0	9.1	-17.6	10.1	△
N1	-26.0	9.9	-14.7	10.6	○
N2	-38.5	9.0	-27.4	9.4	○
N3	-30.8	9.5	-22.5	9.9	○

30

## 【0134】

表4から分かるように帯電量が高く保たれていればスコアは低くなり、高画質化する傾向が確認できる。また、帯電量の落込みが少ないほど、スコア変化の差は少ない。そのため、印字枚数が増えたことによる画像劣化が気づかれ難いものとなり、長期に渡って安定した画像を提供できるものである。このように、高画質を長期に渡り維持するためには、帯電量を高く、長期に渡り維持する必要があり、負帯電制御剤とアミノシランカップリング剤を用いることで、それが達成できることが確認できた。

40

## 【0135】

(帯電制御剤の添加量の評価)

次に、キャリアの被覆層に添加する帯電制御剤の添加量について検討を行った。帯電制御剤にLR-147を用いた上記(4)のType-N3のキャリアの帯電制御剤の添加量を、次のように変更したキャリアを作製した。つまり、被覆層に含まれる帯電制御剤(LR-147)の添加量を、シリコーン樹脂100重量部に対して、それぞれ、0.3重

50

量部、1重量部、3重量部、7重量部、12重量部、15重量部とし、帯電制御剤の添加量以外はType - N3のキャリアと同様にした、キャリアを作製した。これらのキャリアを、それぞれ順に、Type - N39, N40, N41, N42, N43, N44とする。これら、6種のキャリアと、Type - N3のキャリアと、比較例として上記(5)のType - Aのキャリアおよび上記(8)のType - Nのキャリアと、をそれぞれ用いた現像剤を作製した。

【0136】

これらのキャリアを用いた現像剤を作製し、連続印字におけるトナー帯電量の維持能力を確認するため、上記と同様、上記測定機及び測定条件にて印字率5%でエージング試験を行い、20k時のトナー帯電量を測定した。その結果を表5に示す。

【0137】

【表5】

キャリア Type	添加量 [重量部]	帯電量[ $\mu$ C/g]		キャリア 付着	判定
		0k	20k		
A	0	-35.3	-8.5	○	比較用
N	10	-18.5	-11.8	○	比較用
L1	0.3	-35.1	-12.5	○	△
L2	1	-33.5	-15.2	○	○
L3	3	-31.7	-18.3	○	○
L4	7	-31.0	-20.8	○	○
N3	10	-30.8	-22.5	○	○
L5	12	-30.1	-24.4	△	△
L6	15	-29.7	-28.1	×	×

【0138】

帯電制御剤の添加量が0.3重量部のときは、アミンによる帯電上昇効果はほとんど確認できない。

【0139】

帯電制御剤を1重量部以上に増やすと、20k印字の帯電量維持能力が確認できるようになった。

【0140】

(キャリア付着)

次に、上記帯電制御剤の添加量の評価を行ったキャリアについて、キャリア付着についての評価を行った。20k終了時のキャリア付着を評価した。200Vの電圧を印加し現像を行い、像担持体上の非画像部における一定面積(297mm×24mm)中のキャリアの付着個数を計測した。その結果を上記表5に示す。ここでは、キャリア付着数が0~20個であり付着が少なく良好であるものを「○」、21~40個であり付着がややあるものを「△」、41個以上であり不良のものを「×」として評価した。

【0141】

以上の結果より、帯電制御剤にはキャリア付着状態を悪くする効果があることが分かる。これは、帯電制御剤が加わることによる樹脂被覆への影響に起因していると考えられ、樹脂硬化の条件が合わないためコート状態の悪化していると推察される。キャリアの被覆層に含まれる樹脂に添加する帯電制御剤の添加量を1重量部以上とすることにより、連続プリント過程でのトナー帯電量の維持が図れ、より好ましくは1~10重量部添加することにより、キャリア付着も少ない現像剤として使用できる。

【0142】

10

20

30

40

50

## ( 触媒の検討 )

次に、帯電制御剤によるコート状態の悪化に関し、硬化触媒の種類を検討するため、キャリア付着についての評価を行った。キャリア付着については前記と同様の評価方法により計測し、前記と同様の評価基準で評価した。

