

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4750324号  
(P4750324)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日(2011.5.27)

(51) Int.Cl.	F I
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08
<b>G03G 9/083 (2006.01)</b>	G03G 9/08 101
	G03G 9/08 301
	G03G 9/08 302
	G03G 9/08 365
請求項の数 6 (全 62 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-229641 (P2001-229641)	(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
(22) 出願日	平成13年7月30日(2001.7.30)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2002-108004 (P2002-108004A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成14年4月10日(2002.4.10)	(72) 発明者	河本 恵司 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
審査請求日	平成19年12月4日(2007.12.4)	(72) 発明者	千葉 建彦 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
審判番号	不服2010-6280 (P2010-6280/J1)		
審判請求日	平成22年3月23日(2010.3.23)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-228197 (P2000-228197)		
(32) 優先日	平成12年7月28日(2000.7.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄粉体及び硫黄原子を有する重合体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子に混合されている無機微粉体を有する磁性トナーにおいて、  
該硫黄原子を有する重合体が、-SO<sub>3</sub>H基及びアミド基を含有し、  
i) 該磁性トナーの重量平均粒径(D<sub>4</sub>)が3~10μmであり、  
ii) 該磁性トナーの平均円形度が、0.970以上であり、  
iii) 該磁性トナーの磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さが10~50Am<sup>2</sup>/kg(emug)であり、  
該磁性トナー粒子表面に該硫黄原子を有する重合体が存在し、  
該磁性トナー粒子からの該磁性酸化鉄粉体の遊離率が0.05乃至3.00%であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】

X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の原子個数%(A)に対する硫黄元素の原子個数%(E)の比(E/A)が0.0003~0.0050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】

該重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が50~100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4】

該重合体の重量平均分子量が2000～100000であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項5】

前記硫黄原子を有する重合体にスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドが0.01～20質量%含有されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項6】

前記硫黄原子を有する重合体がその他の結着樹脂100質量部に対して0.05～20質量部含有されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の磁性トナー。

【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、静電記録法、磁気記録法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いる磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体(以下、感光体ともいう)上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】

電氣的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法、トナー担持体が感光体と非接触でトナーをトナー担持体から感光体へ飛翔させる非接触一成分現像法、トナー担持体を感光体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法、さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる、いわゆるジャンピング法も用いられている。

【0004】

ジャンピング法としては例えば、特開昭54-43027号公報においては、現像剤担持体上に絶縁性磁性現像剤を薄く塗布し、これを摩擦帯電せしめ、次いでこれを磁界の作用下で静電潜像にきわめて近接させ、かつ接触することなく対向させ、現像する方法が開示されている。この方法によれば、絶縁性磁性現像剤を現像剤担持体上に薄く塗布することにより現像剤の十分な摩擦帯電を可能とし、しかも現像剤を磁力によって支持しつつ静電潜像に接することなく現像が行われるため、非画像部への現像剤の転移、いわゆるカブリが抑制されて高精細な画像を得ることが可能となる。

【0005】

このような一成分現像方式は、二成分方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が不要なため、現像装置自体を小型化・軽量化できる。さらには、二成分現像方式は現像剤中のトナー濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならないため、やはり小さく軽くできるため好ましい。

【0006】

また、プリンター装置などの電子写真装置は、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300、600dpiであったものが1200、2400dpiとなってきている。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。また、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為、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いる。

【0007】

10

20

30

40

50

このためトナーの小粒径化が進んでおり、特開平1-112253号公報、1-191156号公報、2-214156号公報、2-284158号公報、3-181952号公報、4-162048号公報などでは特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。しかし、トナーを小粒径化するとトナー粒子の帯電性のバラツキが大きくなりやすく、前記目的を達成するためには、そのコントロールが重要になってくる。

#### 【0008】

さらに、高湿下・低湿下でも帯電性を同様に維持することは困難になる方向であり、そのコントロールがより重要になってくる。

#### 【0009】

一方、現像工程で感光体上に形成されたトナー像は転写工程で記録材に転写されるが、感光体上に残った画像部の転写残トナー及び非画像部のカブリトナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器にトナーは蓄えられる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファープラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率が高くカブリの少ないトナーが求められている。

#### 【0010】

前述の転写効率は、トナーの円形度（あるいは球形度）が低いと、トナーがドラムと接触する面積が大きくなったり、凹凸が大きくなりエッジ部へ電荷集中が起こりその部分に対応して生じる鏡像力が増大したりすることによるドラムからの離型性低下により悪化することは広く知られている。すなわち、転写効率を向上させるためには、トナーの円形度を高くする必要がある。

#### 【0011】

トナーの円形度を高くするには、トナーの製造方法によってその達成方法が異なる。市販されているトナーの製造方法は、粉砕法と重合法とに大別される。粉砕法は結着樹脂、着色剤等を溶融混合し、均一に分散した後、微粉砕装置により粉砕し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーとして製造されるものである。粉砕法によって得られるトナーは、その製造方法に起因してトナー表面は粉砕によって生じる破断面であるために凹凸が存在する。そのため、粉砕しただけでは円形度を十分に高くすることが出来ず、後処理工程として機械的衝撃や熱処理するなどの表面改質処理で球形化する必要が生じる。また、重合法は、結着樹脂成分となる乳化重合した樹脂粒子を含有する水系媒体中にて樹脂粒子と着色剤や離型剤等を所望の粒径に会合凝集させる会合凝集トナーと、結着樹脂成分となる重合性単量体中に着色剤、離型剤、重合開始剤などを分散溶解した重合性単量体組成物を水系媒体中にてせん断力により所望の粒径の液滴とした後に懸濁重合する懸濁重合トナーの2種の製法がある。会合凝集トナーも、その製造方法に起因して表面に凹凸が存在するため、後処理工程として凝集後のトナーを加熱する、あるいは新たに重合性単量体組成物を添加してシード重合をするなどの後工程による表面改質処理を必要とする。懸濁重合トナーは、液滴中を重合するためにその形状は他の製法に比べて真球状に近いものとなり凹凸も少ないため後処理工程を要することなく円形度の高いトナーを得ることが出来る。

#### 【0012】

そのため、円形度の高いトナーを得るためには懸濁重合法によるトナーが適している。しかしながら、懸濁重合により磁性トナーを製造する際には、トナー中に磁性体を含有するため、その流動性及び帯電特性は著しく低下する。これは、磁性粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に存在しやすいためであり、この問題を解決するためには磁性体の有する表面特性の改質が重要となる。

#### 【0013】

重合トナー中の磁性体分散性向上のための表面改質に関しては、数多く提案されている。例えば、特開昭59-200254号公報、特開昭59-200256号公報、特開昭5

10

20

30

40

50

9 - 200257号公報、特開昭59 - 224102号公報等に磁性体の各種シランカップリング剤処理技術が提案されており、特開昭63 - 250660号公報、特開平10 - 239897号公報では、ケイ素元素含有磁性粒子をシランカップリング剤で処理する技術が開示されている。

【0014】

しかしながら、これらの処理によりトナー中の分散性はある程度向上するものの、磁性体表面の疎水化を均一に行うことが困難であるという問題があり、したがって、磁性体同士の合一や疎水化されていない磁性体粒子の発生を避けることができず、トナー中の分散性を良好なレベルにまで向上させるには不十分である。

【0015】

また、このようなトナーを用いると磁性体の存在量分布が適当でないために、トナーの着色力や画質が環境間あるいは通紙枚数により変化する幅が大きいなどの弊害がある。そのため、それらの課題を克服したトナーが求められている。

【0016】

一方、特開平7 - 209904号公報において、トナー粒子表面からの磁性体粒子の露出を完全に抑制した現像剤の技術が開示されている。

【0017】

さらに、特開平7 - 209904号公報において開示されているトナー構成を要約すれば、トナー粒子表面付近に磁性体粒子の存在しない樹脂層が一定量以上の厚みで形成されている構造から成るものであり、これは、磁性体粒子が存在しないトナー表層部分がかかなりの割合で存在することを意味している。しかしながら言い換えると、このような現像剤は、例えば平均粒径が10 $\mu$ mと小さい場合、磁性体粒子が存在しうる容積が小さくなるため、十分な量の磁性体粒子を内包しにくいということでもある。しかも、こういった現像剤では、現像剤の内部に磁性体粒子を押し込めることになるため、内部で磁性体粒子が凝集してしまい十分な着色力を得ることが出来ない。

【0018】

さらには、スルホン酸基、あるいは類似の官能基を必須成分として含有する単量体を用いたトナーとして特開昭63 - 184762号公報、特開平3 - 56974号公報、特開平8 - 179564号公報、特開平11 - 184165、特開平11 - 288129号公報、特開平11 - 327208号公報、特開2000 - 56518号公報において開示されているが、磁性トナーの具体的な例示は一切なされていない。

【0019】

また、特開昭59 - 126545号公報には磁性体とスルホン酸モノマー、あるいはスルホン酸塩モノマーとを反応させて磁性体の分散性を向上させる製造方法が開示されている。しかし、この方法では表面に多くの磁性体が存在するためトナー表面の磁性体量制御が未だ不十分であり、得られるトナーの粒度分布もブロードとなるし、トナーとしての帯電量も不足する。その結果、画像濃度、画像カブリおよびトナーの転写性において満足できるものではない。

【0020】

さらに、特開2000 - 258953号公報にはトナーバインダー、ワックス、着色剤からなるトナー材料溶液を水系媒体中に分散することにより形成された粒子の表面に負帯電性基を含有する樹脂を被覆する技術が開示されているが、磁性トナーの具体的な例示は一切なされていない。

【0021】

以上のように、特定の磁性トナーと本発明における含硫黄重合体のような樹脂を組み合わせた技術の開示は見当たらない。さらに本発明者らの知見では、含硫黄重合体は従来の金属錯体のような荷電制御剤に比べて抵抗が高いため、電荷がリークしにくい傾向があり帯電量過多となる成分が生成する場合がある。そのような成分が生成しやすい低温低湿環境においては、感光体との間の鏡像力が増大することによって転写残となるトナーが存在し、クリーニング部材に到達した際にはそこをすり抜けて通過してしまい、感光体に対する

10

20

30

40

50

帯電部材の機能を僅かながらも損ねてしまうことが懸念される。また、帯電量過多となる成分が生成する際には、時として反対極性の成分も同時に生成し、前述の現象を助長することが同様に懸念される。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した磁性トナーを提供することにある。

【0023】

すなわち本発明の目的は、環境に左右されず安定した帯電特性を示し、品質の高い画像を与えることのできる磁性トナーを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、トナーが使用される様々な環境の影響を受けることなく良好な現像性、高転写性を示し、高画質を長期に亘り維持することが可能なトナーについて鋭意検討した結果、以下の特徴を有するトナーによりこれを解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0025】

本発明は、少なくとも結着樹脂、磁性酸化鉄粉体及び硫黄原子を有する重合体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子に混合されている無機微粉体を有する磁性トナーにおいて、

該硫黄原子を有する重合体が、 $-SO_3H$ 基及びアミド基を含有し、

i) 該磁性トナーの重量平均粒径(D4)が $3 \sim 10 \mu m$ であり、

ii) 該磁性トナーの平均円形度が、 $0.970$ 以上であり、

iii) 該磁性トナーの磁場 $79.6 kA/m$ ( $1000$ エルステッド)における磁化の強さが $10 \sim 50 Am^2/kg$ ( $emu/g$ )であり、

該磁性トナー粒子表面に該硫黄原子を有する重合体が存在し、

該磁性トナー粒子からの該磁性酸化鉄粉体の遊離率が $0.05$ 乃至 $3.00\%$ であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の磁性トナーについて説明する。

【0028】

本発明の磁性トナーは、平均粒径および表面に存在する特定の元素量を規定することによりトナーの帯電量が均一になり、潜像に忠実に現像される。また、特定のヘテロ元素量を規定することにより、環境間の帯電量変化がより安定化される。そのため、画像濃度の高い良好な画像が常に得られる。さらに、帯電量および真球状に極めて近い形状により、転写効率が高く、その結果としてトナー消費量を低減させることが可能である。

【0029】

一方、平均円形度、モード円形度が非常に高い場合に磁性トナーが現像部で細い穂を形成し、磁性トナー1個1個の帯電を均一にすることで、かぶりの非常に少ない良好な画像を得ることが可能である。

【0030】

また、本発明のトナーにおいても外添剤の選択により粉体特性を調整することが出来る。この粉体特性の調整によりトナーの転写効率の改善効果もあり、トナー消費量の低減を達成することも可能である。

【0031】

本発明のトナーは硫黄原子を有する重合体とトナーの重量平均粒径と平均円形度あるいは特定の酸化鉄の分布により構成される。本発明の目的である高精細な画像を得るためには、重量平均粒径 $3 \sim 10 \mu m$ の範囲が必須である。この粒径範囲のトナー粒子を現像する上で前記の粒径範囲と硫黄原子を有する重合体とを組み合わせると、両者の相乗効果が発現され、カブリ、転写効率が大きく向上する。

10

20

30

40

50

## 【0032】

しかし、本発明の目的の一つである低温低湿環境での帯電性不良による画像不良を改良するには、前述の構成だけでは不十分である。そのため、特定の平均円形度としたり、特定の酸化鉄分布とすることで本発明の目的を達成できることを見出した。

## 【0033】

通常、平均円形度を高くすると転写残量が減少する一方でクリーニング性が低下し、すり抜けたトナーが帯電部材に到達すると感光体への帯電性に悪影響を及ぼすことは知られているが、本発明の硫黄原子を有する重合体を含有するトナーにおいて平均円形度範囲を設定すると、クリーニング部材をすり抜けて帯電部材に到達しても帯電部材を汚染せず、画質の低下などの悪影響を及ぼさないことを発明者らは見出した。これは、硫黄原子を有する重合体を含有する特定の平均円形度のトナーにおいて顕著であり、転写残量が少ないことに加えて、高電圧を印加する帯電部にて硫黄原子を有する重合体を介してトナーの電荷の授受が行われ、反対極性成分が減少する上に帯電量がある程度平均化されることにより帯電部材への付着が低減されるものと発明者らは推測している。このときトナー粒子の平均円形度が高いと、帯電部材に対する付着が抑制される相乗効果が得られる。その詳細は不明だが、本発明者らの知見からトナー粒子と帯電部材との接触面積が減少するだけでなく、帯電部材が高電圧を印加していることと密接な関係があるものと考えている。

さらに、トナーの構成要件の一つを平均円形度に変えて特定の酸化鉄分布としたときには、平均円形度により得られる効果はないものの、実質上表面には存在しないが、表面近傍に存在する酸化鉄が硫黄原子を有する重合体を介して行われる帯電部からのトナーの電荷の授受を効果的に促進し、同程度の効果が得られるものと発明者らは考えている。

## 【0034】

さらに、着色力を向上させ、低消費量を達成するという目的に対しては、本発明の硫黄原子を含有する重合体と酸化鉄の相互作用により酸化鉄の分散性が向上したことと、本発明のトナーの低カブリと高転写効率といった性質との相乗効果により達成できたものと考えている。

