(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3869954号
(P3869954)
(45)発行日　平成19年1月17日(2007.1.17)　(24)登録日　平成18年10月20日(2006.10.20)

(51)Int.Cl.			F I		
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/08	301
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
			G03G	9/08	101
			G03G	9/08	365
			G03G	9/08	374

請求項の数 40　(全 39 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-271585
(22)出願日　平成10年9月25日(1998.9.25)
(65)公開番号　特開平11-316474
(43)公開日　平成11年11月16日(1999.11.16)
審査請求日　平成16年6月2日(2004.6.2)
(31)優先権主張番号　特願平9-259993
(32)優先日　平成9年9月25日(1997.9.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-54930
(32)優先日　平成10年3月6日(1998.3.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　小堀　尚邦
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　大久保　信之
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁性トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーにおいて、

該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至０．４重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{Si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{Si}との比（B_{Si}／A_{Si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{Si}と該含有量A_{Si}との比（C_{Si}／A_{Si}）×１００が３５乃至７０％であり、

該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項２】

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するＭｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素の含有量B_{Metal}と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量A_{Metal}との比（B_{Metal}／A_{Metal}）×１００が４０乃至１

００％であることを特徴とする請求項１に記載の磁性トナー。
【請求項３】
該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてＭｎ元素を０．７～２．０重量％含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するＭｎ元素の含有量M_{Mn}と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ｍｎ元素の含有量A_{Mn}との比（M_{Mn}／A_{Mn}）×１００が５０乃至９０％であることを特徴とする請求項１または２に記載の磁性トナー。
【請求項４】
該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてＺｎ元素を０．２乃至０．８重量％含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するＺｎ元素の含有量B_{Zn}と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ｚｎ元素の含有量A_{Zn}との比（B_{Zn}／A_{Zn}）×１００が４０乃至１００％であることを特徴とする請求項１または２に記載の磁性トナー。
【請求項５】
該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてＣｕ元素を０．０１乃至０．８重量％含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するＣｕ元素の含有量B_{Cu}と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ｃｕ元素の含有量A_{Cu}との比（B_{Cu}／A_{Cu}）×１００が７０乃至１００％であることを特徴とする請求項１または２に記載の磁性トナー。
【請求項６】
該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてＮｉ元素を０．１乃至０．６重量％含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するＮｉ元素の含有量B_{Ni}と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ｎｉ元素の含有量A_{Ni}との比（B_{Ni}／A_{Ni}）×１００が４０乃至１００％であることを特徴とする請求項１または２に記載の磁性トナー。
【請求項７】
該磁性酸化鉄は、嵩密度が０．４乃至０．８ｇ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項８】
該磁性酸化鉄は、球形度が０．８０以上であることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項９】
該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が０．０５乃至１．００μｍであることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１０】
該磁性酸化鉄は、個数平均粒径が０．１０乃至０．４０μｍであることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１１】
該磁性トナーは、体積平均粒径が２．５乃至６．０μｍであることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１２】
該磁性トナーは、該結着樹脂１００重量部に対して、該磁性酸化鉄を２０乃至２００重量部含有していることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１３】
該磁性トナーは、該結着樹脂１００重量部に対して、該磁性酸化鉄を３０乃至１５０重量部含有していることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１４】
該磁性トナー粒子は、定着補助剤として、炭化水素系ワックス、エチレン系オレフィン重合体又はエチレン系オレフィン共重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項１乃至１３のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１５】
該磁性トナー粒子は、１乃至３０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項１乃至１３のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項１６】
該磁性トナー粒子は、１乃至１０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有するポリプロピレン系ワックスをさらに含有していることを特徴とする請求項１乃至１３のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項１７】
該ワックスは、エチレン成分を３重量％以上含有していることを特徴とする請求項１５に記載の磁性トナー。
【請求項１８】
該ワックスは、エチレン成分を３～２０重量％含有していることを特徴とする請求項１５に記載の磁性トナー。
【請求項１９】
該ワックスは、エチレン成分を３～１０重量％含有していることを特徴とする請求項１５に記載の磁性トナー。
【請求項２０】
該ワックスは、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも１種類以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項１５に記載の磁性トナー。
【請求項２１】
該磁性トナーは、該磁性トナー粒子と無機微粉体との混合物を有することを特徴とする請求項１乃至２０のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項２２】
該無機微粉体は、疎水化処理されていることを特徴とする請求項２１に記載の磁性トナー。
【請求項２３】
該無機微粉体は、シリカ微粉体又はチタン微粉体を有することを特徴とする請求項２１又は２２に記載の磁性トナー。
【請求項２４】
該シリカ微粉体は、シランカップリング剤及びシリコーンオイルで処理されていることを特徴とする請求項２１乃至２３のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項２５】
該シリカ微粉体は、シランカップリング剤で処理された後、シリコーンオイルで処理されているか又はシランカップリング剤及びシリコーンオイルで同時に処理されていることを特徴とする請求項２４に記載の磁性トナー。
【請求項２６】
該磁性トナーは、該磁性トナー粒子１００重量部に対して、該無機微粉体を０．１乃至５．０重量部有していることを特徴とする請求項２１乃至２５のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項２７】
該磁性トナーは、該磁性トナー粒子及び無機微粉体に加えて、さらに樹脂微粒子を有する混合物を有することを特徴とする請求項２１乃至２６のいずれかに記載の磁性トナー。
【請求項２８】
静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、及び該静電潜像保持体に保持されている該静電潜像をトナー担持体に担持されている磁性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程、
を有する画像形成方法において、
該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、
該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至４．０重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{Si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{Si}との比（B_{Si}／A_{Si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{Si}と該含有量C_{Si}と該含有量A_{Si}との比（C_{Si}／A_{Si}）×１００が３５乃至７０％であり、

該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項２９】

該磁性トナーが、請求項２乃至２７のいずれかに記載の磁性トナーであることを特徴とする請求項２８に記載の画像形成方法。

【請求項３０】

該静電潜像保持体として電子写真用感光体が用いられることを特徴とする請求項２８または２９に記載の画像形成方法。

【請求項３１】

該静電潜像保持体上に形成されたトナー画像は、転写材に転写されることを特徴とする請求項２８乃至３０のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項３２】

該転写材上に転写されたトナー画像は、加熱定着されることを特徴とする請求項３１に記載の画像形成方法。

【請求項３３】

転写後の該静電潜像保持体の表面は、クリーニングされることを特徴とする請求項３１又は３２に記載の画像形成方法。

【請求項３４】

該磁性トナーは、該静電潜像保持体と間隔を保って配置されるトナー担持体の表面に担持され、該トナー担持体の表面に該静電潜像保持体と該トナー担持体との間隔よりも薄い層厚のトナー層が形成され、該静電潜像保持体と該トナー担持体との対向領域である現像部で、該トナー担持体の表面に形成されたトナー層の磁性トナーにより該静電潜像保持体の静電潜像が現像されることを特徴とする請求項２８乃至３３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項３５】

該静電潜像の現像時に交流バイアス又はパルスバイアスが該トナー担持体に印加されることを特徴とする請求項３４に記載の画像形成方法。

【請求項３６】

画像形成装置本体に着脱可能に装着されるプロセスカートリッジにおいて、

該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための静電潜像保持体及び該静電潜像を現像するための磁性トナーを少なくとも有しており、

該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、

該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至４．０重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{Si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{Si}との比（B_{Si}／A_{Si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{Si}と該含有量A_{Si}との比（C_{Si}／A_{Si}）×１００が３５乃至７０％であり、

該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項３７】
該磁性トナーが、請求項２乃至２７のいずれかに記載の磁性トナーであることを特徴とする請求項３６に記載のプロセスカートリッジ。
【請求項３８】
該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項３６または３７に記載のプロセスカートリッジ。
【請求項３９】
該プロセスカートリッジは、該静電潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング手段をさらに有していることを特徴とする請求項３６乃至３８のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。
【請求項４０】
該プロセスカートリッジは、該磁性トナーを担持し、且つ搬送するためのトナー担持体を有しており、該静電潜像保持性と該トナー担持体とは間隔を有して配置されており、該トナー担持体の表面に担持される磁性トナーによるトナー層の層厚は、該間隔よりも薄いことを特徴とする請求項３６乃至３９のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法、及びトナージェット法の如き画像形成方法に用いられる磁性トナー及び該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関するものであり、特に、静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナー、該トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、電子写真法としては米国特許第２，２９７，６９１号明細書、特公昭４２－２３９１０号公報（対応米国特許第３，６６６，３６３号明細書）及び特公昭４３－２４７４８号公報（対応米国特許第４，０７１，３６１号明細書）に記載されている如く、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、トナー画像を形成して可視像とし、必要に応じて、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧及び加熱加圧の如き定着手段により定着し、複写物又はプリントを得るものである。
【０００３】
静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第２，８７４，０６３号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第２，６１８，５５２号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第２，２２１，７７６号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファーブラシ現像法、液体現像法の如き多数の現像方法が知られている。これらの現像方法において、特にトナー及びキャリヤーを主体とする二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法が実用化されている。これらの現像方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリヤーの劣化、トナーのキャリヤーの混合比の変動という二成分系現像剤にまつわる問題点を有する。
【０００４】
かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる一成分系現像剤を用いる方法に優れたものが多い。
【０００５】
米国特許第３，９０９，２５８号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する現像方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電潜像を有する静電潜像保持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、静電潜像保持体表面とのスリーブ表面の間

にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電潜像の画像部と磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電潜像保持体から普通紙の如き最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【０００６】

静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそく、現像画像の濃度が十分に得られ難いという問題点を有している。

【０００７】

高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブの如き摩擦部材との摩擦により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電潜像を現像する現像方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易く、また帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易いという問題点を有している。

【０００８】

特開昭５５－１８６５６号公報（対応米国特許第４，３９５，４７６及び第４，４７３，６２７号明細書）において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電潜像に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、及び磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを総体的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集を解くと共にスリーブと十分に摩擦せしめていること、によって優れた画像が得られるものである。

【０００９】

上記の現像方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性の如く磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【００１０】

より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する一成分系現像剤の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となりやすく、低温低湿環境下において、カブリ現象が発生しやすく、画像上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が脱離し、トナー画像の濃度低下如きの悪影響を与える傾向がある。

【００１１】

磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含有する粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、画像濃度低下及びスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生が見られる場合もある。