## 【 0 1 4 3 】

検討したキャリアは、Type - P 1、Type - N 1、Type - N 2、Type - N 3に加えて、最も帯電性能の優れていたType - N 3の触媒を以下のように変更した、Type - Ti、Type - Sn、Type - Kである。Type - Tiのキャリアは、Type - N 3のキャリアの硬化触媒であるアルミ化合物触媒の代わりに、チタン化合物触媒のD - 2 0 ( 信越化学工業株式会社製、以下D - 2 0 ) を用いて、それ以外はType - N 3と同様に作製したキャリアである。Type - Snのキャリアは、Type - N 3のキャリアのアルミ化合物触媒の代わりに、スズ化合物触媒のSRX 6 7 ( 東レ・ダウコーニング社製、以下SRX 6 7 ) を用いて、それ以外はType - N 3と同様に作製したキャリアである。Type - Kのキャリアは、Type - N 3のキャリアの硬化触媒を添加せず、それ以外はType - N 3と同様に作製したキャリアである。

## 【 0 1 4 4 】

これらのキャリア ( Type - P 1 , N 1 , N 2 , N 3 , Sn , Ti , K ) をそれぞれ用いた現像剤についてキャリア付着の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

## 【 0 1 4 5 】

## 【表 6】

キャリア Type	触媒	帯電制御剤	T/D	帯電量	キャリア 付着状態
P1	Al 触媒	P-51	8.1%	-17.6	○
N1		E-81	8.1%	-14.7	○
N2		E-84	7.8%	-27.4	○
N3		LR-147	8.2%	-22.5	○
Sn	Sn 触媒	LR-147	8.1%	-22.2	△
Ti	Ti 触媒	LR-147	8.1%	-22.6	○
K	触媒なし	LR-147	8.2%	-23.5	×

## 【 0 1 4 6 】

ここで、表 6 に記載の T / D とは、現像剤中のトナーの濃度を示す。T / D は ( トナー重量 ) / ( トナー重量 + キャリア重量 ) で表され。通常は 1 ~ 2 0 % 程度の濃度で用いられ、キャリア粒径やトナー粒径によっても好適な濃度は異なってくる。現像によりトナーが消費されると、トナー濃度センサによって一定の T / D となるように現像槽にトナーが補給される。

## 【 0 1 4 7 】

表 6 から、キャリアの被覆層に添加する硬化触媒の種類により、キャリア付着に大きな差が現れることがわかる。コート状態が良くないほどキャリアのコアに電荷が流れ込みやすくなるためキャリア付着は多くなる傾向がみられる。硬化触媒の変更によりキャリア付着に差が見られたのはコート状態が変わるためと考えられる。この硬化触媒による改善効果は、コート樹脂 ( シリコン樹脂 ) の硬化速度の違いに起因していると推測される。コーティングを好適に行うためには、コート樹脂の析出のため硬化にある程度の時間が必要と考えられる。そのため、硬化触媒には、Al 触媒または Ti 触媒を用いるのが効果的であるといえる。

## 【 0 1 4 8 】



## (触媒添加量の検討)

次に、キャリアの被覆層に添加する硬化触媒の添加量について検討を行った。上記(4)のType-N3のキャリアの硬化触媒およびその添加量を次のように変更したキャリアを作製した。つまり、被覆層に含まれる帯電制御剤の添加量をシリコン樹脂100重量部に対して、硬化触媒として、Alを0.2重量部、Alを5重量部、Alを10重量部、Snを0.2重量部、Snを2重量部、Snを5重量部、Tiを0.2重量部、Tiを5重量部、Tiを10重量部用いて、硬化触媒およびその添加量以外はType-N3のキャリアと同様にしたキャリアを作製した。これらのキャリアを、それぞれ順に、Type-Al1, Al3, Al4, Sn1, Sn2, Sn5, Ti1, Ti3, Ti4とする。これら8種のキャリアと、硬化触媒が添加されない上記Type-Kのキャリアと、硬化触媒Alが1重量部添加された上記Type-N3のキャリアと、硬化触媒Snが1重量部添加された上記Type-Snのキャリアと、硬化触媒Tiが1重量部添加された上記Type-Tiのキャリアと、をそれぞれ用いた現像剤を作製した。そして、上記と同様、上記測定機及び測定条件にて印字率5%でエージング試験を行い、20k終了時のキャリア付着を評価した。その結果を表7に示す。ここでも、キャリア付着の評価方法、評価基準は上記と同様に行った。