## 【0035】

本発明者らは、前述のように本発明の磁性トナーに硫黄原子を含有する重合体（以下、含硫黄重合体と略す。）が存在することによりトナーが帯電し、トナーの表面に存在する硫黄原子が密接に帯電に関与していることを見出した。さらに、表面に存在する硫黄元素の含有量と窒素元素の含有量とが一定の関係式を満足するときにトナーの帯電量が均一になり、環境安定性がより優れたものになることを見出した。

## 【0036】

本発明における含硫黄重合体とは、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算分子量において1000以上の範囲にピークトップを有し、かつ前記の範囲に溶出される成分中に硫黄原子が含有されているものを示す。硫黄原子の価数や結合状態は、後述するX線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー166～172 eVにピークトップを有していることが好ましい。その中でも、4価または6価が好ましく、6価がより好ましい。また、結合状態は、スルホン、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩などが好ましく、スルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩がより好ましい。

## 【0037】

本発明のトナーは、後述するX線光電子分光分析により測定されるトナー粒子表面に存在する硫黄元素の含有量（E）に対する窒素元素の含有量（F）の比（F/E）が、 $0.25 \leq F/E \leq 4$  の関係を満足することが好ましい。前記の表面に存在する窒素原子は、X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー396～403 eVにピークトップを有していることが好ましい。その中でも、窒素原子を含有する官能基が、アミン、アミドなどが好ましい。より好ましくは、アミドなどが挙げられる。

## 【0038】

前述の関係を満足することにより、本発明のトナーは使用される様々な環境の影響を受け

10

20

30

40

50

ることなく良好な現像性、高転写性を示し、高画質を長期に亘り維持することが可能になる。

【0039】

本発明のトナーが、良好な現像性を満足するためには含硫黄重合体の存在は必要不可欠であり、その効果を最大限に発現するためにはトナーの帯電に最も関与する表面に存在することが必須である。また、発明者らの検討により、様々な使用環境においてその現像性を維持するためには窒素原子が必要不可欠であることが判明した。その理由として、窒素原子は帯電の立ち上がり時には非共有電子対の働きにより帯電を促進する効果を発現し、その一方で、高帯電量になりすぎる、即ちチャージアップする場合には硫黄原子との相互作用により帯電を抑制する効果を発現しているものと発明者らは考えている。このときに、 $F/E$ が0.25未満であると、帯電の立ち上がりを促進する効果が得られにくくなり、高湿環境や低湿環境での帯電量が低くなる傾向が強くなる。一方、 $F/E$ が4を超えると窒素原子による帯電を抑制する効果が強くなりすぎて、帯電量が不足する傾向が強くなる。

10

【0040】

この $F/E$ を制御する方法として、(E)の値を制御する上では、使用する含硫黄重合体中の硫黄含有量や結合状態を変化させたり、含硫黄重合体量を調節したりすることが挙げられる。それ以外の方法では、含硫黄重合体の極性をその他の材料よりも適度に高くすることによっても達成することができる。一方、(F)の値を制御する上では、窒素原子を含有する物質中の窒素原子を含む官能基の種類や窒素含有量、あるいは物質質量によって制御することが可能である。それ以外の方法では、含窒素化合物の極性をその他の材料よりも適度に高くすることによっても達成することができる。

20

【0041】

また、この $F/E$ の値は、同一の化合物、重合体等に含有されている硫黄原子および窒素原子であっても、それぞれ、別に含有されているものを混合して $F/E$ を達成しても何ら差し支えはない。

【0042】

本発明において $0.8 < F/E < 3.0$ の範囲となれば、前述の効果がより良好なものとなるため好ましい。

【0043】

本発明の磁性トナーにおいては、後述のX線光電子分光分析によりトナー粒子表面に存在する硫黄元素の含有量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する結合エネルギー166~172 eVにピークトップを有する硫黄元素の含有量(E)の比( $E/A$ )が0.0003~0.0050の範囲が好ましく、用いられる酸化鉄の平均粒径や、結着樹脂中に含まれる硫黄元素の含有量、用いられる硫黄原子を有する重合体量により好適な範囲に制御することが可能である。0.0003未満では十分な帯電量を得られない傾向が強まり、0.0050を超えると帯電量の湿度依存性が大きくなる傾向が強くなる。

30

【0044】

さらに、トナー粒子表面に存在する窒素元素の含有量の好適な範囲を規定することが可能である。具体的には、X線光電子分光分析により測定されるトナー表面に存在する結合エネルギー283~293 eVにピークトップを有する炭素元素の含有量(A)に対する結合エネルギー396~403 eVにピークトップを有する窒素元素の含有量(F)の比( $F/A$ )が0.0005~0.0100の範囲が好ましい。0.0005未満では十分な帯電量を得られない傾向が強まり、0.0100を超えると帯電量の湿度依存性が大きくなる傾向が強くなる。

40

【0045】

本発明の含硫黄重合体は、本発明に用いられる含硫黄重合体を製造するための含硫黄単量体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

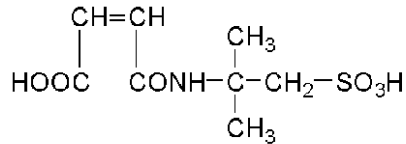
50

、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等或いは、下記構造を有するマレイン酸アミド誘導体、マレイミド誘導体、スチレン誘導体があり、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドがより好ましい。

【0046】

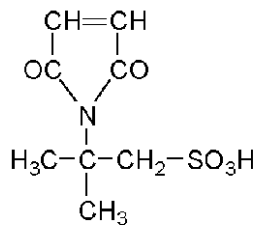
【外1】

マレイン酸アミド誘導体



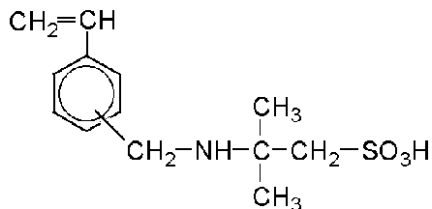
10

マレイミド誘導体



20

スチレン誘導体



(結合部位は、オルト位或いはパラ位である。)

30

【0047】

本発明に係る含硫黄重合体は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。

【0048】

本発明のトナーの円形度、所望の平均粒径を得る上では、上記単量体のうちスルホン酸を有する共重合体が好ましい。

【0049】

本発明の含硫黄重合体に含まれる含硫黄単量体量は、0.01~20質量%の範囲が、帯電量と平均円形度を達成する上で好ましい。同様の理由により、0.05~10質量%の範囲がより好ましく、0.1~5質量%の範囲がさらに好ましい。

40

【0050】

単官能性重合性単量体としては、スチレン； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 o-メチルスチレン、 m-メチルスチレン、 p-メチルスチレン、 2,4-ジメチルスチレン、 p-n-ブチルスチレン、 p-tert-ブチルスチレン、 p-n-ヘキシルスチレン、 p-n-オクチルスチレン、 p-n-ノニルスチレン、 p-n-デシルスチレン、 p-n-ドデシルスチレン、 p-メトキシスチレン、 p-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t

50

tert - ブチルアクリレート、n - アミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、iso - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、iso - ブチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、n - アミルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、n - ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

10

## 【0051】

多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

20

30

## 【0052】

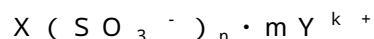
含硫黄重合体としては、上述の如き単量体を用いることができるが、スチレン誘導体を単量体として含有していることが、より好ましい。

## 【0053】

含硫黄重合体の製造方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、分散重合、イオン重合等があるが、操作性などの面から溶液重合が好ましい。

## 【0054】

該スルホン酸基を有する重合体は、



40

(X：前記重合性単量体に由来する重合体部位を表し、Y<sup>+</sup>：カウンターイオンを表し、kはカウンターイオンの価数であり、m及びnは整数であり、n = k × mである。)

の如き構造を有する。カウンターイオンとしては、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどであることが好ましい。

## 【0055】

含硫黄重合体において、スルホン酸基を有する重合体の酸価(mg KOH / g)は3乃至80が好ましい。より好ましくは5乃至40が良い。さらに好ましくは10乃至30が良い。

## 【0056】

酸価が3未満の場合には、本発明で言及するような十分な荷電制御作用が得られず、かつ

50

環境特性が悪い。酸価が50を超える場合には、このような重合体を含有する組成物を用いて、懸濁重合で粒子を造る場合、トナー粒子がいびつな形状を有する様になり、円形度が小さくなってしまい、含有する離型剤がトナー表面に現れ、現像性の低下をひきおこす。

【0057】

該含硫黄重合体は結着樹脂100質量部当り0.05~20質量部含有されていることが良い。好ましくは0.05~15質量部が良い。さらに好ましくは0.1~10質量部が良い。

【0058】

上記極性基含有単量体の含有量が0.05質量部未満の場合には、本発明で言及するような十分な荷電制御作用が得られにくく、20質量部を超えると、平均円形度が低下し、現像性や転写性の低下を引き起こす。

【0059】

トナー中の含硫黄重合体の含有量は、キャピラリー電気泳動法などを用いて測定することができる。

【0060】

含硫黄重合体の分子量は重量平均分子量(Mw)が2000~100000が好ましい。重量平均分子量(Mw)が2000未満の場合には、トナーの流動性が悪くなり、転写性が悪化する。100000を超える場合には、トナーの製造時において単量体への溶解に時間がかかることに加え、顔料の分散性も悪くなり、トナーの着色力が低下してしまう。

【0061】

含硫黄重合体のガラス転移点(Tg)は50~100が好ましい。ガラス転移点が50未満の場合には、トナーの流動性、保存性に劣り、さらに転写性も劣るようになる。ガラス転移点が100を超える場合には、トナー印字率の多い画像の時の定着性に劣る。

【0062】

含硫黄重合体の揮発分は0.01%乃至2.0%が好ましい。揮発分を0.01%未満とするためには、揮発分除去工程が複雑になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高湿下での帯電、特に放置後の帯電に関して劣る様になる。該重合体揮発分は、高温(135)で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0063】

なお、含硫黄重合体のトナーからの分離抽出は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。

【0064】

本発明の磁性トナーは、トナー粒子に対する遊離鉄含有粒子の個数割合を示す、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05乃至3.00%であることが、より好ましい。3.00%以下であることは、磁性粉体のトナー表面への遊離がおおむね抑制されていることを意味し、このようなトナーは流動性が良好で、高湿下においても磁性粉体を介した電荷の緩和が抑制され、均一な摩擦帯電性を有している。一方鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%より少ないと、実質的に磁性体はトナーから遊離していないことを意味する。このような鉄及び鉄化合物の遊離率が低いトナーは電荷のリークサイトが存在しないため高い帯電量を有するものの、低湿下においては摩擦帯電量が過剰となり、満足な画像が得られにくい。例えば、特開平7-209904号公報においては、粒子内部の特定の部分のみに磁性体粒子が含有されている特殊なトナーが開示されているが、このようなトナーを用いて低湿下において耐久印字試験を行うと、チャージアップに起因する画像濃度の低下や高帯電量に起因する転写性の悪化が生じてしまう。即ち、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05乃至3.00%に制御されていることも本発明のトナーの望ましい物性である。鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05乃至2.00%であれば、摩擦帯電特性並びに画像特性は、より一層向上する。

【0065】

以下、本発明の磁性トナーの特徴である、平均円形度について説明する。

【0066】

本発明の磁性トナーは、平均円形度が、0.970以上であるのが好ましい。平均円形度が0.970以上のトナー（トナー粒子群で構成される粉体）から構成されるトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写効率が高く、トナー消費量の低減に寄与する。

【0067】

さらに、平均円形度が0.970以上のトナー粒子は表面のエッジ部がほとんど無いため、一つの粒子内での電荷の局在化が起こりにくいため、帯電量分布も狭くなる傾向にあり、潜像に対して忠実に現像される。しかし、平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと効果が不十分な場合もあるため、特に、後に説明するモード円形度が0.99以上であると、円形度が0.99以上の粒子が主として存在することから、上記の効果が顕著に表れるので好ましい。

【0068】

本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、3 μm以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円径度（ $a_i$ ）を下式（1）によりそれぞれもつめ、さらに下式（2）で示すように測定された全粒子の円形度の総和を、全粒子数（ $m$ ）で除した値を平均円形度（ $a$ ）と定義する。

【0069】

【外2】

$$\text{円形度 } (a_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

【0070】

【外3】

$$\text{平均円形度 } (a) = \frac{\sum_{i=1}^m a_i}{m} \quad (2)$$

【0071】

また、モード円形度とは、円形度を0.40から1.00まで0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

【0072】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度およびモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及びモード円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出式で算出される平均円形度及びモード円形度の値の差は、非常に少なく、実質的に無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出式を用いても良い。

【0073】

測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1 mg溶解している水10 mlに現像剤5 mgを分散させて分散液を調製し、超音波（20 KHz、50 W）を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/μlとして前記装置により測定を行い、

3  $\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

【0074】

本発明における平均円形度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合1.000を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0075】

なお、本測定において3  $\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、3  $\mu\text{m}$ 未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

【0076】

次に、磁性トナー粒子の表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)について説明する。本発明の磁性トナー粒子は、磁性体として少なくとも磁性酸化鉄を含有する。そして、本発明の磁性トナーは、X線光電子分光分析により測定される該磁性トナー粒子の表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が、0.001未満であることが好ましい。この比(B/A)は、0.0005未満であるのがより好ましく、0.0003未満であるのがさらに好ましい。

【0077】

本発明のトナーにおいてはトナー粒子が高い帯電量を持つことが好ましく、そのためには表面に電荷のリークサイトとなる磁性体が露出していないことが好ましい。

【0078】

通常、トナー粒子表面に磁性体が露出している磁性トナーを用いた場合、露出した磁性体による電荷放出が起こる。現像される前に電荷放出すると、すなわち著しく帯電量が低いと非画像部に現像されて画像カブリとなってしまう。一方、現像後に電荷放出が起こると像担持体から転写体へ転写されずに像担持体上に残り、転写中抜けなどの画質低下につながるため好ましくない。しかしながら、上述のように(B/A)が0.001未満である、すなわちトナー粒子表面の磁性体露出量が極めて低い磁性トナーを用いれば、低画像カブリ、潜像に忠実な高画質の画像を得ることが出来る。

【0079】

トナー粒子表面に存在する結合エネルギー283~293 eVにピークトップを有する炭素元素の含有量(A)に対する、結合エネルギー706~730 eVにピークトップを有する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)は、以下のように、ESCA(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行うことにより測定できる。

【0080】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件：X線源 MgK (400W)

分光領域 800  $\mu\text{m}$

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出した。

【0081】

本測定はトナーを超音波洗浄し、トナー粒子表面に付着している外添剤を除去した後、磁気力にて分離し、乾燥し測定することが好ましい。

【0082】

次に、磁性トナーの粒径について説明する。

【0083】

本発明のトナーは、更に高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、本発明の磁性トナーの重量平均径は3  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ であることが必要である。この磁性トナーの重量平均径は、4  $\mu\text{m}$ ~8  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が3  $\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、接触

10

20

30

40

50

帯電工程での感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となることからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナーの重量平均径が $10\ \mu\text{m}$ を越える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと $8\ \mu\text{m}$ 以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。