【００１２】

従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭６２－２７９３５２号公報（対応米国特許第４８２０６０３号明細書）、特開昭６２－２７８１３１号公報（対応米国特許第４９７５２１４号明細書）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、積極的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて

は、磁性トナーの流動性について、さらに改良すべき点を有している。

【００１３】

特公平３－９０４５号公報（対応欧州特許出願公開公報ＥＰ－Ａ１８７４３４）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性の改良が不十分となりやすい。

【００１４】

特開昭６１－３４０７０号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキソケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にＳｉ元素を有するものの、Ｓｉ元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対して弱いという問題点を有している。

【００１５】

特開平５－７２８０１号公報（対応欧州特許出願公開公報ＥＰ－Ａ５３３０６９）においては、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を０．４～４重量％含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の４４～８４％が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーが提案されている。

【００１６】

しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性や結着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のＢＥＴ比表面積が高くなりやすく、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高湿環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性が低下する傾向にあった。

【００１７】

特開平４－３６２９５４号公報（対応欧州特許出願公開公報ＥＰ－Ａ４６８５２５）には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【００１８】

特開平５－２１３６２０号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【００１９】

特開平７－２３９５７１号公報には、磁性酸化鉄粒子内にケイ素成分を含有し、さらに最表面でのＦｅ／Ｓｉ比を調節することが記載されている。これにより高湿環境下での摩擦帯電性が改良されているが、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子は、嵩密度が高くなりやすく、トナー化した際も、現像器内で、より締まりやすくなる。

【００２０】

このような磁性トナーは近年の高速化、長寿命化対応として現像器内へのトナー充填量を増加させた大容量系においては、トナーの自重及び攪拌装置により圧迫を受け現像器内でトナーがパッキングを起こし易くなり、それによりスリーブへのトナーの配給不足が発生し、画像が帯状に抜けるフェーディング現象が発生し易くなる。

【００２１】

さらにこのような磁性トナーは、流動性の改良の点で不充分であり、カートリッジを長時間輸送したりした場合に、カートリッジ内のトナーが片側に片寄ってタッピングされ、その状態のままで画出しを開始した場合に、スリーブ上での磁性トナーの分布が不均一になり易く、画像抜けが生じることがある。

【００２２】

特開平９－５９０２４号公報及び特開平９－５９０２５号公報は、Ｓｉ換算でＦｅに対し

て１．７～４．５原子％のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ａｌ，Ｔｉから選ばれる１種又は２種以上の金属元素をＦｅに対して０～１０原子％含むマグネタイト粒子に関して記載している。

【００２３】

これにより磁気特性が改善され、帯電性を改良することはできるが、単に上記金属を添加するだけではトナーの流動性能を十分に改善するには至っておらず、さらに改良すべき点を有している。

【００２４】

更にトナーの流動性を改良するにあたっては、磁性体のみならず、他のトナー用原材料によっても改良されることが望まれる。

【００２５】

特開昭６２－２２６２６０号公報、特開昭６３－１３９３６５号公報、特開平３－５０５５９号公報及び特開平６－２０８２４４号公報では、カルボン酸又はマレイン酸で変性されたポリプロピレンを含有したトナーあるいはトナー用樹脂組成物が提案されているが、トナーの流動性能を十分に改善するには至っていない。

【００２６】

近年、複写機及びレーザービームプリンターのごとき電子写真技術を用いた画像形成装置の高速化・長寿命化が求められており、また、得られたトナー画像の高精細化、高画質化が求められている。トナー及びトナーを充填したプロセスカートリッジの保存環境は様々であり、放置安定性はトナー特性として重要である。

【００２７】

プリンター装置はＬＥＤ、ＬＢＰプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来２４０、３００ｄｐｉであったものが４００、６００、１２００ｄｐｉとなって来ている。従って現像方式もこれにともなって、より高精細が要求されてきている。

【００２８】

複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきており、特開平１－１１２２５３号公報及び特開平２－２８４１５８号公報は粒径の小さいトナーを提案している。

【００２９】

しかしトナーの粒径を小さくすることによって高解像及び高精細画像を形成することが可能になる一方で、磁性トナーの単位重量当りの表面積が増大することにより、磁性トナーのトリボ電荷量が増大することから、磁性トナーの流動性が低下してしまい、よって、前述したフェーディング現象の発生やスリーブ上での磁性トナーの分布の不均一性がより顕著となる。

【００３０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３１】

本発明の目的は、画像濃度が高く、画像再現性に優れた磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３２】

本発明の目的は、長時間の使用においてもカブリがなく、安定した帯電性能を有する磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３３】

本発明の目的は、高湿度環境下においても、帯電特性に優れ、更に長期放置保存性に優れ

た磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３４】

本発明の目的は、大容量の現像器を持つ画像形成方法に適用した場合にも、フェーディング現象が発生しない磁性トナー、該磁性トナーを有する画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３５】

本発明の目的は、高解像及び高精細画像を形成することが可能であり、かつ大容量の現像器を持つ画像形成方法に適用した場合にもフェーディング現象が発生しない磁性トナー、該磁性トナーを有する画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３６】

本発明の目的は、カートリッジ内のトナーが片側にタッピングされた場合にも、安定してスリーブ上に供給され、画像抜けを起こさない磁性トナー、該磁性トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【００３７】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明の構成により達成される。

【００３８】

本発明は、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至４．０重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{si}との比（B_{si}／A_{si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{si}と該含有量A_{si}との比（C_{si}／A_{si}）×１００が３５乃至７０％であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【００３９】

さらに本発明は、静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、及び該静電潜像保持体に保持されている該静電潜像をトナー担持体に担持されている磁性トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程、を有する画像形成方法において、該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至４．０重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{si}との比（B_{si}／A_{si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{si}と該含有量A_{si}との比（C_{si}／A_{si}）×１００が３５乃至７０％であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【００４０】

さらに本発明は、画像形成装置本体に着脱可能に装着されるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための静電潜像保持体及び該静電潜像を現像するための磁性トナーを少なくとも有しており、該磁性トナーは、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有している磁性トナー粒子を有しており、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Ｍｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇか

らなるグループから選択される１種以上の金属元素を０．２乃至４．０重量％含有し、さらに、ケイ素元素を０．２乃至０．８重量％含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するケイ素元素の含有量B_{si}と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{si}との比（B_{si}／A_{si}）×１００が４５乃至８５％であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０重量％までに存在するケイ素元素の含有量C_{si}と該含有量A_{si}との比（C_{si}／A_{si}）×１００が３５乃至７０％であり、該磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μmであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μm以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％であることを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【００４１】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、従来の問題点を解決すべく鋭意研究を行なった結果、磁性トナーが含有する磁性酸化鉄粒子の組成及び構造をコントロールすることにより、小粒径トナーにおける流動性、長期放置安定性、耐久性及びトナー粒子中への磁性体分散性に極めて優れていることを見い出した。

【００４２】

すなわち、本発明においては、磁性トナーに用いる磁性酸化鉄がケイ素元素を鉄元素を基準にして、０．２乃至０．８重量％含有しており、さらに鉄以外の金属元素としてＭｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素（他種金属元素）を鉄元素を基準として０．２乃至４．０重量％含有していることを特徴の１つとする。これらの他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属により補うことにより、磁性酸化鉄の流動性改善効果を損なうことなく、吸湿性を抑えることができる。

【００４３】

本発明において、磁性酸化鉄は、ケイ素元素を鉄元素を基準として、０．２乃至０．８重量％、好ましくは０．３乃至０．７重量％含有していることが良い。

【００４４】

ケイ素元素の含有率が０．２重量％未満の場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。ケイ素元素の含有率が０．８重量％より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化が生じてしまい、さらに磁性トナーの耐久性及びトナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性も低下する。

【００４５】

他種金属元素の含有率が０．２重量％未満の場合には、磁性トナーの流動性改良効果が少ない。他種金属元素の含有率が４．０重量％より多い場合には、磁性酸化鉄粒子が磁性トナーの帯電特性に悪影響を与え易い。

【００４６】

本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量A_{si}と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０％までに存在するケイ素元素の含有量B_{si}との比（B_{si}／A_{si}）×１００が４５乃至８５％、好ましくは、５０乃至８０％であり、鉄元素溶解率が１０％までに存在するケイ素元素の含有量C_{si}と全ケイ素元素の含有量A_{si}との比（C_{si}／A_{si}）×１００が３５乃至７０％、好ましくは、４０乃至６５％であることが良い。

【００４７】

（B_{si}／A_{si}）×１００が４５％より小さい場合、又は（C_{si}／A_{si}）×１００が３５％より小さい場合には、ケイ素が磁性体内部に多量に存在し、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。（B_{si}／A_{si}）×１００が８５％より大きい場合、又は（C_{si}／A_{si}）×１００が７０％より大きい場合には、磁性酸化鉄の表層部にケイ素元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合弊害が発生し易い。

【００４８】
本発明において、磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０重量％までに存在するＭｎ，Ｚｎ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｃｄ，Ａｌ，Ｓｎ及びＭｇからなるグループから選択される１種以上の金属元素の含有量B_{Metal}と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量A_{Metal}との比（B_{Metal}／A_{Metal}）×１００が４０乃至１００％であることが良い。（B_{Metal}／A_{Metal}）×１００が４０％未満では、他種金属が表面近傍で有効に作用し難く、製造工程においても悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。
【００４９】
本発明において、磁性酸化鉄が他種金属元素としてＭｎ元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のＭｎ元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、０．７～２．０重量％、より好ましくは、０．８乃至１．８重量％であることが良い。
【００５０】
Ｍｎ元素の含有量が０．７重量％より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ｍｎ元素の含有量が２．０重量％より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。
【００５１】
本発明において、磁性酸化鉄中の存在する全Ｍｎ元素の含有量A_{Mn}と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０％までに存在するＭｎ元素の含有量B_{Mn}との比B_{Mn}／A_{Mn}×１００が好ましくは５０乃至９０％、より好ましくは、６０乃至８５％であることが良い。
【００５２】
B_{Mn}／A_{Mn}×１００が５０％より小さく、Ｍｎ元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁性特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。B_{Mn}／A_{Mn}×１００が９０％を越える場合には、磁性酸化鉄の表層部にＭｎ元素が多量に存在し機械的衝撃に対してもろくなり、また、帯電特性に悪影響を与え易い。
【００５３】
本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてＺｎ元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のＺｎ元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、０．２乃至０．８重量％、より好ましくは、０．３乃至０．７重量％であることが良い。
【００５４】
Ｚｎ元素の含有量が０．２重量％より少ない場合には、磁性トナーへの流動性改善効果が弱い。Ｚｎ元素の含有量が０．８重量％より多い場合には、環境特性及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性、トナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。
【００５５】
本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ｚｎ元素の含有量A_{Zn}と、該磁性酸化鉄の全元素溶解率が２０％までに存在するＺｎ元素の含有量B_{Zn}との比B_{Zn}／A_{Zn}×１００が、好ましくは５０乃至９０％、より好ましくは、５５乃至９０％であることが良い。
【００５６】
B_{Zn}／A_{Zn}×１００が５０％より小さく、Ｚｎ元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、同様に製造工程が悪化し易いことに加え、磁性特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。B_{Zn}／A_{Zn}×１００が９０％を越える場合には、磁性酸化鉄の表層部にＺｎ元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合、弊害が発生し易い。
【００５７】
本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてＣｕ元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のＣｕ元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、０．０１乃至０．８重量％、より好ましくは、０．０５乃至０．７重量％であることが良い。