10

【0149】

【表7】

触媒 [重量部]	Al触媒		Sn触媒		Ti触媒	
	キャリア Type	付着状態	キャリア Type	付着状態	キャリア Type	付着状態
0	K	×	←	←	←	←
0.2	Al1	○	Sn1	△	Ti1	△
1	N3	○	Sn	△	Ti	○
2	-		Sn2	×	-	
5	Al3	○	Sn5	×	Ti3	○
10	Al4	×	-		Ti4	×

20

30

【0150】

硬化触媒の添加量を5重量部にして作製したキャリアでは、Sn触媒については、1重量部に比べ、キャリア付着が増加していることがわかる。また、Al触媒、Ti触媒については、5重量部にしても、1重量部と比べて、キャリア付着の状態は良好(付着していないあるいはほぼ付着していない)のままであった。Sn触媒を2重量部にしたキャリアを含む現像剤でも計測したが、付着の改善はみられていない。硬化触媒の添加量を10重量部に増やした場合、Al触媒でもTi触媒でも、キャリア付着の状態が悪化していることがわかる。

【0151】

他方、硬化触媒の添加量を、1重量部から0.2重量部に減らして作製したキャリアを含む現像剤では、Al触媒、Ti触媒については、1重量部と比べて、キャリア付着は良好のままであるが、Sn触媒の場合には、1重量部のものと比べて改善は見られていない。結果として、Sn触媒はあまり適さないと判断でき、使用しない方が望ましいといえる。

40

【0152】

(キャリアおよびトナーのサイズ)

上記(4)のType-N3のキャリアと、このキャリアにおいてコア材の体積平均粒子径を35、55、70、95 $\mu\text{m}$ としたキャリアをそれぞれ作製し、さらに、体積平均粒子径が5.5 $\mu\text{m}$ 、6.7 $\mu\text{m}$ 、7.2 $\mu\text{m}$ のトナーを上記のように作製した。そして

50

、これら各キャリアと各トナーとからなる現像剤をそれぞれについて、20k印字時の出力画像の画質評価を行った。その結果を表8に示す。

【0153】

【表8】

	キャリア 粒径					
	トナー 粒径	35 $\mu$ m	40 $\mu$ m	55 $\mu$ m	70 $\mu$ m	95 $\mu$ m
粒状性	7.2 $\mu$ m	○	○	×	×	×
	6.7 $\mu$ m	○	○	△	×	×
	5.5 $\mu$ m	○	○	○	×	×
細線 均一性	7.2 $\mu$ m	○	○	△	×	×
	6.7 $\mu$ m	○	○	○	×	×
	5.5 $\mu$ m	○	○	○	△	×

10

【0154】

表8より、キャリアのコア材の体積平均粒子径を55  $\mu$  m以下にすることにより粒状性、細線均一性とも向上することが分かる。さらにトナーも小粒径を用いれば、さらに画質の向上がみられる。ハーフトーン部の粒状性と細線均一性を両立するにはキャリアのコア材の体積平均粒子径を55  $\mu$  m以下で、さらにはトナー体積平均粒子径を6.7  $\mu$  m以下とすることが好ましいことがわかる。

20

【0155】

本発明は上述した実施形態、各実施例に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせ得られる実施形態、実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【産業上の利用可能性】

30

【0156】

本発明のキャリア、現像剤、現像装置、画像形成装置は、電子写真方式の複写機、プリンタ、ファックスなどに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】本発明の実施形態を示すものであり、現像剤に含まれるトナーおよびキャリアを示す模式図である。