【0084】

本発明のトナーの重量平均粒径及び数平均粒径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）等種々の方法で測定可能である。具体的には、下記のように測定できる。コールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピューター（NEC製）を接続し、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。測定手順は以下の通りである。前記電解水溶液を $100\sim 150\text{ml}$ 加え、更に測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーを用いて、 $2\ \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、本発明に係わる所の体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D4）及び個数分布から求めた個数基準の平均粒径、すなわち個数平均粒径（D1）を

10

20

【0085】

なお、粒子内部の特定の部分のみに磁性体粒子が含有されている特殊なトナーは、従来の技術の項にて述べたように、特開平7-209904号公報においても既に開示されている。しかしながら、特開平7-209904号公報においては、開示されているトナーの平均円形度に関する言及がなされていない。また、こういった磁性トナーで長期にわたり印刷を行うと、磁性体を多く含み現像されにくい粒子、即ち粒径の大きなトナー粒子が残りやすく、画像濃度及び画質の低下、さらには定着性の悪化にもつながるため、このような磁性トナーは好ましくない。

【0086】

上記の説明から導かれるように、トナー粒子中における好ましい磁性体分散状態とは、磁性体粒子が凝集せずになるべくトナー粒子全体に均一に存在する状態である。即ち、磁性トナーの投影面積円相当径をCとし、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた該磁性トナーの断面観察において、磁性体とトナー粒子表面との距離の最小値をDとしたとき、 $D/C = 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の個数が50個数%以上であることも、また本発明の磁性トナーに好ましい態様の一つである。

30

【0087】

本発明において、該磁性トナーの投影面積円相当径をCとし、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた該磁性トナーの断面観察における磁性粒子表面とトナー粒子表面との距離の最小値をDとしたときに、 $D/C = 0.02$ の関係を満たすトナー粒子数が50個数%以上であることが好ましく、65個数%以上がより好ましく、75個数%以上がさらに好ましい。

40

【0088】

その理由は、以下のとおりである。

【0089】

$D/C = 0.02$ を満たさない場合には、トナー粒子において少なくとも $D/C = 0.02$ 境界線よりも外側には磁性粒子が全く存在しないことになる。仮に前述のような粒子を球形として想定すると、1つのトナー粒子を全空間とした場合に磁性体が存在しない空間は、トナー粒子の表面に少なくとも11.5%は存在することになる。実際には、最近接位置に磁性粒子が均一に整列してトナー粒子内部に内壁を作るように存在するわけではな

50

いので12%以上になることは明らかである。

【0090】

1粒子あたりこれだけの空間に磁性粒子が存在しないと、

1 トナー粒子内部に磁性体が偏り、磁性体の凝集が起こる可能性が極めて高まる。その結果として着色力の低下を招く。

2 磁性粉体の含有量に応じてトナー粒子の比重が高くなるものの、トナー粒子表面は結着樹脂やワックス成分が偏在する。そのため、仮に何らかの手段で最表面に表面層をトナー粒子表面に設けても、トナー粒子やトナーの製造時にトナー粒子に応力などがかかる場合、融着や変形が起こりやすくなり、製造時での扱いが複雑になったり、変形により得られるトナーの粉体特性に分布が生じ、電子写真特性に悪影響を及ぼしたり、トナーの貯蔵時でのブロッキング性が悪化する可能性が高まる。

10

3 トナー粒子表面が結着樹脂およびワックスのみで、内部が磁性粒子が偏在する粒子構造では、トナー粒子外部が柔らかく内部が硬い構造となるために外添剤の埋め込みが非常に起こりやすく、トナーの耐久性が悪化する。

といった弊害を招く恐れが高まる。

【0091】

D/C 0.02となる粒子数が50個数%未満であると前述のような着色力の低下、ブロッキング性の悪化および耐久性の悪化などの弊害は顕著になる傾向にある。

【0092】

そのため、本発明ではD/C 0.02を満足する粒子の個数が50個数%以上であることが好ましいものである。

20

【0093】

本発明において、TEMによる具体的なD/Cの測定方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後に温度40の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、あるいは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

【0094】

該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下のとおりである。TEMにてD/Cを決定するための粒子は、顕微鏡写真での断面積から円相当径を求め、その値が後述するコールターカウンターによって測定される個数平均粒径(D1)の±10%の幅に含まれるものを該当粒子とし、その該当粒子について、磁性粒子表面との距離の最小値(D)を計測し、D/Cを計算する。このようにして計算されたD/C値が0.02以下の粒子の割合を、下記式により求めるものと定義する。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万~2万倍の倍率が好適である。本発明では、透過型電子顕微鏡(日立製H-600型)を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察・測定した。

30

【0095】

【外4】

「(D/C) ≤ 0.02を満足する粒子の割合(%)」 =

40

$$\frac{\text{該当粒子のうち}(D/C) \leq 0.02\text{を満足する粒子数}}{\text{円相当径が数平均粒径} \pm 10\% \text{に該当する粒子の全数}} \times 100$$

【0096】

本発明の磁性トナーに用いられる好ましい磁性粉体(酸化鉄)の粒度としては、体積平均粒径が0.1~0.3μmであり、かつ0.03μm以上0.1μm未満の粒子の個数%が40%以下であることが好ましい。

【0097】

均粒径が0.1μm未満の磁性粉体を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が

50

赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなるなど一般的に好ましいものではない。また、このようなトナーをカラー画像に用いた場合には、色再現性が得られにくくなったり、色空間の形状がいびつになる傾向があるため好ましくない。さらに、磁性粉体の表面積が増大するために分散性が悪化し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性粉体の添加量から得られるべき画像の濃度が不足することもあり好ましいものではない。

【0098】

一方、磁性粉体の平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ を超えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まったり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まったり、分散物の沈降安定性などが低下するため好ましくない。

10

【0099】

また、トナー中において該磁性粉体の $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の個数%が40%を超えると、磁性粉体の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中にて凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電性を損なったり、着色力が低下したりする可能性が高まるために40%以下が好ましい。さらに、30%以下とすると、その傾向はより小さくなるため、より好ましい。

【0100】

なお、 $0.03\ \mu\text{m}$ 未満の磁性粉体は、粒子径が小さいことに起因してトナー製造時に受ける応力が小さいため、トナー粒子の表面へ出る確率が低くなる。さらに、仮に粒子表面に露出してもリークサイトとして作用することはほとんど無く実質上影響は無い。そのため、本発明では、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子に注目し、その個数%を定義するものである。

20

【0101】

また、磁性粉体中の $0.3\ \mu\text{m}$ 超の粒子が10個数%を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向となるので、好ましくない。より好ましくは5個数%以下とするのが良い。

【0102】

本発明においては、前述の粒度分布の条件を満たすよう、磁性体の製造条件を設定したり、予め粉碎及び分級の如き粒度分布の調整を行ったりしたものを使用することが好ましい。分級方法としては、例えば、遠心分離やシックナーといった沈降分離を利用したものや、例えばサイクロンを利用した湿式分級装置などの手段が好適である。

30

【0103】

磁性粉体の粒度の決定方法としては、エポキシ樹脂中へ観察すべき磁性体粉末あるいはトナー粒子を十分に分散させた後、温度 $40^\circ\text{C}$ の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、マイクロトームにより薄片上のサンプルとして、透過型電子顕微鏡(TEM)において1万倍ないしは4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性体粒子を観察し、その投影面積を求め、得られた面積の円相当径を計算して体積平均粒径を求めることが好ましい。さらに、その結果を元に $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子と、 $0.3\ \mu\text{m}$ 超の粒子の個数%を計算する。

40

【0104】

このような磁性粉体は、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウムなどの元素を含んでもよく、四三酸化鉄、 $\alpha$ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものであり、これらを1種または2種以上併用して用いられる。

【0105】

こういった磁性粉体の形状はSEMなどによって確認することができる。すなわち、SEMにより磁性粉体粒子の形状を観察し、粒子個数割合が最も多い形状をもってその試料の粉体形状とする。

【0106】

本発明の磁性トナー粒子は重合法によって得られる粒子であるのが好ましい。本発明に係

50

わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に係わるトナーの必須要件である平均円形度が0.970以上、(好ましくはモード円形度が0.99以上)という物性を得るためには機械的・熱的あるいは何らかの特殊な処理を行うことが必要となる。さらに粉碎法は、本質的にトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が露出してしまうため、本発明の画像形成方法に不可欠な条件である、X線光電子分光分析により測定される表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が、0.001未満であるトナーを得ることが困難である。

#### 【0107】

そこで、上述の諸問題を解決するため、本発明においては、トナー粒子を重合法により製造することが好ましい。トナーの重合法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられるが、これらの中では、粒径と粒子形状のバランスのとりにやすさという点で、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤(更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、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とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層(例えば水相)中に適当な攪拌器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を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー(以後重合トナー)は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.970以上、特にモード円形度が0.99以上という物性要件を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

#### 【0108】

さらに、懸濁重合して得られた微粒子に再度、重合性単量体と重合開始剤を添加して表面層を設けるコア・シェル構造も必要に応じて設計することが可能である。

#### 【0109】

しかしながら、重合トナー中に通常の磁性体を含有させても、粒子表面からの磁性体の露出を抑えることは難しい。さらにはトナー粒子の流動性及び帯電特性が著しく低下するだけでなく、懸濁重合トナーの製造時に磁性体と水との相互作用が強いことにより、平均円形度が0.970以上のトナーが得られ難い。これは、1 磁性体粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に存在しやすいこと、2 水溶媒攪拌時に磁性体が乱雑に動き、それに単量体から成る懸濁粒子表面が引きずられ、形状が歪んで円形になりにくいこと、等が原因と考えられる。こういった問題を解決するためには磁性体粒子の有する表面特性の改質が重要である。重合トナーに使用される磁性体の表面改質に関しては、数多く提案されている。例えば、特開昭59-200254号公報、特開昭59-200256号公報、特開昭59-200257号公報、特開昭59-224102号公報等に磁性体の各種シランカップリング剤処理技術が提案されており、特開昭63-250660号公報では、ケイ素元素含有磁性粒子をシランカップリング剤で処理する技術が開示されている。

#### 【0110】

しかしながら、これらの処理によりトナー粒子表面からの磁性体の露出はある程度抑制されるものの、磁性体表面の疎水化を均一に行うことが困難であるという問題があり、したがって、磁性体同士の合一や疎水化されていない磁性体粒子の発生を避けることができず、磁性体の露出を完全に抑制するには不十分である。また、疎水化磁性酸化鉄を用いる例として特公昭60-3181号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した磁性酸化鉄を含有するトナーが提案されている。この磁性酸化鉄の添加により、確かにトナーの電子写真諸特性は向上しているものの、磁性酸化鉄の表面活性は元来小さく、処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったり、必ずしも満足のいくものではなく、本発明の画像形成方法に適用するにはさらなる改良が必要である。さらに、処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じて分散性は逆に悪化してしまう。このような磁性体を用いて製造さ

10

20

30

40

50

れたトナーは、摩擦帯電性が不均一であり、それに起因してカブリや転写性が良くないものとなる。

【0111】

そこで、本発明の画像形成方法に関わる磁性トナーに使用される磁性体においては、その粒子表面を疎水化の際、水系媒体中で、磁性体粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いることが特に好ましい。この疎水化処理方法は気相中で処理するより、磁性体粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性体粒子間の帯電反発作用が働き、磁性体はほぼ一次粒子の状態では表面処理される。

【0112】

カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性体表面を処理する方法は、クロロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では磁性体粒子同士が合一しやすく、良好な処理が困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は非常に大きい。

【0113】

本発明に係わる磁性体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記の一般式(I)で示されるものである。

【0114】



[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。]

具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げるができる。

【0115】

特に、下記の一般式(II)で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で磁性粒子を疎水化処理するのが良い。

【0116】



[式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す。]

上記式(II)におけるpが、2より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性粒子の露出を抑制するのが難しくなる。またpが20より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性体粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性体粒子を十分に分散性させることが困難になり、カブリや転写性が悪化傾向となる。

【0117】

また、qが、3より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。

【0118】

特に、式中のpが2～20の整数(より好ましくは、3～15の整数)を示し、qが1～3の整数(より好ましくは、1又は2の整数)を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが良い。

【0119】

その処理量は磁性体100質量部に対して、0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部とするのが良い。

10

20

30

40

50

## 【0120】

ここで、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調製剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール等のノンイオン系界面活性剤を使用するのが好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1～5wt%添加するのが好ましい。pH調製剤としては、例えば、塩酸のような無機酸が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、メタノール等が挙げられ、水に対して0～500wt%添加するのが好ましい。

## 【0121】

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機（具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置）で、磁性体粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分におこなうのが良い。

10

## 【0122】

こうして得られる磁性体は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、本発明の含硫黄重合体と組み合わせるとそれぞれの相乗効果により、特に重合トナー用の材料として用いた場合、トナー粒子中への分散性が極めて良好となる。しかもトナー粒子表面からの露出が非常に少なく、ほぼ球形に近い、粒度分布の非常に狭い重合トナー粒子が得られる。従って、こういった磁性体を用いることにより、平均円形度が0.970以上、特にはモード円形度が0.99以上で、X線光電子分光分析により測定されるトナーの表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が0.001未満という磁性トナーを得ることが可能となる。

20

## 【0123】

これらの磁性体の磁気特性としては、磁場795.8kA/m下で飽和磁化が10～200Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化が1～100Am<sup>2</sup>/kg、抗磁力が1～30kA/mであるものが用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20～200質量部で用いられる。このような磁性体の中でもマグネタイトを主とするものが特に好ましい。

## 【0124】

本発明において磁性トナーの磁化の強さは、振動型磁力計VSM P-1-10（東英工業社製）を用いて、25℃の室温にて外部磁場79.6kA/mで測定した。また、磁性体の磁気特性は、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定した。

30

## 【0125】

また、本発明の磁性トナーは、磁場79.6kA/m（1000エルステッド）における磁化の強さが10～50Am<sup>2</sup>/kg（emu/g）である磁性トナーであることが必要である。

## 【0126】

本発明において磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は、磁性体の磁気特性を表わす量としては、磁気飽和における磁化の強さ（飽和磁化）が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場における磁性トナーの磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性トナーが適用される場合、磁性トナーに作用する磁場は、画像装置外への磁場の漏洩を大きくしないため或いは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場の代表的な値として磁場79.6kA/m（1000エルステッド）を選択し、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定した。

40

## 【0127】

現像装置内に磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーではトナーの漏れを防止でき、トナーの搬送性或いは攪拌性を高められるばかりでなく、トナー担持体上に磁力が作用するように磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーが穂立ちを形成するためにトナーの飛散を防止することが容易となる。しかし、トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10Am<sup>2</sup>/kg未満であると、上記の効果が得られず、トナー担持体上に磁力

50

を作用させるとトナーの穂立ちが不安定となり、トナーへの帯電付与が均一に行えないことによるカブリ、画像濃度ムラ、転写残トナーの回収不良等の画像不良を生じる易くなる。また、磁気力によるトナーのトナー担持体への搬送も不十分になりやすい。トナーの磁場  $79.6 \text{ kA/m}$  における磁化の強さが  $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$  よりも大きいと、トナーに磁力を作用させると磁気凝集によりトナーの流動性が著しく低下し、転写性が低下することで転写残トナーが増加し、画質の低下を生じ易くなる。さらに磁化の強さを大きくする為に磁性体量を増量すると定着性の悪化を引き起こし易い。また、本発明のトナーのように  $0.970$  以上の平均円形度、 $0.99$  以上のモード円形度を有することによって、トナー担持体上でのトナーの穂立ちが細く密になることによって、帯電が均一化され更にかかりが大幅に減少する。