【００５８】
Ｃｕ元素の含有量が０．０１重量％より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ｃｕ元素の含有量が０．８重量％より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置、長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。
【００５９】
本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ｃｕ元素の含有量A_{Cu}と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が１０％までに存在するＣｕ元素の含有量B_{Cu}との比$B_{Cu}／A_{Cu}×１００$が好ましくは、７０乃至１００％、より好ましくは、８０乃至１００％であることが良い。
【００６０】
$B_{Cu}／A_{Cu}×１００$が７０％より小さく、Ｃｕ元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。
【００６１】
本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてＮｉ元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のＮｉ元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは、０．１乃至０．６重量％、より好ましくは、０．２乃至０．６重量％であることが良い。
【００６２】
Ｎｉ元素の含有量が０．１重量％より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ｎｉ元素の含有量が０．６重量％より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性にも劣化を生じる。
【００６３】
本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ｎｉ元素の含有量A_{Ni}と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が２０％までに存在するＮｉ元素の含有量B_{Ni}との比$B_{Ni}／A_{Ni}×１００$が好ましくは、４０乃至１００％、より好ましくは５０乃至１００％であることが良い。
【００６４】
$B_{Ni}／A_{Ni}×１００$が４０％より小さく、Ｎｉ元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。
【００６５】
本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく球形度が好ましくは、０．８以上、より好ましくは、０．８０乃至１．００、さらに好ましくは、０．８２乃至１．００であることが良い。
【００６６】
球形度が０．８０より小さい場合には、磁性酸化鉄粒子が面と面で接触する形となり、粒径０．１乃至１．０μm付近の小さな磁性酸化鉄粒子では、機械的せん断力をもってしても容易に粒子同士を引き離すことができず、そのため、磁性トナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えない場合がある。
【００６７】
本発明において、磁性酸化鉄粒子は、後述する測定方法に基づく嵩密度が好ましくは、０．４乃至０．８$g／m^3$、より好ましくは、０．５乃至０．７$g／m^3$を満足することが良い。
【００６８】
嵩密度が０．４$g／m^3$未満の場合、トナー製造時におけるトナーの他の構成材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、トナー中の磁性酸化鉄の分散性が劣化する。さらに嵩密度が０．８$g／m^3$を越える場合、磁性トナーとした際に現像器内で締まりやすくなり、トナーの流動性が低下しフェーディングが発生する場合がある。

【００６９】
本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく個数平均粒径が、好ましくは、０．０５乃至１．００μｍ、より好ましくは、０．１０乃至０．４０であることが、磁性トナーの結着樹脂中での分散性及び帯電の均一性の点で良い。
【００７０】
磁性酸化鉄の個数平均粒径が１．００μｍよりも大きい場合には、トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が減るために、結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散に偏りが生じ易く帯電の均一性が損なわれる。磁性酸化鉄の個数平均粒径が０．０５μｍよりも小さい場合には、磁性酸化鉄粒子間の付着力が強まり、結着樹脂中への分散性が悪化する。
【００７１】
本発明において、磁性トナーは、重量平均粒径が３．５乃至１０．０μｍ、好ましくは、４．５乃至９．０μｍであり、且つ体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量が０乃至３０体積％、好ましくは、０乃至２０体積％であることが画像の高解像度化が、高精細化の点で好ましい。
【００７２】
磁性トナーの重量平均粒径が１０．０μｍより大きい場合には、グラフィック画像の細線再現性や文字輪郭のシャープ性に劣り、磁性トナーの重量平均粒径が３．５μｍより小さい場合には、画像濃度が著しく低下する。
【００７３】
磁性トナーは、粒径１２．７μｍのトナー粒子の含有量が３０体積％よりも多い場合には、含まれる微粉トナーとの粒径に著しく差が生じるために均一な帯電性が得られず、カブリが生じやすくなる。
【００７４】
本発明において、磁性トナーは、体積平均粒径が２．５乃至６．０μｍであることが、高解像度化及び高精細化の点で特に好ましい。
【００７５】
磁性トナーの体積平均粒径が６．０μｍより大きい場合には、グラフィック画像での細線再現性に劣ることがある。磁性トナーの体積平均粒径が２．５μｍよりも小さい場合には、画像濃度が低下し易い。
【００７６】
本発明において、磁性トナーは、個数分布から求めた粒径４．０μｍ未満（粒径２．０μｍ以上４．０μｍ未満）の磁性トナー粒子の含有量が１０乃至４０個数％であることが画像均一性の点で好ましい。磁性トナーは、粒径４．０μｍ未満のトナー粒子の含有量が４０個数％より多い場合には、不均一な帯電によるカブリが生じやすく、又、粒径４．０μｍ未満のトナー粒子の含有量が１０個数％未満の場合には、忠実な画像再現性に劣る。
【００７７】
本発明において、磁性トナーは、磁性酸化鉄粒子を結着樹脂１００重量部に対して、好ましくは、２０重量部乃至２００重量部、より好ましくは３０乃至１５０重量部含有していることが良い。
【００７８】
磁性酸化鉄の含有量が２０重量部よりも少ない場合には、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ、画像むらとなる傾向がある。磁性酸化鉄の含有量が２００重量部を越える場合には、画像濃度が低下する。
【００７９】
本発明において、磁性酸化鉄粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン又は有機ケイ素化合物の如き表面処理剤で処理しても良い。
【００８０】
本発明において、磁性トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；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－ビニルナフタリン共重合体、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－アクリル酸オクチル共重合体、スチレン－アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン－メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン－メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン－メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン－メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン－ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルメチルケトン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレート；ポリ酢酸ビニル；ポリエチレン；ポルプロピレン；ポリビニルブチラール；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂；ポリアクリル酸樹脂；ロジン；変性ロジン；テンペル樹脂；フェノール樹脂；脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂；芳香族系石油樹脂；パラフィンワックス；及びカルナバワックスが挙げられる。これらは、単独或いは混合して使用できる。特に、スチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性の点で好ましい。

【００８１】

本発明において、磁性トナーは、定着補助剤として、炭化水素系ワックス及びエチレン系オレフィン重合体（単独重合体又は共重合体）を結着樹脂と共に含有していることが、磁性トナーの定着時の定着性を耐オフセット性との高度な両立の点で好ましい。

【００８２】

ここでエチレン系オレフィン単独重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体として適用するものには、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、ポリエチレン骨格を有するアイオノマーなどがあり、上記共重合体においてはオレフィンモノマーを５０モル％以上（より好ましくは６０モル％以上）を含んでいるものが好ましい。

【００８３】

本発明においては、特に１～３０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有するポリプロピレン系ワックスを用いることが好ましい。

【００８４】

本発明者らが鋭意検討を行なった結果、上述した特定の磁性酸化鉄を含有する磁性トナーにおいて、磁性トナーに含有されるワックスの酸価及び熱特性をコントロールすることにより小粒径トナーにおける現像スリーブコート安定性、現像性、耐久性、トナー中の磁性体分散性、定着性、耐オフセット性に極めて優れていることを見い出した。

【００８５】

すなわち、本発明に用いられる磁性酸化鉄は、上述した通り、他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属により補うことにより、磁性酸化鉄の流動性改善効果を損なうことなく、吸湿性を抑えることができる。更に、特定の酸価を有するポリプロピレン系ワックスを用いることで、結着樹脂中でのワックスの分散性が向上し、結着樹脂に対してワックスが可塑剤として働き、ワックスがトナーの溶融粘度を下げることで磁性酸化鉄のトナー中での分散性をより向上させることができる。その結果、トナーの流動性をより効果的に改良できるため、現像スリーブ全域に渡ってのトナーコートの均一性が向上し、画像端部においても高い画像濃度を維持することができる。特に、トナー容器内で現像スリーブへのトナー送り撹拌が弱い場合においても、トナーの流動性が良好なことにより、十分に現像スリーブにトナーが供給され何ら現像上の問題は起こらない。

【００８６】

本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、酸価が、好ましくは、１～３０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１～１５ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに好ましくは１～１０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが良い。

【００８７】

酸価が１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満だと、トナー中でのワックスの十分な分散性が得られ難くな

る。酸価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、ワックス同士の凝集性が強くなり、トナーの流動性や現像性が低下する。

【００８８】

本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、ＤＳＣで測定される吸熱ピークが１３０℃以下であることが好ましい。吸熱ピークが１３０℃以下であることでトナーの軟化点が下がり、磁性体の分散性が向上する。

【００８９】

本発明において、ポリプロピレン系ワックスは、エチレン成分の含有量が、３重量％以上、好ましくは３～２０重量％、さらに好ましくは３～１０重量％であることが好ましい。

【００９０】

エチレン成分の含有量が、３重量％以上であることでワックスの結晶化度が低下し、トナー中でのワックスの分散性が向上し、結着樹脂に対してワックスが可塑剤として働き、磁性体の分散性がより向上する。

【００９１】

本発明に用いられるポリプロピレン系ワックスとしては、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他のオレフィン（特にエチレンが好ましい）との共重合体が挙げられる。

【００９２】

本発明に用いられるポリプロピレン系ワックスの変性に使用する酸モノマーとしては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも１種以上を含有するものが好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、α－エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びそのα－或いはβ－アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物があり、これらの酸モノマーを単独、或いは混合して用いることができる。

【００９３】

特に、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸の少なくとも１種類以上から選択される酸モノマーにより、変性されたポリプロピレン系ワックスであることが好ましい。