【図2】本発明の実施形態に係る現像装置を示す概略図である。

【図3】比較例のキャリアを用いた現像剤のエージング過程でのトナー帯電量の推移を示した図である。

40

【図4】実施例および比較例のキャリアを用いた現像剤のエージング過程でのトナー帯電量の推移を示した図である。

【図5】実施例および比較例のキャリアを用いた現像剤のエージング過程でのトナー帯電量の変動量を示した図である。

【図6】実施例および比較例のキャリアを用いた現像剤の帯電量と画像スコアとの関係を示した図である。

【符号の説明】

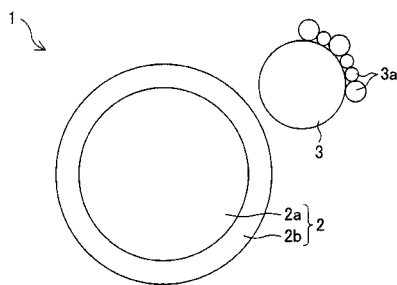
【0158】

- 1 現像剤
- 2 キャリア

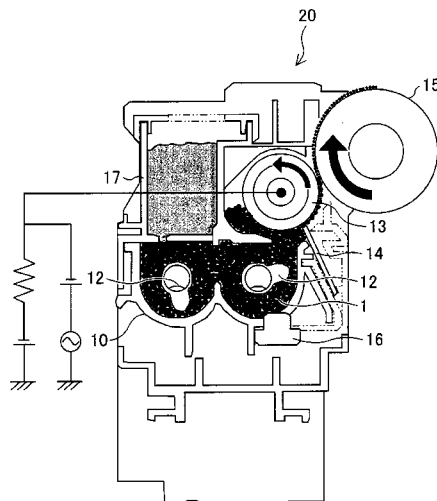
50

- 2 a キャリア芯材
- 2 b 被覆層
- 3 トナー
- 3 a 外添剤
- 10 現像ユニット
- 12 攪拌スクリュー
- 13 現像剤担持体
- 14 現像剤規制部材
- 15 像担持体
- 16 トナー濃度センサ
- 17 トナーホッパー

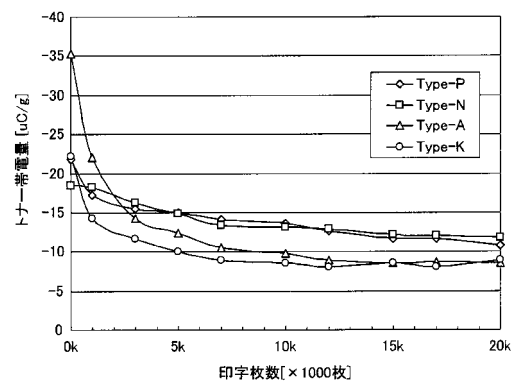
【図1】



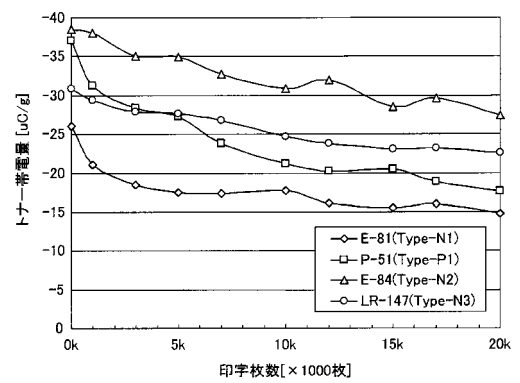
【図2】



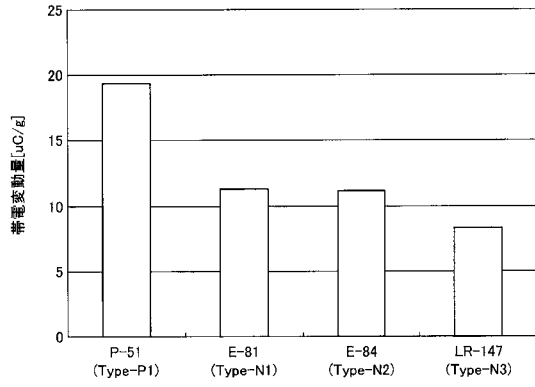
【図3】



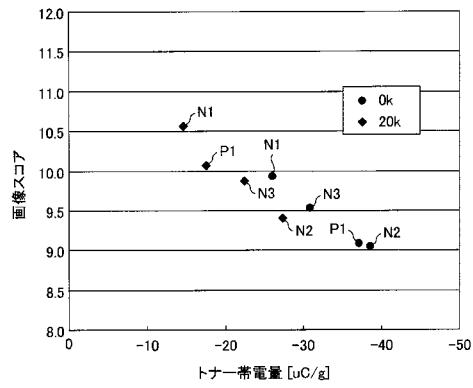
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
G 0 3 G 9/10 3 5 2

(72)発明者 武藤 吉紀  
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

(72)発明者 平川 弘幸  
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

(72)発明者 加本 貴則  
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

(72)発明者 和田 統  
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 BA07 CA25 CA26 CA28 CB08 DA02 EA05 EA07  
2H077 AA12 AB02 AB15 AC02 AD02 AD06 AD13 AD18 AD36 AE06  
DA10 DB03 EA03 FA13 FA16 GA03