10

**【0128】**

さらにまた、磁性体以外に他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色材料としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金、ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料/顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。

**【0129】**

本発明の磁性トナーは、結着樹脂  $100$  質量部に対して  $0.5 \sim 50$  質量部の離型剤を含有することも好ましい。結着樹脂としては、後述するように例えば、各種のワックス等が例示できる。

20

**【0130】**

転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着やフィルム式定着が一般に良く用いられる。

**【0131】**

前述のように、重量平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下のトナー粒子を用いれば非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。しかしながら、本発明に係わるトナーにおいて、適量の離型剤を含有させることにより、高解像性と耐オフセット性を両立させつつることが可能となる。

30

**【0132】**

本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などである。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。これらのワックスの中では、示差熱分析における吸熱ピークが  $40 \sim 110$  であるものが好ましく、更には  $45 \sim 90$  であるものが好ましい。

40

**【0133】**

離型剤を使用する際の含有量としては、結着樹脂  $100$  質量部に対して  $0.5 \sim 50$  質量部の範囲が好ましい。含有量が  $0.5$  質量部未満では低温オフセット抑制効果に乏しく、 $50$  質量部を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる。

**【0134】**

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418 - 8」に準じて

50

行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製 D S C - 7 を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 10 / m i n で測定を行う。

【 0 1 3 5 】

また、含硫黄重合体のガラス転移温度 ( T g ) は、2 度目の昇温時の D S C 曲線より、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、立ち上がり曲線での交点をもってして T g とした。

【 0 1 3 6 】

本発明の磁性トナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を併用しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。しかしながら、本発明の磁性トナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【 0 1 3 7 】

次に本発明の磁性トナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。

【 0 1 3 8 】

本発明のトナーを懸濁重合法で製造する場合、使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

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・p - エチルスチレン等のスチレン系単量体、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 - クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、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・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の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・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【 0 1 4 0 】

これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【 0 1 4 1 】

本発明に係わる重合トナーの製造においては、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。

【 0 1 4 2 】

例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、グリシジル基、ニトリル基等、親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどの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-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸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などの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、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、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、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

10

## 【0144】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1~20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

20

## 【0145】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

## 【0146】

本発明に係わる重合トナーの製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時に半減期0.5~3.0時間であるものを、重合性単量体100質量部に対し0.5~20質量部の添加量で重合反応を行うと、分子量1万~10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤例としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

30

## 【0147】

本発明に係わる重合トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001~15質量%である。

40

## 【0148】

本発明に関わる重合トナーを製造する際は、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；メチルスチレンダイマーなどを挙げるることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100質量部に対して、通常、0.01~10質量部、好ましくは0.1~5質量部の割合で用いられる。

50

## 【0149】

本発明に関わる重合トナーの製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、含硫黄重合体、磁性粉体、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

10

## 【0150】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

## 【0151】

本発明に係わる重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機あるいは無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛等の磷酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

20

## 【0152】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2~20質量部を単独で使用しても良く、粒度分布を調整する目的で0.001~0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

30

## 【0153】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができる。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に除去することができる。

40

## 【0154】

前記重合工程においては、重合温度は40以上、一般には50~90の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90~150にまで上げることは可能である。重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、望ましい形態の一つである。

50

## 【0155】

本発明のトナーを粉砕法により製造する場合は、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、含硫黄重合体、磁性粉体、離型剤、荷電制御剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十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熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に磁性粉体等の他のトナー材料を分散又は溶解せしめ、冷却固化、粉砕後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得、必要に応じて微粉体等を添加混合することによって本発明のトナーを得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。粉砕工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉砕装置を用いた方法により行うことができる。本発明に係わる特定の円形度を有するトナーを得るためには、さらに熱をかけて粉砕したり、あるいは補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。また、微粉砕（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法や熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

10

## 【0156】

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉砕機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力・摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

20

## 【0157】

機械的衝撃法を用いる場合においては、処理温度をトナーのガラス転移点  $T_g$  付近の温度 ( $T_g \pm 10$ ) を加える熱機械的衝撃が、凝集防止や生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点  $T_g \pm 5$  の範囲の温度で行うことが、転写効率を向上させるのに特に有効である。

## 【0158】

さらにまた、本発明のトナーは、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造する方法でも製造が可能である。

30

## 【0159】

本発明のトナーを粉砕法により製造する場合の結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどの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-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸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などの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、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、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、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族また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、カルナバワックスなどが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や定着性等の点で好ましい。

40

## 【0160】

50

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。この手法によっても、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0161】

本発明のトナーは、流動化剤として平均一次粒子径4～80nmの無機微粉末が、トナー全体に対し0.1～4質量%添加されていることも非常に好ましい使用形態である。無機微粉末は、トナーの流動性改良及びトナー母粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉末を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい。

【0162】

無機微粉末の平均一次粒子径が80nmよりも大きい場合、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、低湿下での摩擦帯電性の不均一化につながるため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題を避けられない。無機微粉末の平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粒子どうしの凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、この凝集体の現像、像担持体或いはトナー担持体等を傷つけること、などによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには、無機微粉末の平均一次粒径は6～35nmであることがより良い。

【0163】

無機微粉末の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の一次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることで測定法できる。

【0164】

また、無機微粉末の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0165】

本発明のトナーに添加する無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどが使用できる。

【0166】

例えば、シリカとしてはケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0167】

こういった平均一次粒径が4～80nmの無機微粉末の添加量は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～4.0質量部であることが好ましく、添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、4.0質量部を超えると定着性が悪くなる。

【0168】

無機微粉末は、疎水化処理されたものであることが高湿環境下での特性を向上させる点から好ましい。トナーに添加された無機微粉末が吸湿すると、トナーとしての帯電量が著しく低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0169】

疎水化処理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

10

20

30

40

50

## 【0170】

その中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉末を疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

## 【0171】

無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行い表面の活性水素基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。シリル化剤の使用量としては、無機微粉末100質量部に対し5~50質量部が好ましい。5質量部未満では無機微粒子表面の活性水素基を消失させるのに十分でなく、50質量部を超えると余分なシリル化剤どうしの反応で生成するシロキサン化合物が糊の役割となって無機微粒子どうしの凝集が起こり、画像欠陥を生じ易くなる。

## 【0172】

上記シリコンオイルは、25における粘度が10~200,000 $\text{mm}^2/\text{s}$ のものが、さらには3,000~80,000 $\text{mm}^2/\text{s}$ のものが好ましい。10 $\text{mm}^2/\text{s}$ 未満では、無機微粉末に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000 $\text{mm}^2/\text{s}$ を超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

## 【0173】

シリコンオイルの処理方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粉末を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

## 【0174】

シリコンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1~23質量部、好ましくは5~20質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとやはり無機微粒子の凝集が起こりやすい。

## 【0175】

本発明のトナーは、上記の無機微粉末に加えて、トナーの体積平均粒径よりも小さい導電性微粉末を添加して用いることにより、より優れた画像特性及び耐久性を示す。

## 【0176】

その添加効果の理由としては、トナーの摩擦帯電量分布のシャープ化という機能に由来するものと考えられる。本発明のトナーは鉄及び鉄化合物の遊離量が制御されているが、使用される画像形成システムによっては、低湿下における電荷移動をより向上させる必要が生じる可能性もある。その際、本発明のトナーに導電性微粉末を添加すると、帯電量の高いトナーから低いトナーへの電荷移動というエントロピー的に好ましい均一化反応が起こりやすくなり、摩擦帯電性が一層均一になる。

## 【0177】

導電性微粉末のトナー全体に対する含有量は、トナー100質量部当たり0.05~10質量部であることが好ましい。導電性微粉末のトナー全体に対する含有量が0.05質量部よりも少ないと、低湿下における均一化反応速度が十分でない。一方、10質量部を超えると、高湿下において十分な帯電量を維持することが困難になり、カブリや転写性が低下し、耐久性が悪化しやすい。好ましくは0.05~5質量部がよい。

## 【0178】

また、導電性微粉末の好ましい体積抵抗値は、 $10^9 \cdot \text{cm}$ 以下である。導電性微粉末の体積抵抗値が $10^9 \cdot \text{cm}$ よりも大きいと、やはり均一化反応速度が十分ではない。さらには $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下とすれば、低湿下においても帯電量の分布が非常にシャープ化される。一方、導電性微粉末の抵抗が低すぎる場合、高湿下での摩擦帯電量が低下気味

10

20

30

40

50

となる懸念があるため、好ましくは  $10^{-1}$  ・ cm 以上が良い。

【0179】

導電性微粉末の体積平均粒子径は  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  であることが好ましい。平均粒子径が  $0.05 \mu\text{m}$  未満では、均一化反応速度の促進効果が低い。これは、トナー粒子どうしの接触部に導電性微粉末が存在する確立が減るため高帯電量のトナーから低帯電量のトナーへの電荷移動がそれほど促進されないためではないかと推測している。より好ましくは、粒度分布における  $0.5 \mu\text{m}$  未満の粒子数が 70 体積% 以下が良い。

【0180】

また、導電性微粉末の平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  よりも大きいと、トナー粒子とのファンデルワールス力が低下し、トナー粒子から遊離してトナー担持体に付着しやすく、トナーの摩擦帯電を阻害する。より好ましくは、粒度分布における  $5 \mu\text{m}$  超の粒子数が 7 個数% 以下が良い。

10

【0181】

これらの観点から、導電性微粉末の体積平均粒子径は好ましくは  $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$  が良く、トナー担持体への付着を抑制するために非磁性の材料であることが好ましい。

【0182】

また、導電性微粉末は、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末であれば、導電性微粉末が転写材上に転写される場合もカブリとして目立たないため好ましい。潜像形成工程における露光光の妨げとならない意味でも導電性微粉末は透明、白色或いは淡色の導電性微粉末であることがよく、より好ましくは、導電性微粉末の露光光に対する透過率が 30% 以上であることが良い。

20

【0183】

本発明においては、粒子の光透過性については以下の手順で測定した。片面に接着層を有する透明のフィルムの導電性微粉末を一層分固定した状態で透過率を測定する。光はシートの鉛直方向から照射しフィルム背面に透過した光を集光し光量を測定した。フィルムのみと粒子を付着したときの光量から正味の光量として粒子の透過率を算出した。実際には X-Rite 社製 310 T 透過型濃度計を用いて測定した。

【0184】

本発明における導電性微粉末としては、例えばカーボンブラック、グラファイトなどの炭素微粉末；銅、金、銀、アルミニウム、ニッケルなどの金属微粉末；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化タングステンなどの金属酸化物；硫化モリブデン、硫化カドミウム、チタン酸カリなどの金属化合物、あるいはこれらの複合酸化物などが必要に応じて粒度及び粒度分布を調整することで使用できる。これらの中でも酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン等の無機酸化物微粒子が特に好ましい。

30

【0185】

また、導電性無機酸化物の抵抗値を制御する等の目的で、アンチモン、アルミニウムなどの元素をドーブした金属酸化物、導電性材料を表面に有する微粒子なども使用できる。例えば酸化スズ・アンチモンで表面処理された酸化チタン微粒子、アンチモンでドーブされた酸化第二スズ微粒子、あるいは酸化第二スズ微粒子などである。

40

【0186】

市販の酸化スズ・アンチモン処理された導電性酸化チタン微粒子としては、例えば EC-300 (チタン工業株式会社)、ET-300、HJ-1、HI-2 (以上、石原産業株式会社)、W-P (三菱マテリアル株式会社) などが挙げられる。

【0187】

市販のアンチモンドープの導電性酸化スズとしては、例えば T-1 (三菱マテリアル株式会社) や SN-100P (石原産業株式会社) などが、また市販の酸化第二スズとしては、SH-S (日本化学産業株式会社) などが挙げられる。

【0188】

上記導電性微粉末の体積平均粒径及び粒度分布の測定法を例示する。コールター社製、L

50

S-230型レーザー回折式粒度分布測定装置にリキッドモジュールを取り付けて0.04~2000 $\mu\text{m}$ の粒径を測定範囲とし、得られる体積基準の粒度分布より導電性微粉末の体積平均粒径を算出する。測定手順としては、純水10ccに微量の界面活性剤を添加し、これに導電性微粉末の試料10mgを加え、超音波分散機(超音波ホモジナイザー)にて10分間分散した後、測定時間90秒、測定回数1回で測定する。

【0189】

トナーからの測定においては、純水100gに対して、微量の界面活性剤を添加してトナーを2~10gを加え、超音波分散機(超音波ホモジナイザー)にて10分間分散した後、遠心分離機等により、トナー粒子と上記導電性微粉末を分離する。磁性トナーの場合は磁石を利用することもできる。分離した分散液を測定時間90秒、測定回数1回で測定する。

10

【0190】

本発明において、導電性微粉末の粒度及び粒度分布の調整方法としては、導電性微粉末の一次粒子が製造時において所望の粒度及び粒度分布が得られるように製造法・製造条件を設定する方法以外にも、一次粒子の小さな粒子を凝集させる方法、一次粒子の大きな粒子を粉砕する方法或いは分級による方法等が可能である。更には、所望の粒度及び粒度分布の基材粒子の表面の一部もしくは全部に導電性粒子を付着或いは固定化する方法、所望の粒度及び粒度分布の粒子に導電性成分が分散された形態を有する導電性微粒子を用いる方法等も可能であり、これらの方法を組み合わせて導電性微粉末の粒度及び粒度分布を調整することも可能である。

20

【0191】

導電性微粉末の粒子が凝集体として構成されている場合の粒径は、その凝集体としての平均粒径として定義される。導電性微粉末は、一次粒子の状態が存在するばかりでなく二次粒子の凝集した状態で存在することも問題はない。

【0192】

本発明において、導電性微粉末の抵抗測定は、錠剤法により測定し正規化して求めた。即ち、底面積2.26 $\text{cm}^2$ の円筒内に約0.5gの粉体試料を入れ、上下電極に147N(15kg)の加圧を行うと同時に100Vの電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化して比抵抗を算出した。

【0193】

本発明の磁性トナーには、クリーニング性向上等の目的で、一次粒径30nmを超える(好ましくは比表面積が50 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満)、より好ましくは一次粒径50nm以上(好ましくは比表面積が30 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満)の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

30

【0194】

本発明に用いられる現像剤には、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末;あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤;あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤;ケーキング防止剤;また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化处理して用いることも可能である。

40

【0195】

本発明の磁性トナーに用いられる酸化鉄(磁性粉体)は、例えばマグネタイトの場合、下記方法で製造される。

【0196】

第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、鉄元素に対して0.05~5.0質量%のリン元素となるよう水溶性リン化合物(例えばヘキサメタリン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸塩、亜リン酸塩等のリン酸塩)水溶液、場合によって鉄元素に対して0~5.0質量%の珪