【００９４】

ポリプロピレン系ワックスは、重量平均分子量が５万以下のものが好ましく、さらに、磁性トナー粒子中に、結着樹脂１００重量部に対し、０．５乃至２０重量部含有されていることが好ましい。

【００９５】

ポリプロピレン系ワックスの含有量が２０重量部より大きくなると、トナーの帯電性が悪化し、０．５重量部未満だとワックスの効果があらわれない。

【００９６】

本発明においては、酸価を有するワックスの他に、酸価を持たないワックスを併用することも可能である。酸価を持たないワックス成分は、重量平均分子量が５万以下のものが好ましく、さらに磁性トナー粒子中に結着樹脂１００重量部に対して０．５乃至２０重量部含有されているのが好ましい。

【００９７】

本発明において、磁性トナーは、さらに着色材料として、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニンの如き顔料または染料含有していても良い。

【００９８】

本発明において、磁性トナーは、必要に応じて荷電制御剤を含有しても良い。負帯電性トナーの場合には、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩の如き負荷電制御剤が用いられる。

【００９９】

正帯電性トナーの場合には、ニグロシン系化合物、有機四級アンモニウム塩の如き正荷電制御剤が用いられる。

【０１００】

本発明において、磁性トナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が磁性トナー粒子と混合されることが好ましい。この無機微粉体としては、例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【０１０１】

本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された所謂乾式法シリカまたはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラスから製造される所謂湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【０１０２】

さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水科処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物の如き処理剤で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後シリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【０１０３】

疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、α－クロルエチルトリクロルシラン、β－クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシランメチルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【０１０４】

疎水化処理に使用される有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、２５℃における粘度がおよそ３０～１，０００センチストークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルスリコーンオイル、α－メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが好ましい。

【０１０５】

シリコーンオイル処理の方法は例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法、ベースとなるシリカへシリコーンオイルを噴射する方法、あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去する方法が用いられる。

【０１０６】

さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい形態は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコーンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【０１０７】

上記のようにシリカ微粉体を２種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【０１０８】

上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したものも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【０１０９】

磁性トナー粒子と混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー粒子１００重量部に対して０．１～５．０重量部（好ましくは、０．１～３．０重量部）使用するのが良い。

【０１１０】

本発明において、磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【０１１１】

この外部添加剤としては、例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子が挙げられる。

【０１１２】

樹脂微粒子としては、後述する測定方法に基づく個数平均粒径が０．０３乃至１．０μｍのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン及びｐ－エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｎ－オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２－クロルエチル及びアクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びメタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル；メタクリロニトリル；及びアクリルアミドの如き単量体が挙げられる。

【０１１３】

上記単量体を用いた樹脂微粒子の重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、リープフリー重合が使用可能であるが、より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【０１１４】

特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、感光体ドラムの如き潜像担持体を一次帯電するための帯電部材としてローラ、ブラシ及び、ブレードの如き接触帯電部材を用いる場合に、ドラム融着の抑制に多大な効果をもたらすことができる。

【０１１５】

無機微粒子としては、例えばステアリン酸亜鉛、或いは酸化セリウム、炭化ケイ素及びチタン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）、例えば、酸化チタン及び酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）、及びケーキング防止剤、例えば、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン及び酸化スズの如き導電性付与剤、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【０１１６】

上述した通り、磁性トナーは、磁性トナー粒子に外添剤を外添して用いることが有る。しかし、後述する磁性トナーの粒度分布の測定方法から明らかな通り、磁性トナーの粒度分布の測定では、粒径２μｍ以上の粒子を測定対象にしており、通常の外添剤の粒径はこの測定対象よりも小さく、且つ外添量も少ないことから、磁性トナー粒子に外添剤を外添する前と外添した後の粒度分布は、実質的に変わらない。

【０１１７】

本発明に係る静電荷像を現像するための磁性トナーを作製するには、磁性酸化鉄及びビニル系又は非ビニル系熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互い

に相溶せしめた中に磁性酸化鉄及び顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

【０１１８】

本発明に係る磁性トナーを得るための他の方法として、重合法によってトナーを製造することが可能である。この重合法トナーは重合性単量体及び磁性酸化鉄、重合開始剤（更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調製した後、この単量体組成物あるいは、この単量体組成物をあらかじめ重合したものを分散安定剤を含有する連続相（例えば水）中に適当な撹拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。なお、重合法で本発明に使用される磁性酸化鉄を使用する場合、あらかじめ疎水化処理することが好ましい。

【０１１９】

次に、本発明に使用される磁性酸化鉄の構成及び製造法について説明する。

【０１２０】

本発明に使用される磁性酸化鉄におけるケイ素元素及び他種金属元素は、基本的に該磁性酸化鉄の内部及び表面部の相方に存在するものである。

【０１２１】

本発明の実施例に示す磁性酸化鉄を酸による溶解法により内部金属元素分布を調べたところ、磁性酸化鉄の中心部からケイ素元素及び他種金属元素は存在し、表面部に向かって含有量が傾斜的に増加していることが明らかとなった。

【０１２２】

本発明に係るケイ素元素を有する磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。第一鉄塩水溶液に所定量のＭｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｓｎ及びＭｇから選ばれる１種以上の金属塩及びケイ酸塩を添加した後に、鉄成分に対して当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のｐＨをｐＨ７以上（好ましくはｐＨ８乃至１０）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を７０℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【０１２３】

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として第１当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のｐＨを６乃至１０に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のｐＨは酸性側に移行していくが、液のｐＨは６未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のｐＨを調整することにより、磁性酸化鉄粒子の表層および表面に他の金属化合物を所定量偏在させることが好ましい。

【０１２４】

添加に用いるケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムが例示される。添加に用いる鉄以外の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が使用できる。

【０１２５】

第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、銅板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等可能である。

【０１２６】

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度０．５乃至２ｍｏｌ／リットルが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細かくなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【０１２７】

上述の製造方法により、透過電顕写真による観察で、ケイ酸元素及び他種の金属元素を有する磁性酸化鉄粒子が、主に板状面を有さない曲面で形成された球形状粒子から構成され、八面体粒子を殆ど含まない磁性酸化鉄を生成し、その磁性酸化鉄を磁性トナーに使用す

ることが好ましい。
【０１２８】
本発明における各種物性データの測定法を以下に詳述する。
【０１２９】
（１）金属元素量
本発明において、磁性酸化鉄中の鉄以外の金属元素の含有量（鉄元素を基準とする）および鉄元素の溶解率及び鉄元素溶解率に対する鉄以外の金属元素の含有量は、次のような方法によって求めることができる。５リットルのビーカーに約３リットルの脱イオン水を入れ４５乃至５０℃になるようにウォーターバスで加温する。約４００ｍｌの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄約２５ｇを約３００ｍｌの脱イオン水で水洗いしながら、該脱イオン水とともに５リットルビーカー中に加える。
【０１３０】
次いで、温度を約５０℃、撹拌スピードを約２００ｒｐｍに保ちながら、特級塩酸または塩酸とフッ化水素酸との混酸を加え、溶解を開始する。このとき、塩酸水溶液を約３規定となっている。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約２０ｍｌサンプリングし、０．１μメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光（ＩＣＰ）によって、鉄元素及び鉄元素以外の金属元素の定量を行う。
【０１３１】
次式によって、各サンプルごとの鉄元素溶解率が計算される。
【０１３２】
【外１】

$$\text{鉄元素溶解率（\%）} = \frac{\text{サンプル中の鉄元素濃度（ml／g）}}{\text{完全に溶解した時の鉄元素濃度（ml／g）}} \times 100$$

【０１３３】
各サンプルごとの金属元素以外の金属元素の含有量は次式によって計算される。
【０１３４】
【外２】

$$\text{鉄元素以外の金属元素の含有率（\%）} = \frac{\text{鉄元素以外の金属元素濃度（ml／g）}}{\text{鉄元素濃度（ml／g）}} \times 100$$

【０１３５】
磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の全含有量Ａは、全て溶解した後の磁性酸化鉄の単位重量当たりの金属元素濃度（ｍｇ／ｌ）に相当する。
【０１３６】
磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の含有量Ｂ及びＣは、磁性酸化鉄の溶解率が２０％或いは１０％の場合に、検出される磁性酸化鉄の単位重量当たりの鉄元素以外の金属元素濃度（ｍｇ／ｌ）に相当する。
【０１３７】
（２）磁性酸化鉄の嵩密度
本発明における磁性酸化鉄粒子の嵩密度は、ＪＩＳ－Ｋ－５１０１の顔料試験法に準じて測定した。
【０１３８】
（３）磁性酸化鉄の球形度

本発明における磁性酸化鉄の球形度の算出は次のように行う。
【０１３９】
【外３】

$$\text{球形度}\ \phi = \frac{\text{酸性酸化鉄粒子の最小長（}\mu\text{m）}}{\text{酸性酸化鉄粒子の最大長（}\mu\text{m）}}$$

【０１４０】
球形度（φ）は、電子顕微鏡（日立製作所／Ｈ－７００Ｈ）でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧１００ｋＶにて、１００００倍で撮影し、焼き付け倍率３倍として、最終倍率３００００倍とする。これによって形状の観察を行い、ランダムに１００個の磁性酸化鉄粒子検体を選び出し、最大長及び最小長を測定し、次いで計算値を平均したものとする。
【０１４１】
（４）磁性酸化鉄の個数平均粒径
透過電子顕微鏡写真（倍率３００００倍）より写真上の粒子を無造作に１００個選び、その粒子径を計測し、その平均値をもって、個数平均粒径とした。
【０１４２】
（５）磁性トナーの粒度分布
本発明のトナー粒度分布の測定はコールターカウンターＴＡ－ＩＩ型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる、電解液は１級塩化ナトリウムを用いて１％ＮａＣｌ水溶液を調整する。たとえば、ＩＳＯＴＯＮ　Ｒ－ＩＩ（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液１００～１５０ｍｌ中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩を０．１～５ｍｌ加え、更に測定試料を２～２０ｍｇ加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約１～３分間分散処理を行ない前記測定装置によりアパーチャーとして１００μｍアパーチャーを用いて、２μｍ以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。
【０１４３】
それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均径（Ｄ４）、体積平均粒径（Ｄｖ）（それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）体積分布から求めた粒径１２．７μｍ以上の割合及び個数分布から求めた粒径４．０μｍ未満の磁性トナー粒子の含有量を求めた。
【０１４４】
（６）ワックスの酸価
ワックスの酸価は以下の方法により求める。
【０１４５】
〈ワックス成分の分取〉
トナーサンプル０．５～１．０ｇを秤量し、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製Ｎｏ．８６Ｒ）に入れて、溶媒としてトルエン１００～２００ｍｌを用いて２０時間ソックスレー抽出し、溶媒によって溶出された可溶成分をエバポレートした後、１００℃で数時間真空乾燥する。得られた抽出物にクロロホルム２０ｍｌを加え、１時間静置した後ポアサイズ０．４５μｍのメンブランフィルターで濾過し乾燥させてワックス成分を得る。
【０１４６】
〈酸価の測定〉
・装置及び器具
直示天秤
三角フラスコ（２００ｍｌ）

メスシリンダー（１００ｍｌ）
ミクロビュレット（１０ｍｌ）
電熱器
・試薬
キシレン
ジオキサン
Ｎ／１０苛性カリ標準メタノール溶液
１％フェノールフタレイン溶液（指示薬）
・測定法
三角フラスコにワックス１～１．５ｇを精秤し、これにキシレン２０ｍｌを加えた後、加熱溶解する。溶解後ジオキサン２０ｍｌを加え、液が濁りまたはカスミを生じない間にＮ／１０苛性カリ標準メタノール溶液で１％フェノールフタレインを指示薬としてできるだけ早く滴定する。同時に空試験を行う。
・計算式
【０１４７】
【外４】

$$\text{酸価} = \frac{5.61 \times (A - B) \times f}{S}$$

ただし、Ａ：本試験に要したＮ／１０苛性カリ標準メタノール溶液のｍｌ数
Ｂ：空試験に要したＮ／１０苛性カリ標準メタノール溶液のｍｌ数
ｆ：Ｎ／１０苛性カリ標準メタノール溶液のｆａｃｔｅｒ
Ｓ：試料（ｇ）
【０１４８】
（７）ワックスのＤＳＣ測定による吸熱ピーク
ＤＳＣ測定では、熱のやりとりを測定し、その挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する必要がある。例えばパーキンエルマー社製のＤＳＣ－７が使用できる。
【０１４９】
測定方法は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８－８２に準じて行う。本発明に用いられるＤＳＣ曲線は、１回昇温させ前履歴をとった後、温度速度１０℃／ｍｉｎ、温度０～２００℃の範囲で降温、昇温させたときに測定されるＤＳＣ曲線を用いる。吸熱ピーク温度とは、ＤＳＣ曲線において、プラスの方向のピーク温度のことであり、即ちピーク曲線の微分値が正から負に変わる際の０になる点を言う。
【０１５０】
（８）ワックス中のエチレン成分含有量
ワックス中のエチレン成分含有量は、核磁気共鳴装置（１３Ｃ- ＮＭＲ）による組成分析で測定することができる。
【０１５１】
具体的には、例えば４００ＭＨｚの日本電子社製のＥＸ４００ＦＴ－ＮＭＲ装置を利用し、下記条件にて測定することができる。
測定周波数：１００、４０ＭＨｚ
パルス条件：５．０μｓ（４５°）ＤＥＰＴ法による
データポイント：３２７６８
遅延時間：２５ｓｅｃ
周波数範囲：１０５００Ｈｚ
積算回数：１００００回

測定温度：１１０℃
試料：測定試料２００ｍｇを直径１０ｍｍのサンプルチューブに入れ溶媒としてベンゼンｄ$_6$／ｏ－ジクロロベンゼンｄ$_4$（１／４）を添加し、これを１１０℃の恒温槽内で溶解させて調製する。
【０１５２】
測定されるメチン基及び炭素の分子中における結合の違に伴う化学シフトの違いからピーク値の積分値によって、エチレンユニットの含有量を計算する。
【０１５３】
（９）樹脂微粒子の個数平均粒径
樹脂微粒子の電子顕微鏡拡大写真（×１００００）から、粒径０．００５ｋｍ以上の粒子を無作為に１００個選び、それらの直径を測定し、平均値を算出した値を樹脂微粒子の個数平均粒径とした。
【０１５４】
本発明の画像傾斜方法の好ましい一具体例を図１を参照しながら説明する。
【０１５５】
一次帯電器としての帯電ローラーからなる接触帯電部材１１で静電潜像担持体としてのＯＰＣ感光ドラム３表面を負極性に帯電し、レーザ光による露光５によりイメージスキャニングによりデジタル潜像を形成し、カウンター方向に設置されたウレタンゴム製の弾性ブレード８および磁石１５を内包しているトナー担持体としての現像スリーブ６を具備する現像手段としての現像装置１の負摩擦帯電性磁性トナー１３で該潜像を反転現像する。または、静電潜像保持体としてアモルファスシリコン感光体を使用し、感光体を正極性に帯電し、静電潜像を形成し、負摩擦帯電性磁性トナーを用いて正規現像をおこなう。
【０１５６】
現像器内のトナー充填量は、通常は、１００乃至９００ｇであるが、本発明においては、通常の現像器のトナー充填量に比較して、大容量の１０００乃至４０００ｇの磁性トナーが充填されている場合にも対応することが可能である。
【０１５７】
現像スリーブ６にバイアス印加手段１２により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印加されている。転写紙Ｐが搬送されて、転写部にくると転写手段としての転写ローラーからなる接触転写部材４により転写紙Ｐの背面（感光ドラム側と反対面）から帯電をすることにより、感光ドラム表面上のトナー画像が転写紙Ｐ上へ静電転写される。感光ドラム３から分離された転写紙Ｐは、内部に加熱手段２０を有する加熱ローラー２１と加圧ローラー２２を有する加熱加圧定着器により転写紙Ｐ上のトナー画像を定着するための定着処理される。
【０１５８】
転写工程後の感光ドラム３に残留する磁性トナーは、クリーニングブレード７を有するクリーニング器１４で除去される。クリーニング後の感光ドラム３は、イレース露光１０により除電され、再度、一次帯電器１１による帯電工程から始まる工程が繰り返される。
【０１５９】
静電潜像保持体（感光ドラム）は感光層及び導電性基体を有し、矢印方向に動く。トナー担持体である非磁性円筒の現像スリーブ６は、現像部において静電潜像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒の現像スリーブ６の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石１５（マグネットロール）が回転しないように配されている。現像装置１内の磁性トナー１３は現像スリーブ６上に塗布され、かつ現像スリーブ６の表面と磁性トナー粒子との摩擦によって、磁性トナー粒子はマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに弾性ブレード８を配置することにより、トナー層の厚さを薄く（３０μｍ～３００μｍ）且つ均一に規制して、感光ドラム３と現像スリーブ６との対向領域である現像部における感光ドラム３と現像スリーブ６の間隙よりも薄いトナー層を非接触となるように形成する。この現像スリーブ６の回転速度を調整することにより、トナー担持体の表面速度が静電潜像保持体の表面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。

【０１６０】
現像スリーブ６に交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段１２により印加しても良い。この交流バイアスはｆが２００～４，０００Ｈｚ、Ｖｐｐが５００～３，０００Ｖであることが好ましい。
【０１６１】
現像部分における磁性トナーのトナー担持体から静電潜像保持体への移転に際し、静電潜像を保持する静電潜像保持体表面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性トナーは静電潜像保持体側に転移する。
【０１６２】
上述の感光ドラムの如き静電潜像保持体や現像装置、一次帯電手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合してプロセスカートリッジを構成し、このプロセスカートリッジを装置本体に対して着脱可能に装着しても良い。例えば、一次帯電手段及び現像装置を感光ドラムとともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着離可能な単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着離可能に装着される構成にしても良い。このとき、上記のプロセスカートリッジのほうにクリーニング手段を伴って構成しても良い。
【０１６３】
図２は本発明のプロセスカートリッジの一実施例を示している。本実施例では、現像装置１、ドラム状の静電潜像保持体（感光体ドラム）３、クリーナ１４、一次帯電器１１を一体としたプロセスカートリッジ１８が例示される。
【０１６４】
プロセスカートリッジにおいては、現像装置１の磁性トナー１３がなくなった時に新たなカートリッジと交換される。
【０１６５】
本実施例では、現像装置１は磁性トナー１３を保有しており、現像時には、感光体ドラム３と現像スリーブ６との間に所定の電界が形成され、現像工程が好適に実施されるためには、感光ドラム３と現像スリーブ６との間の距離は非常に大切である。本実施例では例えば３００μｍ中心とし、誤差が±２０μｍとなるように調整される。
【０１６６】
図２に示すプロセスカートリッジにおいて、現像装置１は磁性トナー１３を収容するためのトナー容器２と、トナー容器２内の磁性トナー１３をトナー容器２から静電潜像保持体３に対面した現像領域（現像部）へと担持し搬送する現像スリーブ６と、現像スリーブ６にて担持され、現像域へと搬送される磁性トナーを所定厚さに規制し該現像スリーブ６上にトナー薄層を形成するためのトナー層厚規制部材としての弾性ブレード８とを有する。
【０１６７】
前記現像スリーブ６は、任意の構造とし得る。通常は、磁石１５を内蔵した非磁性の現像スリーブ６から構成される。現像スリーブ６は図示されるように円筒状の回転体とすることもできる。循環移動するベルト状とすることも可能である。その材質としては通常、アルミニウムやＳＵＳが用いられることが好ましい。
【０１６８】
前記弾性ブレード８は、ウレタンゴム、シリコーンゴムＮＢＲの如きゴム弾性体；リン青銅、ステンレス板の如き金属弾性体；ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレンの如き樹脂弾性体で形成された弾性板で構成される。弾性ブレード８は、その部材自体のもつ弾性により現像スリーブ６に当接され、鉄の如き剛体から成るブレード支持部材９にてトナー容器２に固定される。弾性ブレード８は、線圧５～８０ｇ／ｃｍで現像スリーブ６の回転方向に対してカウンター一方向で、磁性トナーを担持している現像スリーブ６に当接することが好ましい。
【０１６９】
接触帯電部材としては、上述の帯電ローラーに代えてブレード形状の帯電ブレードを適用することも可能である。