50

素元素となるよう水溶性珪素化合物（例えば水ガラス、珪酸ソーダ、珪酸カリウム）水溶液を加え、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pH7～10）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、磁性粒子を生成する。

【0197】

酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌し、カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解砕することで表面処理磁性粉体が得られる。あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄粒子を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。

10

【0198】

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、鋼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、更に塩化鉄等が可能である。

【0199】

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0.5～2mol/l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くなる傾向を有する。また、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。

【0200】

このようにして製造された表面処理磁性粉末を用いることにより、本発明の優れた磁性トナーが得られ高画質及び高安定性が可能となる。

20

【0201】

以下、本発明の磁性トナーが適用可能な画像形成方法について述べる。

【0202】

本発明の磁性トナーは、画像形成方法として感光体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に有効である。例えば、セレン、アモルファスシリコンなどの無機感光体の上に樹脂を主体とした保護膜を設ける場合、又は、機能分離型有機像担持体の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂からなる表面層をもつ場合、さらにその上に上記のような保護層を設ける場合等がある。

【0203】

このような表面層に離型性を付与する手段としては、膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、などが挙げられる。1の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基等を導入することにより達成する。2としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。3としては、フッ素原子を含む化合物、すなわちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等が挙げられる。

30

【0204】

これらの手段によって感光体表面の水に対する接触角を85度以上とすることができ、トナーの転写性及び感光体の耐久性を一層向上させることができる。好ましくは90度以上がよい。この中でも特にポリ4フッ化エチレンが好適である。本発明においては、3の含フッ素樹脂などの離型性粉体の最表面層への分散が好適である。

40

【0205】

これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。添加量は、表面層総質量に対して1～60質量部、さらには2～50質量部が好ましい。1質量部より少ないとトナーの転写性及び感光体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量部を超えると膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下したりするため、好ま

50

しくない。

【0206】

本発明に用いられる感光体の好ましい様態のひとつを以下に説明する。

【0207】

導電性基体としては、アルミニウム・ステンレス等の金属、アルミニウム合金・酸化インジウム・酸化錫合金等による被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含侵させた紙・プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチック等の円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0208】

これら導電性基体上には、感光層の接着性向上・塗工性改良・基体の保護・基体上に欠陥の被覆・基体からの電荷注入性改良・感光層の電氣的破壊に対する保護等を目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール・ポリ-N-ビニルイミダゾール・ポリエチレンオキシド・エチルセルロース・メチルセルロース・ニトロセルロース・エチレン-アクリル酸コポリマー・ポリビニルブチラール・フェノール樹脂・カゼイン・ポリアミド・共重合ナイロン・ニカワ・ゼラチン・ポリウレタン・酸化アルミニウム等の材料によって形成される。その膜厚は通常0.1~10 $\mu$ m、好ましくは0.1~3 $\mu$ m程度である。

【0209】

電荷発生層は、アゾ系顔料・フタロシアニン系顔料・インジゴ系顔料・ペリレン系顔料・多環キノン系顔料・スクワリリウム色素・ピリリウム塩類・チオピリリウム塩類・トリフェニルメタン系色素や、セレン・非晶質シリコン等の無機物質などの電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工あるいは蒸着等により形成される。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂・ポリエステル樹脂・ポリビニルブチラール樹脂・ポリスチレン樹脂・アクリル樹脂・メタクリル樹脂・フェノール樹脂・シリコーン樹脂・エポキシ樹脂・酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80質量%以下、好ましくは0~40質量%に選ぶ。また、電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下、特には0.05~2 $\mu$ mが好ましい。

【0210】

電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は、電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5~40 $\mu$ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン・アントラセン・ピレン・フェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物、インドール・カルバゾール・オキサジアゾール・ピラゾリンなどの含窒素環式化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、セレン・セレン-テルル・非晶質シリコン・硫化カドニウム等が挙げられる。

【0211】

また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂・ポリエステル樹脂・ポリメタクリル酸エステル・ポリスチレン樹脂・アクリル樹脂・ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール・ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【0212】

また、表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル・ポリカーボネート・アクリル樹脂・エポキシ樹脂・フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤等が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0213】

また、保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属・金属酸化物等が挙げられ、好ましくは、酸化亜鉛・酸化チタン・酸化スズ・酸化アンチモン・酸化インジウム・酸化ビスマス・酸化スズ被膜酸化チタン・スズ被膜酸化インジウム・アンチモン被膜酸化スズ・酸化ジルコニウム等の超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分

10

20

30

40

50

散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における保護層に分散される導電性・絶縁性粒子の粒径としては0.5 μm以下であることが好ましい。また、保護層中での含有量は、保護層総質量に対して2～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1～10 μmが好ましく、1～7 μmがより好ましい。

#### 【0214】

表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透（ディッピング）コーティングすることによって行うことができる。

#### 【0215】

本発明の磁性トナーは、接触転写工程を有する画像形成方法においても好ましく適用される。ここで、好ましい接触転写工程について説明する。像担持体からトナー画像の転写を受ける記録媒体は転写ドラム等の中間転写体であってもよい。記録媒体を中間転写体とする場合、中間転写体から紙などの転写材に再度転写することでトナー画像が得られる。

10

#### 【0216】

接触転写工程とは、感光体と転写材を介して転写手段を当接しながら現像画像を転写材に静電転写するものであるが、転写手段の当接圧力としては線圧2.9 N/m (3 g/cm)以上であることが好ましく、より好ましくは19.6 N/m (20 g/cm)以上である。当接圧力としての線圧が2.9 N/m (3 g/cm)未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起りやすくなるため好ましくない。

#### 【0217】

また、接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。図3に転写ローラーの構成の一例を示す。感光ドラム100に当接する転写ローラー34は少なくとも芯金34aと導電性弾性層34bからなり、導電性弾性層はカーボン等の導電材を分散させたウレタンやEPDM等の、体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10}$  Ω・cm程度の弾性体で作られており、転写バイアス電源35により転写バイアスが印加されている。

20

#### 【0218】

このような接触転写方法を感光体の表面が有機化合物である様な画像形成装置に用いることも好ましい。即ち、有機化合物が感光体の表面層を形成している場合には、無機材料を用いた他の感光体よりもトナー粒子に含まれる結着樹脂との接着性が強く、転写性がより低下する傾向にあるためである。

30

#### 【0219】

このような感光体の表面物質としては、たとえばシリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることはなく他のモノマーあるいは前述の結着樹脂間での共重合体およびブレンド体等も使用することができる。

#### 【0220】

また、本発明のトナーと接触転写方法との組み合わせは、直径が50 mm以下の小径の感光体を有する画像形成装置に対し特に有効に用いられる。即ち、小径感光体の場合には、同一の線圧に対する曲率が大きく、当接部における圧力の集中が起りやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、転写部での曲率半径が25 mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

40

#### 【0221】

また本発明のトナーは、カブリの無い高画質を得るためにトナー担持体上にトナー担持体-感光体の最近接距離(S-D間)よりも小さい層厚で塗布し、交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることも好ましい。すなわち、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材によってトナー担持体上のトナー層厚よりも感光体とトナー担持体の最近接間隙が広くなるように設定して用いる。

#### 【0222】

50

ここでトナー担持体としては、アルミニウム、ステンレススチールの如き金属又は合金で形成された導電性円筒（現像ローラー）が好ましく使用される。十分な機械的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良く、導電性のゴムローラーを用いても良い。また、上記のような円筒状に限られず、回転駆動する無端ベルトの形態をしても良い。

【0223】

本発明のトナーは、トナー担持体上に  $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  の層を形成することが好ましい。トナー担持体上のトナー量が  $5 \text{ g/m}^2$  よりも小さいと、十分な画像濃度が得られにくく、トナーの帯電が過剰になることによるトナー層のムラを生じる。トナー担持体上のトナー量が  $30 \text{ g/m}^2$  よりも多くなると、トナー飛散を生じ易くなる。

10

【0224】

こういったトナー担持体の表面粗さは、JIS 中心線平均粗さ (Ra) で  $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

【0225】

Ra が  $0.2 \mu\text{m}$  未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不十分となる。Ra が  $3.5 \mu\text{m}$  を超えると、トナー担持体上のトナーコート層にムラが生じ、画像上で濃度ムラとなる。さらに好ましくは、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

【0226】

このトナー担持体の表面粗度 Ra は、JIS 表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダ SE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ a として  $2.5 \text{ mm}$  の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を  $y = f(x)$  で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) で表したものを言う。

20

【0227】

【外5】

$$Ra = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

【0228】

さらに、本発明の磁性トナーは高い帯電能力を有するために、現像に際してはトナーの総帯電量をコントロールすることが望ましく、そのためトナー担持体の表面は導電性微粒子及び/又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

30

【0229】

トナー担持体の被覆層において、樹脂材料に含まれる導電性微粒子は、 $11.7 \text{ MPa}$  ( $120 \text{ kg/cm}^2$ ) で加圧した後の抵抗値が  $0.5 \cdot \text{cm}$  以下であるものが好ましい。

【0230】

導電性微粒子としては、カーボン微粒子、カーボン微粒子と結晶性グラファイトとの混合物、または結晶性グラファイトが好ましい。導電性微粒子は、粒径  $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$  を有するものが好ましい。

40

【0231】

樹脂材料は、例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂の如き熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂の如き熱硬化性樹脂あるいは光硬化性樹脂を使用することができる。

【0232】

中でもシリコン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、あるいはポリエーテルス

50

ルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂のような機械的性質に優れたものがより好ましい。特に、フェノール樹脂が好ましい。

【0233】

導電性微粒子は、樹脂成分10質量部当り、3～20質量部使用するのが好ましい。

【0234】

カーボン微粒子とグラファイト粒子を組み合わせる場合は、グラファイト10質量部当り、カーボン微粒子1～50質量部を使用するのが好ましい。

【0235】

導電性微粉末が分散されているスリーブの樹脂コート層の体積抵抗率は $10^{-6} \sim 10^6$   $\cdot$  cmが好ましい。 10

【0236】

また本発明のトナーを用いる際、トナー担持体上のトナーを規制する部材がトナーを介してトナー担持体に当接されていることによって規制されることが、トナーを温湿度環境の影響を受けにくく、トナー飛散の起こりにくい均一な帯電を得る観点から特に好ましい。

【0237】

また、トナーを担持するトナー担持体表面は、像担持体である感光体表面の移動方向と同方向に移動していてもよいし、逆方向に移動していてもよい。その移動方向が同方向である場合は感光体の移動速度に対して、比で100%以上であることが望ましい。100%未満であると、画像品質が悪い。移動速度比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。具体的には、トナー担持体表面の移動速度が感光体表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であることが好ましい。 20

【0238】

また、トナー担持体は感光体に対して100～1000  $\mu$ mの離間距離を有して対向して設置されることが好ましく良い。トナー担持体の感光体に対する離間距離が100  $\mu$ mよりも小さいと、離間距離の振れに対するトナーの現像特性の変化が大きくなるため、安定した画像性を満足する画像形成装置を量産することが困難となる。トナー担持体の感光体に対する離間距離が1000  $\mu$ mよりも大きいと、感光体上の潜像に対するトナーの追従性が低下するために、解像性の低下、画像濃度の低下等の画質低下を招く。好ましくは120～500  $\mu$ mが良い。 30

【0239】

本発明のトナーを用いる際、トナー担持体に対して交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることが好ましく、印加現像バイアスは直流電圧に交番電圧（交流電圧）を重畳してもよい。

【0240】

交番電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等、適宜使用可能である。また、直流電源を周期的にオン/オフすることによって形成されたパルス波であっても良い。このように交番電圧の波形としては、周期的にその電圧値が変化するようなバイアスが使用できる。 40

【0241】

トナーを担持するトナー担持体と像担持体との間に、少なくともピークトゥーピークの電界強度で $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  V/m、周波数100～5000 Hzの交番電界を現像バイアスとして印加することが好ましく良い。

【0242】

本発明のトナーを適用するのに好ましい形態である接触帯電方法では、帯電部材が感光体に当接されており、オゾンが発生しないことで環境保全上好ましい形態となっている。

【0243】

一つの形態として帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラー 50

の当接圧が  $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$  ( $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ ) で、直流電圧あるいは直流電圧に交流電圧を重畳したものが用いられる。直流電圧に交流電圧を重畳したものをを用いる場合は、交流電圧 =  $0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 =  $50 \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 =  $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$  が好ましい。

#### 【0244】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段も、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

#### 【0245】

接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PVdC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂などが適用可能である。

#### 【0246】

次に、本発明のトナーを適用するのに好ましい画像形成方法を図に沿って具体的に説明する。図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー116、レジスタローラー124等が設けられている。そして感光体100は一次帯電ローラー117によって  $-700 \text{ V}$  に帯電される（印加電圧は交流電圧  $-2.0 \text{ kVpp}$ 、直流電圧  $-700 \text{ Vdc}$ ）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光体100に照射することによって露光される。感光体100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像され、転写材Pを介して感光体に当接された転写ローラー114により転写材P上へ転写される。トナー画像をのせた転写材Pは搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ、転写材P上に画像が定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。現像器140は感光体100に近接してアルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下、現像スリーブと称す）が配設され、感光体100と現像スリーブ102との間隙は、図示されないスリーブ/感光体間隙保持部材等により約  $300 \mu\text{m}$  に維持されている。図4において、現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、S1は現像、N1はトナーコート量規制、S2はトナーの取り込み/搬送、N2はトナーの吹き出し防止に影響している。現像スリーブ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光体100と現像スリーブ102との間に直流及び交流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光体100上に飛翔し可視像となる。

#### 【0247】

本発明における各種物性データの測定方法を以下に既述する。

(1) トナー表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)の測定方法

本発明に於けるトナー表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)は、ESCA(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行い算出した。

本発明では、ESCAの装置及び測定条件は、下記の通りである。

使用装置：PHI社(Physical Electronics Industries, Inc.)製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件：X線源 MgK (400W) 分光領域  $800 \mu\text{m}$

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度(原子%)を算出した。各元素の測定ピークトップ範囲は以下の通りである

。

C : 2 8 3 ~ 2 9 3 e V

F e : 7 0 6 ~ 7 3 0 e V

S : 1 6 6 ~ 1 7 2 e V

N : 3 9 6 ~ 4 0 3 e V

測定試料としては、トナーを用いるが、トナーに外添剤が添加されている場合には、イソプロパノールの如きトナーを溶解しない溶媒を用いて、トナーを洗浄し、外添剤を取り除いた後に測定を行う。

( 2 ) トナーの断面観察に於ける磁性粒子の分散性 ( D / C ) の測定方法

本発明の磁性トナーの投影面積円相当径を C とし、透過型電子顕微鏡 ( T E M ) を用いた該磁性トナーの断面観察に於ける磁性粒子表面とトナー粒子表面との距離の最小値を D とした時の、 D / C の測定は TEM を用いて行なった。

T E M による具体的な観察方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後に温度 4 0 の雰囲気中で 2 日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、或いは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロトームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下の通りである。

T E M にて D / C を決定する為の粒子は、顕微鏡写真での断面積から円相当径を求め、その値が個数平均粒径 ( D1 ) の  $\pm 1 0 \%$  の幅に含まれるものを該当粒子とし、その該当粒子について、磁性粒子表面と該磁性トナー粒子表面との距離の最小値 ( D ) を計測し、 D / C を計算する。こうして計算された D / C 値が 0 . 0 2 以下の粒子の割合を、下記式により求めるものと定義する。この時の顕微鏡写真は精度の高い測定を行う為に、1 万 ~ 2 万倍の倍率が好適である。本発明では、透過型電子顕微鏡 ( 日立製 H - 6 0 0 型 ) を装置として用い、加速電圧 1 0 0 k V で観察し、拡大倍率が 1 万倍の顕微鏡写真を用いて観察・測定した。

該磁性トナーの個数平均粒径 ( D1 ) は、コールターカウンターにて決定するのが良い。

( 3 ) トナー粒子の鉄及び鉄化合物の遊離率の測定

鉄及び鉄化合物の遊離率について説明する。鉄及び鉄化合物の遊離率とはパーティキュラナライザー ( P T 1 0 0 0 : 横河電機 ( 株 ) 製 ) により測定されたものであり、遊離率が 0 . 0 5 ~ 3 . 0 0 % であることが本発明の必須構成要素であり、好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 . 0 0 % 、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 5 0 % 、特に 0 . 0 5 ~ 0 . 8 % が好ましい。

【 0 2 4 8 】

パーティキュラナライザーは J a p a n H a r d c o p y 9 7 論文集の 6 5 ~ 6 8 ページに記載の原理で測定を行う。具体的には、該装置はトナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ導入し、微粒子の発光スペクトルから発光物の元素、粒子数、粒子の粒径を知ることができる。

【 0 2 4 9 】

この中で、遊離率とは、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、鉄原子の発光の同時性から次式により求めたものと定義する。

【 0 2 5 0 】

鉄及び鉄化合物の遊離率 = 鉄原子のみの発光回数 /

( 炭素原子と同時に発光した鉄原子の発光回数 + 鉄原子のみの発光回数 )

ここで、炭素原子と鉄原子の同時発光とは、炭素原子の発光から 2 . 6 m s e c 以内に発光した鉄原子の発光を同時発光とし、それ以降の鉄原子の発光は鉄原子のみの発光とする。本発明ではマグネタイトを主体とする磁性粉体を多く含有しているため、炭素原子と鉄原子が同時発光するという事は、トナー中に磁性粉体が分散していることを意味し、鉄原子のみの発光は、磁性粉体がトナーから遊離していることを意味すると言い換えることも可能である。

【 0 2 5 1 】

具体的な測定方法としては、チャンネル1で炭素原子（測定波長247.860nm）、チャンネル4で鉄原子（測定波長259.94nm）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数が1000個未満となるようにサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数で10000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。このデータを元に、上記計算式を用い、鉄及び鉄化合物の遊離率を算出する。

（4）スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドを含む共重合体の分子量測定方法含硫黄重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定されるポリスチレン換算値として求めた。具体的には、以下の方法に従った。検出器としてRIを用いた。

< 試料調製 > 試料約10mgを5mlのテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、25、16時間放置後、孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過し、試料とした。

< 測定条件 >

温度：35

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/min

濃度：0.2重量%

試料注入量：100μl

カラム：昭和電工（株）製、ショウデックス GPC KF806M（30cm×2本）

検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製TSKスタンダードポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500を用いて検量線を作成した。

【0252】

装置は、高速GPC HPLC8120 GPC（東ソー社製）を使用した。

【0253】

【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0254】

（極性重合体の製造例1）

還流管，攪拌機，温度計，窒素導入管，滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン72部、アクリル酸2-エチルヘキシル18部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

【0255】

重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を目開き100μmのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎した。得られた極性重合体はTg約54であった。得られた極性重合体を極性重合体1とする。

【0256】

（極性重合体の製造例2～4）

極性重合体の製造例1において、使用するモノマーを表1に示す内容に変更する以外は同様の手法により、極性重合体2～4を製造した。

【0257】

（極性重合体の比較製造例1）

極性重合体の製造例1において、使用するモノマーを表1に示す内容に変更する以外は同様の手法により、極性重合体5を製造した。

## 【 0 2 5 8 】

## 【 表 1 】

表 1

極性重合体の製造例	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマーの使用量 (部)	スチレンモノマーの使用量 (部)	その他のモノマーの使用量 (部)	極性重合体の T <sub>g</sub> (°C)
極性重合体 1	10	72	アクリル酸 2-エチルヘキシル 18	54
極性重合体 2	1	80	アクリル酸 2-エチルヘキシル 19	42
極性重合体 3	10	0	メチルメタクリレート 90	118
極性重合体 4	10	30	アクリル酸 2-エチルヘキシル 18 メチルメタクリレート 90	55
極性重合体 5 (比較製造例)	0	85	アクリル酸 2-エチルヘキシル 15	52

10

## 【 0 2 5 9 】

(表面処理磁性粉体の製造例 1)

硫酸第一鉄水溶液中に、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。

20

## 【 0 2 6 0 】

水溶液の pH を 9 前後に維持しながら、空気を吹き込み、80 ~ 90 で酸化反応を行い、磁性粒子のスラリー液を得た。洗浄・濾過した後この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液の pH を約 6 に調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤 ( n - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> ) を磁性酸化鉄 100 部に対し 2 . 0 部 (磁性粒子の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した) 添加し、カップリング処理を行った。生成した疎水性磁性粒子を常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、表面処理磁性粉体 1 を得た。得られた磁性粉体の物性を、以下の製造例で得られた磁性粉体のものと併せて表 2 に示す。

30

## 【 0 2 6 1 】

(磁性粉体の製造例 1)

表面処理磁性粉体の製造例 1 と同様に酸化反応を進め、酸化反応後に生成した磁性酸粒子を洗浄・濾過後乾燥し、凝集している粒子を解砕処理して磁性粉体 1 を得た。

## 【 0 2 6 2 】

(表面処理磁性粉体の製造例 2)

上記磁性粉体の製造例 1 で得られた磁性粉体 1 を、別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液の pH を約 6 に調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤 ( n - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> ) を 100 部の磁性粉体 1 に対し 2 . 0 部添加し、カップリング処理を行った。得られた磁性粒子スラリーを常法により洗浄・濾過・乾燥し、次いで凝集している粒子を解砕処理して、表面処理磁性粉体 2 を得た。

40

## 【 0 2 6 3 】

(表面処理磁性粉体の製造例 3)

磁性粉体の製造例 1 で得られた磁性粉体 1 を、100 部の磁性粉体 1 に対し 2 . 0 部のシランカップリング剤 ( n - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> ) で気相中にて表面処理することにより、表面処理磁性粉体 3 を得た。

## 【 0 2 6 4 】

(表面処理磁性粉体の製造例 4)

表面処理磁性体の製造例 1 において、磁性酸化鉄粒子の合成時の硫酸第一鉄水溶液量を減

50

らし、空気の吹き込み量を増加させて、表面処理磁性粉体 4 を得た。

【 0 2 6 5 】

( 表面処理磁性粉体の製造例 5 )

表面処理磁性粉体の製造例 1 において、磁性酸化鉄粒子の合成時の硫酸第一鉄水溶液量を増やし、空気の吹き込み量を減少させる以外は同様にして表面処理磁性粉体 5 を得た。

【 0 2 6 6 】

( 表面処理磁性粉体の製造例 6 )

表面処理磁性粉体の製造例 1 において、磁性酸化鉄粒子の合成時の空気の吹き込み量を増やして表面処理磁性粉体 6 を得た。

【 0 2 6 7 】

( 表面処理磁性粉体の製造例 7 )

表面処理磁性粉体の製造例 1 において、シランカップリング剤 (  $n - C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$  ) をシランカップリング剤 (  $n - C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$  ) に変える以外は同様にして表面処理磁性粉体 7 を得た。

【 0 2 6 8 】

( 表面処理磁性粉体の製造例 8 )

表面処理磁性粉体の製造例 1 において、シランカップリング剤 (  $n - C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$  ) の使用量を 0 . 1 部に変える以外は同様にして表面処理磁性粉体 8 を得た。

【 0 2 6 9 】

【 表 2 】

表 2

磁性体	体積平均粒径 ( $\mu m$ )	0.03 $\mu m$ 以上 0.1 $\mu m$ 未満 の粒子の個数%	0.3 $\mu m$ を超える 粒子の個数%
表面処理磁性粉体 1	0.19	20	2
表面処理磁性粉体 2	0.21	13	4
表面処理磁性粉体 3	0.24	9	9
表面処理磁性粉体 4	0.31	9	13
表面処理磁性粉体 5	0.14	41	1
表面処理磁性粉体 6	0.25	6	8
表面処理磁性粉体 7	0.18	21	2
表面処理磁性粉体 8	0.22	16	5

【 0 2 7 0 】

( 導電性微粉末 1 )

体積平均粒径 3 . 7  $\mu m$ 、粒度分布における 0 . 5  $\mu m$  未満が 6 . 6 体積%、5  $\mu m$  超が 8 個数%の微粒子酸化亜鉛 ( 抵抗 8 0  $\cdot cm$ 、一次粒子径 0 . 1 ~ 0 . 3  $\mu m$  の酸化亜鉛一次粒子を圧力により造粒して得られたもの、白色 ) を導電性微粉末 1 とする。

【 0 2 7 1 】

この導電性微粉末 1 は、走査型電子顕微鏡にて 3 0 0 0 倍及び 3 万倍で観察したところ、0 . 1 ~ 0 . 3  $\mu m$  の酸化亜鉛一次粒子と 1 ~ 1 0  $\mu m$  の凝集体からなっていた。

【 0 2 7 2 】

実施例 1 の画像形成装置で画像露光に用いられるレーザービームスキャナーの露光光波長 7 4 0 nm にあわせて、波長 7 4 0 nm の光源を用いて、この波長域における透過率を X - R i t e 社製 3 1 0 T 透過型濃度計を用い測定したところ、この導電性微粉末 1 の透過率はおよそ 3 5 % であった。

【 0 2 7 3 】

( 導電性微粉末 2 )

導電性微粉末 1 を風力分級して得られた、体積平均粒径 2 . 4  $\mu m$ 、粒度分布における 0 . 5  $\mu m$  未満が 4 . 1 体積%、5  $\mu m$  超が 1 個数%の微粒子酸化亜鉛 ( 抵抗 1 5 0 0  $\cdot$

c m、透過率 35%) を導電性微粉末 2 とする。

【0274】

この導電性微粉末 2 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、0.1 ~ 0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子と 1 ~ 5 μm の凝集体からなっていたが、導電性微粉末 1 と比較すると、一次粒子は減少していた。

【0275】

(導電性微粉末 3)

導電性微粉末 1 を風力分級して得られた、体積平均粒径 1.5 μm、粒度分布における 0.5 μm 未満が 35 体積%、5 μm 超が 0 個数% の微粒子酸化亜鉛 (抵抗 1500 · c m、透過率 35%) を導電性微粉末 3 とする。

10

【0276】

この導電性微粉末 3 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、0.1 ~ 0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子と 1 ~ 4 μm の凝集体からなっていたが、導電性微粉末 2 と比較すると、一次粒子は増加していた。

【0277】

(導電性微粉末 4)

体積平均粒径 0.3 μm、粒度分布における 0.5 μm 未満が 80 体積%、5 μm 超が 0 個数% の微粒子酸化亜鉛 (抵抗 100 · c m、一次粒子径 0.1 ~ 0.3 μm、白色、透過率 35%、純度 99% 以上) を導電性微粉末 4 とする。

20

【0278】

この導電性微粉末 4 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、凝集体の少ない 0.1 ~ 0.3 μm の酸化亜鉛一次粒子からなっていた。

【0279】

(導電性微粉末 5)

酸化スズ・アンチモンで表面処理された体積平均粒径 2.8 μm のホウ酸アルミニウムを風力分級によって粗粒子を除いた後に、水系に分散して濾過を繰り返し行うことで微粒子を除き、体積平均粒径 3.2 μm、粒度分布における 0.5 μm 未満が 0.4 体積%、5 μm 超が 1 個数% の灰白色の導電性粒子を得た。これを導電性微粉末 5 とする。

【0280】

導電性微粉末 1 ~ 5 の代表的物性値を下記表 3 に示す。

30

【0281】

【表 3】

表 3

	材質	粒度分布			抵抗 (Ω·cm)	透過度 (%)
		体積平均径 (μm)	0.5 μm ↓ (体積%)	5 μm ↑ (個数%)		
1	酸化亜鉛	3.7	6.6	8	80	35
2	酸化亜鉛	2.4	4.1	1	440	35
3	酸化亜鉛	1.5	35	0	1500	35
4	酸化亜鉛	0.3	80	0	100	35
5	導電性処理 ホウ酸アルミ	3.2	0.4	1	40	—

40

【0282】

黒色粉体の製造例 1

イオン交換水 709 部に 0.1 mol / リットル - Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液 451 部を投入し 60 に加温した後、1.0 mol / リットル - CaCl<sub>2</sub> 水溶液 67.7 部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

スチレン

80 部

n - ブチルアクリレート

20 部

50

ビスフェノール A の P . O . 及び E . O . 付加物とフマル酸の縮合反応より得られる不飽和ポリエステル樹脂 0 . 5 部

極性重合体 1 2 部

負荷電性制御剤（モノアゾ染料系の F e 化合物） 1 部

表面処理磁性粉体 1 9 0 部

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合した。

【 0 2 8 3 】

この単量体組成物を 6 0 に加温し、そこにベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス（D S C における吸熱ピークの極大値 7 2 ） 6 部を添加混合し、これに、重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス（ 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル）[  $t_{1/2} = 1 4 0$  分 , 6 0 条件下 ] 7 部及びジメチル - 2 , 2 ' - アゾブisisイソブチレート [  $t_{1/2} = 2 7 0$  分 , 6 0 条件下 ;  $t_{1/2} = 8 0$  分 , 8 0 条件下 ] 2 部を溶解した。

10

【 0 2 8 4 】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、6 0 , N<sub>2</sub>雰囲気下において T K 式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて 1 0 , 0 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、6 0 で 7 時間反応させた。その後液温を 8 0 とし更に 3 時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均粒径 6 . 7 μ m の黒色粉体 1 を得た。

【 0 2 8 5 】

得られた黒色粉体 1 の物性を、以下の黒色粉体の製造例にて得られた黒色粉体の物性と併せ、表 4 に示す。

20

【 0 2 8 6 】

黒色粉体の製造例 2 ~ 4

黒色粉体の製造例 1 において、極性重合体 1 に代えて極性重合体 2 ~ 4 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 2 ~ 4 を得た。

【 0 2 8 7 】

黒色粉体の比較製造例 1

黒色粉体の製造例 1 において、極性重合体 1 に代えて極性重合体 5 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 5 を得た。

【 0 2 8 8 】

黒色粉体の比較製造例 2

黒色粉体の製造例 1 において、極性重合体 1 を使用しない以外は同様の手法により、黒色粉体 6 を得た。

30

【 0 2 8 9 】

黒色粉体の製造例 5

黒色粉体の製造例 1 において、極性重合体 1 を 1 6 部用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 7 を得た。