【０１７０】
本発明の画像形成方法をファクシミリのプリンターに適用する場合には、光像露光Ｌは受信データをプリントするための露光になる。図３はこの場合の１例をブロック図で示したものである。
【０１７１】
コントローラ３１は画像読取部３０とプリンター３９を制御する。コントローラ３１の全体はＣＰＵ３７により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路３３を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路３２を通してプリンター３９に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ３８はプリンター３９を制御している。３４は電話である。
【０１７２】
回線３５から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路３２で復調された後、ＣＰＵ３７は画像情報の複号処理を行い順次画像メモリ３６に格納される。そして、少なくとも１ページの画像がメモリ３６に格納されると、そのページの画像記録を行う。ＣＰＵ３７は、メモリ３６より１ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラ３８に複合化された１ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ３８は、ＣＰＵ３７からの１ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンタ３９を制御する。
【０１７３】
尚、ＣＰＵ３７は、プリンタ３９による記録中に、次のページの受信を行っている。
【０１７４】
以上の様に、画像の受信と記録が行われる。
【０１７５】
【実施例】
以下、本発明を製造例、実施例により具体的に説明する。
【０１７６】
尚、実施例において、「部」及び「％」は、特に記載のない場合には、「重量部」及び「重量％」を意味する。
【０１７７】
磁性酸化鉄の製造１：
（製造例１）
硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有量が１．８％となるようにケイ酸ソーダを添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が０．６％となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して１．０～１．１当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。
【０１７８】
水溶液のｐＨをｐＨ７乃至１０（例えばｐＨ９）に維持しながら、空気を吹き込み、８０乃至９０℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスリラー液を調製した。
【０１７９】
次いで、このスリラー液に当初のアルカリ量（ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分）に対し０．９乃至１．２当量となるように硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スリラー液のｐＨ６乃至１０（例えばｐＨ８）に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にｐＨを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している解砕処理し、磁性酸化鉄Ａを得た。
【０１８０】
得られた磁性酸化鉄Ａの鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表１に示す。
【０１８１】
（製造例２～７）

ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表１に示す通りになるように変えた以外は、製造例１と同様にして表１に示す特性の磁性酸化鉄Ｂ～Ｇを得た。

【０１８２】

（比較製造例１）

製造例１でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例１と同様にして表１に示すような特性を有する磁性酸化鉄ａを得た。

【０１８３】

（比較製造例２）

比較製造例１により得られた磁性酸化鉄１００部に対して、０．７重量部のケイ酸微粉体をヘンシェルミキサーで混合し表１に示すような特性を有する磁性酸化鉄ｂを得た。

【０１８４】

（比較製造例３）

ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表１に示す通りになるように変えた以外は、製造例１と同様にして表１に示す特性の磁性酸化鉄ｃ～ｊを得た。

【０１８５】

【表１】

表1

	磁性酸化鉄	ケイ素元素含有量(%)	(B_{Si}/A_{Si}) ×100 (%)	(C_{Si}/A_{Si}) ×100 (%)	マンガン元素含有率 (%)	(B_{Mn}/A_{Mn}) ×100 (%)	亜鉛元素含有量(%)	(B_{Zn}/A_{Zn}) ×100 (%)	銅元素含有率 (%)	(B_{Cu}/A_{Cu}) ×100 (%)	ニッケル元素含有率 (%)	(B_{Ni}/A_{Ni}) ×100 (%)	嵩密度 (g/cm)	球形度 φ	個数平均粒径 (μm)
製造例1	A	0.6	72	60	−	−	0.6	67	−	−	−	−	0.56	0.90	0.23
製造例2	B	0.5	61	51	1.2	76	0.6	85	0.4	98	−	−	0.57	0.93	0.22
製造例3	C	0.7	69	59	−	−	−	−	0.5	98	−	−	0.56	0.83	0.18
製造例4	D	0.6	55	45	1.2	74	0.5	85	−	−	−	−	0.59	0.83	0.19
製造例5	E	0.7	67	57	−	−	−	−	−	−	0.5	61	0.58	0.91	0.22
製造例6	F	0.5	60	42	1.3	72	0.6	90	−	−	0.5	98	0.57	0.91	0.24
製造例7	G	0.5	77	58	−	−	−	−	−	−	0.5	30	0.66	0.90	0.24
比較製造例1	a	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.62	0.83	0.23
比較製造例2	b	0.7%ヘンシェル混合	100	100	−	−	−	−	−	−	−	−	0.65	0.83	0.24
比較製造例3	c	0.8	75	65	−	−	−	−	−	−	−	−	0.48	0.82	0.19
比較製造例4	d	−	−	−	1.8	75	−	−	−	−	−	−	0.55	0.88	0.22
比較製造例5	e	1.1	77	65	−	−	−	−	−	−	0.2	50	0.58	0.90	0.24
比較製造例6	f	0.1	48	36	1.9	61	−	−	−	−	−	−	0.61	0.91	0.22
比較製造例7	g	0.5	70	66	−	−	−	−	1.1	83	−	−	0.66	0.89	0.20
比較製造例8	h	0.6	81	69	0.3	48	−	−	−	−	−	−	0.59	0.88	0.25
比較製造例9	i	0.6	96	88	−	−	−	−	0.08	88	−	−	0.63	0.91	0.17
比較製造例10	j	0.3	23	15	−	−	0.3	51	−	−	−	−	0.67	0.87	0.17

【０１８６】

トナーの製造Ｉ：

（実施例１）

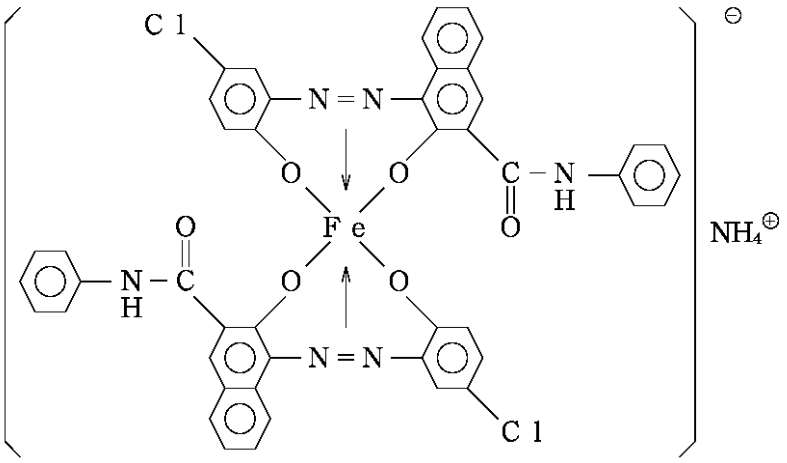
・スチレン－ｎ－ブチルアクリレート共重合体（共重合比＝７０：３０，Ｍｗ＝３０万，Ｔｇ＝６０℃）　１００部

・製造例１の磁性酸化鉄粒子Ａ　１００部

・下記式で示される負荷電性制御剤　２部

【０１８７】

【外５】



・低分子量ポリプロピレン　３部

【０１８８】

上記混合物を、１４０℃に加熱された２軸エクストルーダで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均粒径（D_4）６．７μｍ、体積平均粒径（D_1）５．２５μｍ、粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量０．２％及び粒径４．０μｍ未満（粒径２．０μｍ以上４．０μｍ未満）の磁性トナー粒子の含有量２０．５％の負帯電性磁性トナー粒子を得た。

【０１８９】

この磁性トナー粒子１００部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体（ＢＥＴ３００m^2／ｇ）１．２部と、ソープフリー重合により得られたスチレン－アクリル系微粒子（平均粒径０．０５μｍ）０．０８部とをヘンシェルミキサーで混合して負帯電性磁性トナー１を調製した。

【０１９０】

（画出し試験）

キヤノン製レーザービームプリンターＬａｓｅｒ　ｓｈｏｔ　９３０を２４枚／分から３２枚／分に改造した図１に示す画像形成装置を用い、さらにカートリッジ中にトナーが１７００ｇ充填できるように改造した図２に示すプロセスカートリッジに上記磁性トナー１を１７００ｇ充填した。この外添磁性トナーの充填されたプロセスカートリッジを画像形成装置本体に装着した。このときのプロセススピードは、１４５ｍｍ／ｓｅｃ．であった。

【０１９１】

一次帯電が－７００Ｖであり、感光ドラムと現像スリーブ（磁石内包）上の磁性トナー層を非接触に間隙を設定し、交流バイアス（ｆ＝２０００Ｈｚ、Ｖｐｐ＝１６００Ｖ）及び直流バイアス（V_{DC}＝－５００Ｖ）とを現像スリーブに印加しながら、V_L を－１５０Ｖにして、静電潜像を現像して磁性トナー像をＯＰＣ感光体上に形成した。

【０１９２】

ＯＰＣ感光体上に形成された磁性トナー像を上記プラス転写電位で普通紙へ転写し、磁性トナー像を有する普通紙を加熱加圧ローラー定着器を通して磁性トナー像を定着した。

【０１９３】

このとき、加熱加圧ローラー定着器の加熱ローラーの表面温度を１９０℃、加熱ローラーと加圧ローラー間の総圧を３０ｋｇに設定した。

【０１９４】

以上の設定条件で、高温高湿環境下（３２．５℃，８５％ＲＨ）及び低温低湿環境下（１０℃，１５％ＲＨ）環境下で２枚／２０ｓｅｃ．のプリント速度で連続３０、０００枚にわたりプリントアウト試験を行い、得られた画像を下記の項目について評価した。

【０１９５】

高温高湿環境下においては、１５，０００枚画出し試験を行った後、同一環境下において、２日間放置し、更に１５，０００枚画出し試験を行った。

【０１９６】

（１）画像濃度

通常の複写機用普通紙（埋量：７５ｇ／m^2）にプリントアウトした画像の画像濃度により評価した。画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が０．００の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【０１９７】

（２）ページ内画像濃度一様性

プリントアウト画像内での、画像濃度の最高値と最低値の差によりページ内一様性を判断した。

【０１９８】

（３）カブリ

リフレクメーター（東京電色（株）製）により測定したプリント前の転写紙の白色度（D_r）と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度（D_S）との差（$D_S - D_r$）からカブリを算出した。画像形成を行う環境は、低温低湿下（１５℃，１０ＲＨ）とし、プリントモードは２枚／２０ｓｅｃ．とした。

【０１９９】

（４）画像品質

図４に示すチェッカー模様をプリントアウトし、ドット再現性を以下の評価基準に基づいて評価した。

【０２００】

（評価基準）

ランク１：非常に良好（欠損２個以下／１００個）
ランク２：良好（欠損３～５個／１００個）
ランク３：普通（欠損６～１０個／１００個）
ランク４：悪い（欠損１１個以上／１００個）