【 0 2 9 0 】

黒色粉体の製造例 6 ~ 1 0

黒色粉体の製造例 1 において、表面処理磁性粉体 1 に代えて表面処理磁性粉体 2 ~ 6 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 8 ~ 1 2 を得た。

40

【 0 2 9 1 】

黒色粉体の比較製造例 3

黒色粉体の製造例 1 において、表面処理磁性粉体 1 に代えて磁性粉体 1 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 1 3 を得た。

【 0 2 9 2 】

黒色粉体の比較製造例 4

黒色粉体の製造例 1 において、N a<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> 水溶液の投入量及び C a C l<sub>2</sub> 水溶液の添加量を増量して水系媒体中のリン酸カルシウム塩量を変更し、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いることにより、重量平均粒径が 2 . 9 μ m の黒色粉体 1 4 を得た。

50

## 【0293】

黒色粉体の比較製造例5

黒色粉体の製造例1において、表面処理磁性粉体1の使用量を9部とする以外は同様の手法により、黒色粉体15を得た。

## 【0294】

黒色粉体の製造例11

黒色粉体の製造例1において、表面処理磁性粉体1の使用量を202部とする以外は同様の手法により、黒色粉体16を得た。

## 【0295】

黒色粉体の製造例12, 13

黒色粉体の製造例1において、エステルワックスの使用量を表4に示す内容に変更する以外は同様の手法により、黒色粉体17, 18を得た。

## 【0296】

黒色粉体の製造例14

黒色粉体の製造例1において、エステルワックスに代えてポリエチレンを主体とするワックス(DSCにおける吸熱ピークの極大値115)を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体19を得た。

## 【0297】

黒色粉体の製造例15

イオン交換水709部に0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液451部を投入し60に加温した後、1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

スチレン	80部
n-ブチルアクリレート	20部
黒色粉体の製造例1で使用した不飽和ポリエステル樹脂	0.6部
負荷電性制御剤(モノアゾ染料系のFe化合物)	1.2部
表面処理磁性体1	107部

上記処方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。

## 【0298】

この単量体組成物を60に加温し、そこに黒色粉体の製造例1で使用したエステルワックス7.2部を添加混合し、これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)[t<sub>1/2</sub>=140分, 60条件下]7.2部及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート[t<sub>1/2</sub>=270分, 60条件下; t<sub>1/2</sub>=80分, 80条件下]2部を溶解した。

## 【0299】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60, N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60で3時間反応させた。その後液温を80とし更に1時間攪拌を続けた。

## 【0300】

次に、この水系懸濁液中に

スチレン	16部
n-ブチルアクリレート	4部
極性重合体1	2.4部
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	0.4部
ベヘニン酸ナトリウム	0.1部
水	20部

の混合物を添加し、再度、液温を80として6時間攪拌を続けた。

## 【0301】

反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過, 水洗,

10

20

30

40

50

乾燥して重量平均粒径  $7.5 \mu\text{m}$  の黒色粉体 20 を得た。

【0302】

黒色粉体の比較製造例 6

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体(質量比80/20)	100部
黒色粉体の製造例1で使用した不飽和ポリエステル樹脂	0.5部
極性重合体1	2部
負荷電性制御剤(モノアゾ染料系のFe化合物)	1部
表面処理磁性粉体1	90部
現像剤の製造例1で使用したエステルワックス	6部

上記材料をブレンダーにて混合し、 $110^\circ\text{C}$  に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル(ターボ工業社製)で微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径  $7.6 \mu\text{m}$  の黒色粉体 21 を得た。

10

【0303】

黒色粉体の製造例 16

上記の黒色粉体の比較製造例 6 で得られた黒色粉体 21 を、衝撃式表面処理装置(処理温度  $55^\circ\text{C}$ 、回転式処理ブレード周速  $90 \text{ m/sec}$ .) を用いて球形化処理することにより、黒色粉体 22 を得た。

【0304】

【表4】

20

表4

黒色粉体	粉体の製法	使用磁性粉体、使用量 (質量部/接着剤部)	フックスの吸熱ピーク温度、使用量	黒色粉体の粒径	黒色粉体の円形度 平均円形度/モ-ド円形度	E/A	D/C ≤ 0.02を満足するトナーの固相%	使用磁性重合体及び使用量	E/A	F/A	F/E	鉄、鉄化合物の濃縮率	79.8k/mの酸化
1	重合法	表面処理磁性粉体1 90部	72℃ 6.0部	6.7μm	0.982/1.00	0.0000	82	磁性重合体1 2部	0.0034	0.0118	3.50	0.45%	25.1
2	↑	↑	↑	7.8	0.971/1.00	0.0001	80	磁性重合体2 2部	0.0024	0.0122	5.09	0.71	25.1
3	↑	↑	↑	8.3	0.970/1.00	0.0002	81	磁性重合体3 2部	0.0030	0.0110	3.67	1.21	25.1
4	↑	↑	↑	6.8	0.981/1.00	0.0001	82	磁性重合体4 2部	0.0032	0.0107	3.34	0.51	25.1
5	↑	↑	↑	9.4	0.982/0.99	0.0001	83	磁性重合体5 2部	検出されず	—	—	3.30	25.1
6	↑	↑	↑	9.8	0.988/0.98	0.0002	81	使用せず	検出されず	—	—	3.52	25.1
7	↑	↑	↑	5.9	0.988/1.00	0.0002	82	磁性重合体1 16部	0.0049	0.0078	1.59	0.28	25.1
8	↑	表面処理磁性粉体2 90部	↑	6.1	0.971/1.00	0.0004	87	磁性重合体1 2部	0.0035	0.0133	3.76	2.12	26.0
9	↑	表面処理磁性粉体3 90部	↑	6.0	0.970/1.00	0.0006	90	磁性重合体1 2部	0.0031	0.0117	3.80	3.03	28.1
10	↑	表面処理磁性粉体4 90部	↑	7.1	0.972/1.00	0.0002	81	磁性重合体1 2部	0.0029	0.0112	3.86	0.97	29.4
11	↑	表面処理磁性粉体5 90部	↑	6.6	0.979/1.00	0.0004	83	磁性重合体1 2部	0.0029	0.0114	3.92	0.66	24.9
12	↑	表面処理磁性粉体6 90部	↑	7.0	0.973/1.00	0.0002	72	磁性重合体1 2部	0.0032	0.0125	3.88	0.81	25.5
13	↑	磁性粉体1 90部	↑	10.9	0.982/0.99	0.0071	100	磁性重合体1 2部	0.0035	0.0160	4.60	4.11	23.0
14	↑	表面処理磁性粉体1 90部	↑	2.9	0.985/1.00	0.0000	76	磁性重合体1 2部	0.0035	0.0178	5.15	4.24	23.9
15	↑	表面処理磁性粉体1 9部	↑	7.2	0.987/1.00	0.0000	35	磁性重合体1 2部	0.0034	0.0118	3.47	0.05	4.8
16	↑	表面処理磁性粉体1 202部	↑	9.8	0.970/1.00	0.0003	81	磁性重合体1 2部	0.0033	0.0147	4.39	3.06	43.6
17	↑	表面処理磁性粉体1 90部	72℃ 0.46部	7.1	0.989/1.00	0.0000	79	磁性重合体1 2部	0.0034	0.0127	3.77	0.32	25.2
18	↑	↑	22℃ 50.5部	9.0	0.970/1.00	0.0004	85	磁性重合体1 2部	0.0033	0.0120	3.67	2.03	21.8
19	↑	↑	115℃ 6.0部	9.3	0.970/1.00	0.0001	83	磁性重合体1 2部	0.0032	0.0118	3.71	0.97	24.0
20	↑	↑	72℃ 6.0部	7.5	0.971/1.00	0.0001	76	磁性重合体1 2部	0.0034	0.0144	4.29	0.00	23.1
21	粉体法	↑	↑	7.6	0.980/0.97	0.0019	100	磁性重合体1 2部	0.0034	検出されず	—	4.59	25.0
22	↑	↑	↑	7.5	0.970/0.98	0.0021	97	磁性重合体1 2部	0.0003	検出されず	—	3.11	25.0

10

20

30

40

【0305】

磁性トナーの製造例1

黒色粉体1の100部に対し、一次粒径12nmのシリカにヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理し、処理後のBET値が140m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体1部を、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合して、磁性トナー1を調製した。

【0306】

磁性トナー1の処方方を、以下に示す磁性トナーの製造例及び比較製造例で得られた磁性トナーのものと併せ、表5に示す。

【0307】

50

## 磁性トナーの製造例 2 ~ 5

黒色粉体 2 ~ 4 , 7 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 2 ~ 5 を調製した。

【 0 3 0 8 】

## 磁性トナーの製造例 6

黒色粉体 8 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、磁性トナー 6 を調製した。

【 0 3 0 9 】

## 磁性トナーの製造例 7 ~ 1 0

黒色粉体 9 ~ 1 2 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 7 ~ 1 0 を調製した。

【 0 3 1 0 】

## 磁性トナーの製造例 1 1

黒色粉体 1 6 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 5 部を混合して、磁性トナー 1 1 を調製した。

【 0 3 1 1 】

## 磁性トナーの製造例 1 2

黒色粉体 1 7 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 2 を調製した。

【 0 3 1 2 】

## 磁性トナーの製造例 1 3 , 1 4

黒色粉体 1 8 , 1 9 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、磁性トナー 1 3 , 1 4 を調製した。

【 0 3 1 3 】

## 磁性トナーの製造例 1 5 , 1 6

黒色粉体 2 0 , 2 2 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 5 , 1 6 を調製した。

【 0 3 1 4 】

## 磁性トナーの製造例 1 7 ~ 1 9

黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理し処理後の B E T 値が  $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水性シリカ微粉体 1 部、i s o - ブチルトリメトキシシランで表面を処理し処理後の B E T 値が  $1 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水性酸化チタン微粉体 1 部、または表面を i s o - ブチルトリメトキシシランで処理し処理後の B E T 値が  $1 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の疎水性アルミナ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 7 ~ 1 9 を調製した。

【 0 3 1 5 】

## 磁性トナーの製造例 2 0

黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体を 1 部及び導電性微粉末 1 を 2 部混合して、磁性トナー 2 0 を調製した。

【 0 3 1 6 】

## 磁性トナーの製造例 2 1 ~ 2 4

黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体を 1 部及び導電性微粉末 2 ~ 5 を 2 部混合して、磁性トナー 2 1 ~ 2 4 を調製した。

【 0 3 1 7 】

## 磁性トナーの比較製造例 1 ~ 3

黒色粉体 5 , 6 , 1 3 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、比較磁性トナー 1 ~ 3 を調製した。

【 0 3 1 8 】

## 磁性トナーの比較製造例 4 , 5

黒色粉体 1 4 , 1 5 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 . 5 部を混合して、比較磁性トナー 4 , 5 を調製した。

10	磁性トナーの製造例 2 ~ 5
	黒色粉体 2 ~ 4 , 7 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 2 ~ 5 を調製した。
	【 0 3 0 8 】
	磁性トナーの製造例 6
	黒色粉体 8 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、磁性トナー 6 を調製した。
	【 0 3 0 9 】
	磁性トナーの製造例 7 ~ 1 0
	黒色粉体 9 ~ 1 2 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 7 ~ 1 0 を調製した。
	【 0 3 1 0 】
	磁性トナーの製造例 1 1
	黒色粉体 1 6 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 5 部を混合して、磁性トナー 1 1 を調製した。
	【 0 3 1 1 】
	磁性トナーの製造例 1 2
	黒色粉体 1 7 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 2 を調製した。
20	【 0 3 1 2 】
	磁性トナーの製造例 1 3 , 1 4
	黒色粉体 1 8 , 1 9 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、磁性トナー 1 3 , 1 4 を調製した。
	【 0 3 1 3 】
	磁性トナーの製造例 1 5 , 1 6
	黒色粉体 2 0 , 2 2 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 5 , 1 6 を調製した。
	【 0 3 1 4 】
	磁性トナーの製造例 1 7 ~ 1 9
30	黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理し処理後の B E T 値が $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ微粉体 1 部、i s o - ブチルトリメトキシシランで表面を処理し処理後の B E T 値が $1 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性酸化チタン微粉体 1 部、または表面を i s o - ブチルトリメトキシシランで処理し処理後の B E T 値が $1 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性アルミナ微粉体 1 部を混合して、磁性トナー 1 7 ~ 1 9 を調製した。
	【 0 3 1 5 】
	磁性トナーの製造例 2 0
	黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体を 1 部及び導電性微粉末 1 を 2 部混合して、磁性トナー 2 0 を調製した。
	【 0 3 1 6 】
40	磁性トナーの製造例 2 1 ~ 2 4
	黒色粉体 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体を 1 部及び導電性微粉末 2 ~ 5 を 2 部混合して、磁性トナー 2 1 ~ 2 4 を調製した。
	【 0 3 1 7 】
	磁性トナーの比較製造例 1 ~ 3
	黒色粉体 5 , 6 , 1 3 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 6 部を混合して、比較磁性トナー 1 ~ 3 を調製した。
	【 0 3 1 8 】
	磁性トナーの比較製造例 4 , 5
	黒色粉体 1 4 , 1 5 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 . 5 部を混合して、比較磁性トナー 4 , 5 を調製した。
50	

## 【 0 3 1 9 】

## 磁性トナーの比較製造例 6

黒色粉体 2 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、比較磁性トナー 6 を調製した。

## 【 0 3 2 0 】

## 【表 5】

表 5

磁性トナーNo.	使用黒色粉体No.	外添処方
1	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部
2	2	↑ ; 1部
3	3	↑ ; 1部
4	4	↑ ; 1部
5	7	↑ ; 1部
6	8	↑ ; 0.6部
7	9	↑ ; 1部
8	10	↑ ; 1部
9	11	↑ ; 1部
10	12	↑ ; 1部
11	16	↑ ; 0.5部
12	17	↑ ; 1部
13	18	↑ ; 0.6部
14	19	↑ ; 0.6部
15	20	↑ ; 1部
16	22	↑ ; 1部
17	1	ヘキサメチルジシラザン処理シリカ ; 1部
18	1	iso-ブチルトリメトキシシラン処理後酸化チタン ; 1部
19	1	iso-ブチルトリメトキシシラン処理アルミナ ; 1部
20	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部 導電性微粉末 1 ; 2部
21	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部 導電性微粉末 2 ; 2部
22	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部 導電性微粉末 3 ; 2部
23	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部 導電性微粉末 4 ; 2部
24	1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 1部 導電性微粉末 5 ; 2部
比較トナー1	5	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル) 処理シリカ ; 0.6部
2	6	↑ ; 0.6部
3	13	↑ ; 0.6部
4	14	↑ ; 1.5部
5	15	↑ ; 1.5部
6	21	↑ ; 1部

## 【 0 3 2 1 】

## (感光体製造例 1)

感光体としては 3 0 の A 1 シリンダーを基体とした。これに、図 2 に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