【０２０１】

評価結果を表２に示す。

【０２０２】

（実施例２乃至７）

製造例２～７の磁性酸化鉄Ｂ乃至Ｇを使用する以外は、実施例１と同様にして、実施例２～７の磁性トナー２～７を得た。得られた磁性トナー２～７を用いて実施例１と同様にして評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０２０３】

（比較例１乃至１０）

比較製造例１乃至１０の磁性酸化鉄ａ乃至ｊを用いる以外は、実施例１と同様にして、磁性トナー８～１７を製造、評価した。評価結果を表２に示す。

【０２０４】

【表２】

表２

	磁性トナーNo.	磁性酸化鉄	磁性トナーの重量平均粒径（μm）	粒径12．7μm以上の磁性トナー粒子含有量（体積%）	粒径4．0μm未満の磁性トナー粒子含有量（個数%）	画像濃度			カブリ（両面）低温低湿後期	画像濃度一様性高温高湿後期	ドット再現性高温高湿後期
						高温高湿放置後朝一	高湿高温後期	低温低湿後期			
実施例１	1	A	5.25	0.2	20.5	1.39	1.45	1.45	2.3	0.05	1
実施例２	2	B	5.77	0.3	14.0	1.40	1.46	1.45	1.5	0.02	1
実施例３	3	C	5.88	0.3	13.9	1.35	1.40	1.42	2.2	0.05	2
実施例４	4	D	5.91	0.4	13.8	1.34	1.39	1.41	1.9	0.06	2
実施例５	5	E	6.03	0.1	14.3	1.39	1.43	1.43	1.9	0.03	1
実施例６	6	F	6.00	0.2	16.0	1.40	1.42	1.42	2.1	0.03	1
実施例７	7	G	5.33	0.2	17.9	1.25	1.36	1.44	3.1	0.08	3
比較例１	8	a	5.81	0.3	17.6	0.85	1.02	1.25	5.4	0.25	4
比較例２	9	b	5.30	0.2	16.3	0.72	1.00	1.30	6.2	0.31	4
比較例３	10	c	6.61	0.4	13.1	0.75	1.01	1.33	6.0	0.33	4
比較例４	11	d	5.73	0.1	12.3	1.00	1.03	1.23	6.1	0.28	4
比較例５	12	e	5.86	0.3	17.7	0.71	0.93	1.30	5.1	0.37	4
比較例６	13	f	5.54	0.1	16.0	1.04	1.03	1.22	6.7	0.31	4
比較例７	14	g	5.96	0.1	13.1	0.83	1.00	1.23	5.0	0.29	4
比較例８	15	h	6.66	0.1	12.1	0.88	1.03	1.27	5.3	0.24	4
比較例９	16	i	5.84	0.3	13.4	0.81	0.98	1.31	5.0	0.28	4
比較例10	17	j	6.07	0.1	11.8	0.99	1.04	1.33	6.8	0.36	4

【０２０５】

磁性酸化鉄の製造：

（製造例８）

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有率が１．５％となるようにケイ酸ソーダを添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が０．５％となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して１．０～１．１当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【０２０６】

水溶液のｐＨをｐＨ７乃至１０（例えばｐＨ９）に維持しながら、空気を吹き込み、８０

乃至９０℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。
【０２０７】
次いで、このスリラー液に当初のアルカリ量（ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分）に対し０．９乃至１．２当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のｐＨ６乃至１０（例えばｐＨ８）に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にｐＨを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している解砕処理し、磁性酸化鉄ＡＡを得た。
【０２０８】
得られた磁性酸化鉄ＡＡの鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表３に示す。
【０２０９】
（製造例９～１３）
ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表３に示す通りになるように変えた以外は、製造例８と同様にして表３に示す特性の磁性酸化鉄ＢＢ～ＦＦを得た。
【０２１０】
（比較製造例１１）
製造例８でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例８と同様にして表３に示すような特性を有する磁性酸化鉄ａａを得た。
【０２１１】
（比較製造例１２）
比較製造例１１により得られた磁性酸化鉄１００部に対して、０．７部のケイ酸微分体をヘンシェルミキサーで混合し表３に示すような特性を有する磁性酸化鉄ｂｂを得た。
【０２１２】
（比較製造例１３）
ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表３に示す通りになるように変えた以外は、製造例８と同様にして表３に示す特性の磁性酸化鉄ｃｃ～ｇｇを得た。
【０２１３】
【表３】

表３

	磁性酸化鉄	ケイ素元素含有量(%)	(B_{Si}/A_{Si}) ×100 (%)	(C_{Si}/A_{Si}) ×100 (%)	マンガン元素含有率(%)	(B_{Mn}/A_{Mn}) ×100 (%)	亜鉛元素含有量(%)	(B_{Zn}/A_{Zn}) ×100 (%)	銅元素含有率(%)	(B_{Cu}/A_{Cu}) ×100 (%)	ニッケル元素含有率(%)	(B_{Ni}/A_{Ni}) ×100 (%)	嵩密度 (g/cm)	球形度 ϕ
製造例８	AA	0.5	56	48	—	—	0.5	84	—	—	—	—	0.57	0.91
製造例９	BB	0.6	72	53	1.2	74	0.6	83	—	—	—	—	0.56	0.92
製造例10	CC	0.7	63	51	—	—	0.5	80	0.5	98	—	—	0.56	0.85
製造例11	DD	0.5	70	55	1.1	75	0.6	66	0.5	98	—	—	0.57	0.91
製造例12	EE	0.7	66	56	—	—	—	—	—	—	0.4	65	0.59	0.84
製造例13	FF	0.5	59	43	1.3	70	—	—	—	—	0.4	91	0.58	0.89
比較製造例11	aa	—	-	-	—	—	—	—	—	—	—	—	0.63	0.82
比較製造例12	bb	0.7%ﾍﾝｼﾚﾙ混合	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.68	0.84
比較製造例13	cc	0.7	77	66	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51	0.90
比較製造例14	dd	—	-	-	1.9	72	—	—	—	—	—	—	0.54	0.87
比較製造例15	ee	1.2	78	66	—	—	—	—	1.2	84	—	—	0.62	0.92
比較製造例16	ff	0.1	47	37	0.4	47	—	—	—	—	—	—	0.60	0.86
比較製造例17	gg	0.4	31	20	—	—	—	—	0.07	92	—	—	0.60	0.92

【０２１４】

トナーの製造ＩＩ：

（実施例８）

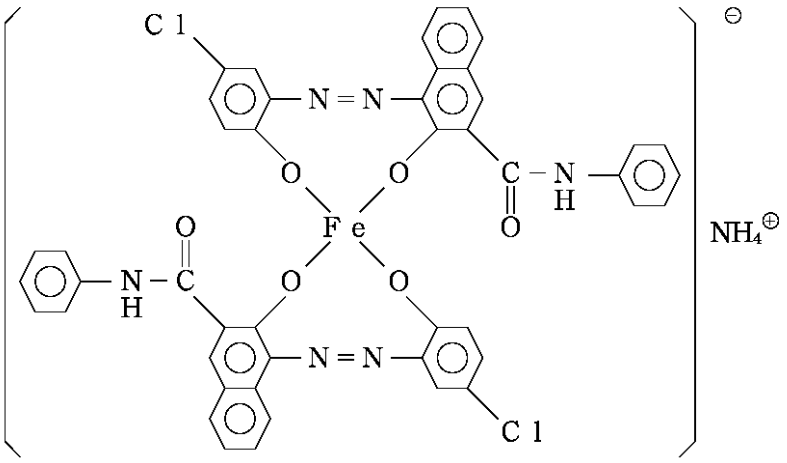
・スチレン－ｎ－ブチルアクリレート共重合体（共重合比＝７０：３０，Ｍｗ＝２８万，Ｔｇ＝５９℃）　１００部

・製造例８の磁性酸化鉄粒子ＡＡ　９５部

・下記式で示される負荷電性制御剤　２部

【０２１５】

【外６】



・アクリル酸変性プロピレン－エチレン共重合体ワックス（酸価１１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ，ＤＳＣの吸熱ピーク１２８℃，エチレン含有率６重量％）　３部

【０２１６】

上記混合物を、１４０℃に加熱された二軸エクストルーダで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均粒径（D_4）６．８μｍ、体積平均粒径（D_1）５．３７μｍ、粒径１２．７μｍ以上の磁性トナー粒子の含有量０．１％及び粒径４．０μｍ未満の磁性トナー粒子の含有量１９．７％の負帯電性磁性トナー粒子を得た。

【０２１７】

この磁性トナー粒子１００部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体（ＢＥＴ３００m^2／ｇ）１．２部と、ソープフリー重合により得られたスチレン－アクリル系微粒子（平均粒径０．０５μｍ）０．０８部とをヘンシェルミキサーで混合して負帯電性磁性トナー１８を調製した。

【０２１８】

（画出し試験）

キヤノン製レーザービームプリンターＬａｓｅｒ　ｓｈｏｔ　４３０を（８枚／分）を用、スリーブ上へのトナーの供給状態及び画像の評価を行った。図１に示す画像形成装置及び図２に示すプロセスカートリッジを用いて以下の方法でプリントアウト試験を行った。尚、このプリントアウト試験では、プロセスカートリッジを長時間輸送した場合にカートリッジ内でトナーが片寄ってタッピングされることの極端なシュミレーションとして行うものである。

・プロセスカートリッジにトナーを１００ｇ充填する。

・カートリッジ内の現像スリーブが地面に対して垂直になるようにプロセスカートリッジを立て、布等の緩衝材を敷いた台の上に１０ｃｍ程の高さから勢いを付けずにプロセスカートリッジを１０回落とす。

・１０回目にプロセスカートリッジを落とした（プロセスカートリッジを立てた）状態で、プリントアウト試験を行う環境でプロセスカートリッジを２日放置する。

【０２１９】

一次帯電が－６５０Ｖであり、感光ドラムと現像スリーブ（磁石内包）上の磁性トナー層を非接触に間隙を設定し、交流バイアス（ｆ＝１８００Ｈｚ、Ｖｐｐ＝１２００Ｖ）及び直流バイアス（V_{DC}＝－４００Ｖ）とを現像スリーブに印加しながら、V_L を－１３０Ｖにして、静電潜像を現像して磁性トナー像をＯＰＣ感光体上に形成した。

【０２２０】

ＯＰＣ感光体上に形成された磁性トナー像を上記プラス転写電位で普通紙へ転写し、磁性トナー像を有する普通紙を加熱加圧ローラー定着器を通して磁性トナー像を定着した。

【０２２１】

このとき、加熱加圧ローラー定着器の加熱ローラーの表面温度を１８０℃、加熱ローラーと加圧ローラー間の総圧を７．５ｋｇに設定した。

【０２２２】

以上の設定条件で、高温高湿環境下（３２．５℃，８５％ＲＨ）及び低温低湿環境下（１５℃，１０％ＲＨ）環境下でそれぞれ２日間放置したプロセスカートリッジを用いてプリントアウト試験を行い、得られた画像を実施例１と同様にして、（１）画像濃度、（２）ページ内画像濃度一様性、（３）カブリ及び（４）画像品質の各項目について評価した。

【０２２３】

評価結果を表５に示す。

【０２２４】

（実施例９乃至１２）

製造例９～１２の磁性酸化鉄ＢＢ乃至ＥＥ及び表４に示すワックスを使用する以外は、実施例８と同様にして、実施例９～１２の負帯電性磁性トナー１９～２２を得た。得られた磁性トナー１９～２２を実施例８と同様にして評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０２２５】

（実施例１３）

製造例１３の磁性酸化鉄ＦＦ及び表４に示すワックスを使用し、さらに無変性のポリプロピレンワックス（プロピレン成分９９％以上，ＤＳＣの吸熱ピーク１３７℃）を４部加えた以外は、実施例８と同様にして負帯電性磁性トナー２３を得た。得られた磁性トナー２３を実施例８と同様にして評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０２２６】

（実施例１４）

表４に示すワックスを使用する以外は、実施例８と同様にして、実施例１４の磁性トナー２４を得た。得られた磁性トナー２４を実施例８と同様にして評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０２２７】

（比較例１１乃至１７）

比較製造例１１乃至１７の磁性酸化鉄ａａ乃至ｇｇ及び表４に示すワックスを用いる以外は、実施例８と同様にして、磁性トナー２５～３１を製造、評価した。評価結果を表５に示す。

【０２２８】

【表４】

表4

	ワックス	ワックス酸価 (mgKOH／g)	DSCの吸熱ピーク (℃)	エチレン成分含有量 (%)	ワックス使用量 (部)
実施例8	アクリル酸変性PP－PE	11.0	128	6	3
実施例9	無水マレイン酸変性PP－PE	2.1	128	5	3
実施例10	無水マレイン酸変性PP－PE	4.3	125	11	3
実施例11	無水マレイン酸変性PP－PE	3.7	128	6	3
実施例12	無水マレイン酸変性PP－PE	4.3	125	11	3
実施例13	無水マレイン酸変性PP－PE ポリプロピレンワックス	3.7 0	128 137	6 1以下	3 4
実施例14	ポリプロピレンワックス	0	137	1以下	3
比較例11	無水マレイン酸変性PP－PE	0.8	127	6	3
比較例12	アクリル酸変性PP－PE	31.3	128	5	3
比較例13	無水マレイン酸変性PP－PE	0.5	135	2	3
比較例14	アクリル酸変性PP－PE	31.3	128	5	3
比較例15	無水マレイン酸変性PP－PE	1.5	135	2	3
比較例16	アクリル酸変性PP－PE	0.8	127	6	3
比較例17	アクリル酸変性PP－PE	31.3	128	5	3

【０２２９】
【表５】

表５

実施例及び比較例	磁性トナーNo.	磁性酸化鉄	磁性トナーの重量平均粒径（μm）	粒径12.7μm以上の磁性トナー粒子含有量（体積%）	粒径4.0μm未満の磁性トナー粒子含有量（個数%）	画像濃度		カブリ（両面）低温低湿	画像濃度一様性 高温高湿	ドット再現性 高温高湿
						高湿高温	低温低湿			
実施例８	18	AA	5.37	0.1	19.7	1.35	1.41	2.1	0.04	2
実施例９	19	BB	5.83	0.1	14.3	1.41	1.45	1.6	0.03	1
実施例10	20	CC	5.67	0.2	15.3	1.37	1.44	2.0	0.03	1
実施例11	21	DD	5.51	0.3	18.2	1.42	1.46	1.3	0.01	1
実施例12	22	EE	6.03	0.1	11.1	1.34	1.38	2.1	0.05	1
実施例13	23	FF	6.12	0.1	10.2	1.40	1.46	2.3	0.02	2
実施例14	24	AA	5.93	0.2	13.7	1.41	1.37	2.5	0.03	2
比較例11	25	aa	6.61	0.1	12.0	0.91	1.33	4.8	0.31	3
比較例12	26	bb	5.31	0.3	18.8	0.80	1.29	6.0	0.26	4
比較例13	27	cc	5.29	0.1	19.9	0.78	1.23	5.1	0.38	3
比較例14	28	dd	6.60	0.1	10.3	0.85	1.27	5.5	0.32	3
比較例15	29	ee	6.53	0.1	11.1	0.75	1.21	5.9	0.40	3
比較例16	30	ff	5.29	0.3	18.9	0.92	1.31	6.1	0.30	4
比較例17	31	gg	6.67	0.1	10.0	0.86	1.26	6.4	0.29	4

【０２３０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の磁性トナーは、トナー大容量現像器に用いた場合にも、低温低湿下及び高温高湿下の各環境下において、フェーディング現像のない均一な画像を実現し、高い現像性を示し、カブリがなく、画像品質に優れ、長期耐久性を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の概略的説明図を示す。

【図２】本発明のプロセスカートリッジの概略的説明図を示す。

【図３】本発明の画像形成方法をファクシミリ装置のプリンターに適用する場合のブロック図を示す。

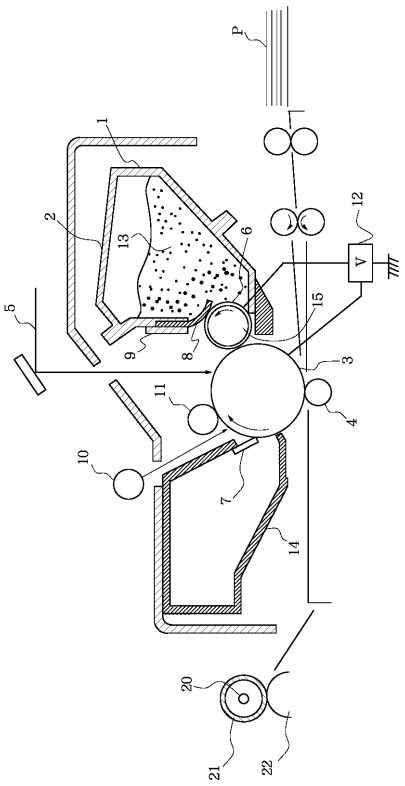
【図４】磁性トナーの現像特性を試験するためのチェッカー模様の説明図を示す。

【符号の説明】

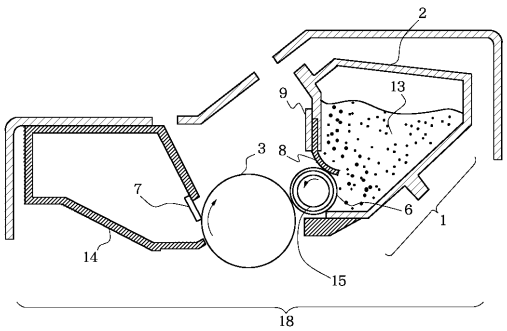
１　現像装置

２　トナー容器
３　静電潜像保持体（感光体ドラム）
４　転写手段
５　レーザー光又はアナログ光
６　トナー担持体（現像スリーブ）
７　クリーニングブレード
８　規制ブレード
１１　一次帯電手段
１２　バイアス印加手段
１３　磁性トナー
１４　クリーニング手段
１５　磁界発生手段
１８　プロセスカートリッジ
２０　加熱体
２１　定着ローラー
２２　加圧ローラー

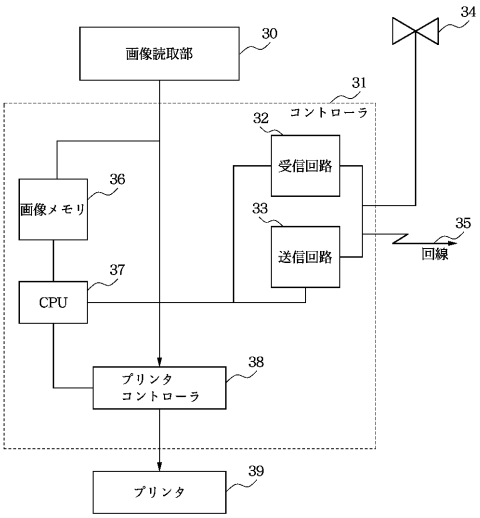
【図１】



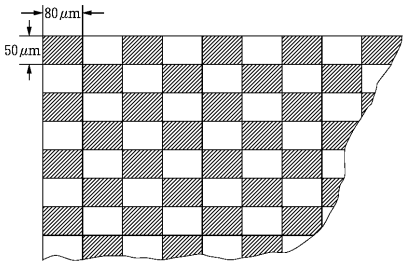
【図２】



【図３】


画像読取部
30
34
31
コントローラ
32
受信回路
36
画像メモリ
33
送信回路
35
回線
37
CPU
38
プリンタ
コントローラ
39
プリンタ

【図４】


80μm
50μm

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　FI
　　G03G　9/08　　375

(72)発明者　片田　雅一郎
　　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　小沼　努
　　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　▲高▼野　雅雄
　　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

審査官　菅野　芳男

(56)参考文献　特開平１０－１８２１６３（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－０３４６１７（ＪＰ，Ａ）
　　特開平１０－３０１３２６（ＪＰ，Ａ）
　　特開平１０－２３９８９７（ＪＰ，Ａ）
　　特開平１０－０９７０９９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平１０－０３９６３４（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－２５８４７５（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－２７８７００（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－１７５２６２（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－２７２１３６（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０５－３３３５９４（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－２７８６６０（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－０３００２９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－２２０８０５（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－２３９５７１（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－０５９０２４（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－１９００１５（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０１－２３１０６０（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－２３４５４０（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０２－２７５９６２（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－２３４４７６（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０３－２６０６５９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０３－０５０５５９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０６－２０８２４４（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－２３６９４３（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－２８１４７８（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－０５０３６９（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－２１９３２３（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－１２３１８７（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－１４６３７７（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－０１５９０１（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－１６８３９０（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０５－１０７８０２（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－０８０７９６（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０５－０７２８０１（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－２９５２８３（ＪＰ，Ａ）

特開平０２－２８４１５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１３０７８０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３８２５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０２２１１８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１０８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０７８０５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G 9/08