## 【 0 3 2 2 】

10

20

30

40

50

(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚  $15 \mu\text{m}$ 。

【0323】

(2) 下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚  $0.6 \mu\text{m}$ 。

【0324】

(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚  $0.6 \mu\text{m}$ 。

【0325】

(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8：10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体（粒径  $0.2 \mu\text{m}$ ）を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚  $25 \mu\text{m}$ 。水に対する接触角は95度であった。

【0326】

なお、接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学（株）、接触角計CA-X型を用いた。

【0327】

<実施例1>

画像形成装置として、LBP-1760（キヤノン社製）を改造し、概ね図1に示されるものを用いた。

【0328】

静電荷像担持体としては感光体製造例1の有機感光体（OPC）ドラムを用いた。この感光体に、一次帯電部材として導電性カーボンを分散しナイロン樹脂で被覆されたゴムローラー帯電器を、 $58.8 \text{ N/m}$ （ $60 \text{ g/cm}$ ）の線圧で当接させ、直流電圧  $-700 \text{ V}$  dcに交流電圧  $1.5 \text{ kVpp}$ を重畳したバイアスを印加して感光体上を一様に帯電する。一次帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成する。この時、暗部電位  $V_d = -700 \text{ V}$ 、明部電位  $V_L = -160 \text{ V}$ とした。

【0329】

感光ドラムと現像スリーブとの間隙は  $310 \mu\text{m}$ とし、トナー担持体として下記の構成の層厚約  $7 \mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ（Ra） $1.0 \mu\text{m}$ の樹脂層を、表面をブラストした直径16のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用し、現像磁極  $85 \text{ mT}$ （ $850 \text{ Gauss}$ ）、トナー規制部材として厚み  $1.0 \text{ mm}$ 、自由長  $1.0 \text{ mm}$ のシリコンゴム製ブレードを  $29.4 \text{ N/m}$ （ $30 \text{ g/cm}$ ）の線圧で当接させた。

フェノール樹脂	100部
グラファイト（粒径約 $7 \mu\text{m}$ ）	90部
カーボンブラック	10部

次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分  $V_{dc} = -500 \text{ V}$ 、重畳する交流バイアス成分  $V_{pp} = 1500 \text{ V}$ 、 $f = 1900 \text{ Hz}$ を用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速（ $94 \text{ mm/sec}$ ）に対して順方向に110%のスピード（ $103 \text{ mm/sec}$ ）とした。

【0330】

また、図3のような転写ローラー（導電性カーボンを分散したエチレン-プロピレンゴム製、導電性弾性層の体積抵抗値  $10^8 \text{ cm}$ 、表面ゴム硬度  $24^\circ$ 、直径  $20 \text{ mm}$ 、当接圧  $59 \text{ N/m}$ （ $60 \text{ g/cm}$ ））を、図3中A方向の感光体周速（ $94 \text{ mm/sec}$ ）に対して等速とし、転写バイアスは直流  $1.5 \text{ kV}$ とした。

【0331】

定着方法としてはLBP-1760のオイル塗布機能のない、フィルムを介してヒーターにより加熱加圧定着する方式の定着装置を用いた。この時加圧ローラーはフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は  $30 \text{ mm}$ であった。また、定着温度は  $180$ 、ニップ幅を  $7 \text{ mm}$ に設定した。

【0332】

10

20

30

40

50

まず、磁性トナーとして磁性トナー 1 を使用し、15%，10%RH 環境下において画出し試験を行った。転写材としては90g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。その結果、初期において高い転写性を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、非画像部へのカブリのない良好な画像が得られた。

【0333】

次に、潜像電位の低いハーフトーン濃度で幅1cmの横帯が3cmおきに並んだ画像パターンで耐久性の評価を行った。

【0334】

画像評価は以下のように行った。

【0335】

転写効率は、ベタ黒画像転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上にマイラーテープを貼ったもののマクベス濃度をD、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度をEとした時、近似的に以下の式で計算した。

【0336】

【外6】

$$\text{転写効率 (\%)} = \frac{D - C}{D - E} \times 100$$

【0337】

転写効率は90%以上であれば問題の無い画像である。

【0338】

また、耐久初期の解像力は、潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい600dpiにおける小径孤立1ドットの再現性によって評価した。

A：100個中の欠損が5個以下

B：100個中の欠損が6～10個

C：100個中の欠損が11～20個

D：100個中の欠損が20個超

非画像部分のカブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MOOELTC-6DSを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用い、カブリは下記の式より算出した。

【0339】

カブリ(反射率)(%) = 標準紙上の反射率(%) - サンプル非画像部の反射率(%)

カブリは、2.0%以下であれば良好な画像である。

【0340】

画像濃度はマクベス濃度計RD918(マクベス社製)で測定した。

【0341】

初期画像濃度は画出し20枚目の濃度とした。

【0342】

定着オフセット性は、初期から耐久100枚までの画像サンプルの裏側に発生する汚れを観察し、発生枚数を数えた。

【0343】

帯電工程の帯電性評価は、耐久時に発生する非画像部上の汚れ及びハーフトーン画像部上の濃度ムラ(いずれも帯電性の不良によるトナー現像に起因する)を観察し、画像不良が発生した耐久枚数を比較することにより行った。発生した耐久枚数が多いほど(または発生しないことが)耐久性の良好なトナーである。

【0344】

得られた結果を表6に示す。表6から分かるように、磁性トナー1は初期の画像特性が良好で、耐久2000枚でも帯電不良が見られず、非常に良好な耐久性を示した。

【0345】

10

20

30

40

50

次に、30%RH、80%RH環境下においても画出し試験を行ったが、やはり同様に良好な画像特性及び耐久性を示した。

【0346】

<実施例2～24、参考例1～4>

磁性トナーとして、磁性トナー2～24を使用し、実施例1と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性も問題無く、耐久2000枚時まで特に問題の無い結果が得られた。

【0347】

結果を表6に示す。

【0348】

<比較例1～6>

磁性トナーとして、比較磁性トナー1～6を使用し、実施例1と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期から画像特性が悪く、耐久試験と共に一層の悪化及び帯電性の不良化による画像不良が発生し、場合によっては耐久性評価を中断せざるを得なかった。

【0349】

結果を表6に示す。

【0350】

【表6】

表 6

15℃, 10%RH環境下における結果

実験No.	使用した 磁性トナー	初期画像特性				耐久2000枚後 画像特性		定着 オフセット性 (裏汚れ)	帯電性不良による 画像不良
		画像 濃度	カブリ	転写 効率	解像性	画像 濃度	カブリ		
実施例1	磁性トナー1	1.48	0.6%	97%	A	1.46	0.8	無し	未発生
実施例2	磁性トナー2	1.42	1.2	92	B	1.38	1.6	無し	1800枚から軽微に発生
実施例3	磁性トナー3	1.47	0.6	97	A	1.46	0.7	100枚中1枚	1700枚から軽微に発生
実施例4	磁性トナー4	1.48	0.6	97	A	1.46	0.8	無し	未発生
実施例5	磁性トナー5	1.43	1.1	94	B	1.39	1.3	無し	1900枚から軽微に発生
実施例6	磁性トナー6	1.42	1.3	91	B	1.37	1.7	無し	1600枚から軽微に発生
参考例1	磁性トナー7	1.40	1.4	90	C	1.34	2.0	無し	1400枚から軽微に発生
実施例8	磁性トナー8	1.40	1.3	93	B	1.36	1.8	無し	1700枚から軽微に発生
実施例9	磁性トナー9	1.42	1.2	92	B	1.38	1.7	無し	1800枚から軽微に発生
実施例10	磁性トナー10	1.41	1.3	93	B	1.37	1.8	無し	1800枚から軽微に発生
参考例2	磁性トナー11	1.37	1.0	92	B	1.30	1.4	100枚中5枚	1900枚から軽微に発生
実施例12	磁性トナー12	1.47	0.6	97	A	1.45	0.8	100枚中4枚	未発生
実施例13	磁性トナー13	1.42	1.3	90	C	1.34	2.0	無し	1600枚から軽微に発生
実施例14	磁性トナー14	1.45	1.2	97	A	1.40	1.8	100枚中5枚	1700枚から軽微に発生
参考例3	磁性トナー15	1.17	1.2	90	C	1.08	1.9	無し	1600枚から軽微に発生
参考例4	磁性トナー16	1.37	1.5	90	B	1.28	2.0	100枚中5枚	1500枚から軽微に発生
実施例17	磁性トナー17	1.44	0.8	95	B	1.40	1.2	無し	1900枚から軽微に発生
実施例18	磁性トナー18	1.43	0.9	94	B	1.39	1.3	無し	1800枚から軽微に発生
実施例19	磁性トナー19	1.43	0.9	95	B	1.38	1.4	無し	1800枚から軽微に発生
実施例20	磁性トナー20	1.50	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例21	磁性トナー21	1.50	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例22	磁性トナー22	1.51	0.4	99	A	1.51	0.5	無し	未発生
実施例23	磁性トナー23	1.50	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例24	磁性トナー24	1.50	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
比較例1	比較磁性 トナー1	1.19	3.6	84	D	未評価		無し	300枚から発生 耐久中断
比較例2	比較磁性 トナー2	1.18	3.7	83	D	未評価		無し	300枚から発生 耐久中断
比較例3	比較磁性 トナー3	1.21	2.9	82	D	未評価		無し	700枚から発生 耐久中断
比較例4	比較磁性 トナー4	1.16	2.3	88	B	未評価		無し	1100枚から発生 耐久中断
比較例5	比較磁性 トナー5	0.99	2.0	90	C	0.75	4.1	無し	1200枚から発生
比較例6	比較磁性 トナー6	1.32	2.4	81	D	未評価		100枚中11枚	800枚から発生 耐久中断

## 【 0 3 5 1 】

( 極性重合体の製造例 6 )

還流管, 攪拌機, 温度計, 窒素導入管, 滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール150部、2-ブタノン250部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン84部、アクリル酸2-エチルヘキシル13部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP S)3部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-イソブチレート2部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-イソブチレート1部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分か

10

20

30

40

50

けて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

【0352】

重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を目開き100 $\mu$ mのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100 $\mu$ m以下に粗粉碎した。得られた極性重合体はTg約70であった。得られた極性重合体を極性重合体6とする。

【0353】

(極性重合体の製造例7~16)

極性重合体の製造例6において、使用するモノマーを表7に示す内容に変更し、開始剤量を調整する以外は同様の手法により、極性重合体7~16を製造した。

【0354】

(極性重合体の比較製造例2)

極性重合体の製造例6において、使用するモノマーを表7に示す内容に変更する以外は同様の手法により、極性重合体17を製造した。

【0355】

【表7】

表7

極性重合体	AMP S	スチレン	アクリル酸 2-エチルヘキシル	窒素含有単量体	Tg (°C)	重量平均分子量 ( $\times 1$ 万)
6	3	84	13	—	70	2.0
7	5	78	17	—	61	1.5
8	0.03	91.47	8.5	—	80	5.5
9	0.2	86.8	13	—	70	4.5
10	1	88	11	—	72	3.0
11	10	75	15	—	62	1.0
12	15	68	17	—	60	1.0
13	3	95	2	—	95	3.0
14	3	84	12	N,N-ジメチルアクリルアミド 1部	70	2.0
15	3	84	10	N,N-ジメチルアクリルアミド 3部	71	2.0
16	3	81	5	N,N-ジメチルアクリルアミド 5部	72	2.0
17	0	87	13	—	70	2.0

【0356】

(黒色粉体の製造例A1)

イオン交換水709部に0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液451部を投入し60に加温した後、1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

スチレン 80部

アクリル酸2-エチルヘキシル 20部

ジビニルベンゼン 0.5部

極性重合体6 5部

表面処理磁性粉体1 85部

上記処方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。

【0357】

この単量体組成物を60に加温し、そこにベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス(DSCにおける吸熱ピークの極大値72)6部を添加混合し、これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)[t<sub>1/2</sub>=140分,60条件下]7部及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート[t<sub>1/2</sub>=270分,60条件下;t<sub>1/2</sub>=80分,80条件下]2部を溶解した。

【0358】

10

20

30

40

50

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで12分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で7時間反応させた。その後液温を80℃とし更に3時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均粒径7.0μmの黒色粉体A1を得た。

## 【0359】

得られた黒色粉体A1の物性を、以下の黒色粉体の製造例にて得られた黒色粉体のものと併せ、表8に示す。

## 【0360】

（黒色粉体の製造例A2～A11）

黒色粉体の製造例A1において、極性重合体6に代えて極性重合体7～16を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体A2～A11を得た。

## 【0361】

（黒色粉体の製造例A12～A16）

黒色粉体の製造例A1において、極性重合体1の添加量を表8に示す内容に変える以外は同様の手法により、黒色粉体A12～A16を得た。

## 【0362】

（黒色粉体の製造例A17～A22）

黒色粉体の製造例1において、表面処理磁性粉体1に代えて表面処理磁性粉体2～7を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体A17～A22を得た。

## 【0363】

（黒色粉体の製造例A23）

イオン交換水709部に0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液451部を投入し60℃に加熱した後、1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

スチレン 80部

アクリル酸2-エチルヘキシル 20部

極性重合体1 5部

表面処理磁性体1 90部

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合した。

## 【0364】

この単量体組成物を60℃に加熱し、そこに黒色粉体の製造例1で使用したエステルワックス7.2部を添加混合し、これに、重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）[t<sub>1/2</sub>=140分,60℃条件下]7.2部及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート[t<sub>1/2</sub>=270分,60℃条件下;t<sub>1/2</sub>=80分,80℃条件下]2部を溶解した。

## 【0365】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた。その後液温を80℃とし更に1時間攪拌を続けた。

## 【0366】

次に、この水系懸濁液中に

スチレン 5部

過硫酸カリウム 1部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1部

脱イオン水 100部

の混合物を超音波分散機にて分散後、添加し、再度、液温を80℃として6時間攪拌を続けた。

## 【0367】

10

20

30

40

50

反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過，水洗，乾燥して重量平均粒径  $7.1 \mu\text{m}$  の黒色粉体 A 2 3 を得た。

## 【0368】

(黒色粉体の製造例 A 2 4)

黒色粉体の製造例 1 において、表面処理磁性粉体 1 の使用量を 202 部とする以外は同様の手法により、黒色粉体 A 2 4 を得た。

## 【0369】

(黒色粉体の製造例 A 2 5)

黒色粉体の製造例 1 において、エステルワックスに代えてポリエチレンを主体とするワックス (DSC における吸熱ピークの極大値 115) を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 A 2 5 を得た。

10

## 【0370】

(黒色粉体の製造例 A 2 6, A 2 7)

黒色粉体の製造例 1 において、エステルワックスの使用量を表 8 に示す内容に変更する以外は同様の手法により、黒色粉体 A 2 6, A 2 7 を得た。

## 【0371】

(黒色粉体の比較製造例 B 1)

黒色粉体の製造例 A 1 において、極性重合体 6 に代えて極性重合体 17 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 A 2 8 を得た。

## 【0372】

20

(黒色粉体の比較製造例 B 2)

黒色粉体の製造例 A 1 において、表面処理磁性粉体 1 に代えて表面処理磁性粉体 8 を用いる以外は同様の手法により、黒色粉体 A 2 9 を得た。

## 【0373】

(黒色粉体の比較製造例 B 3)

黒色粉体の製造例 A 1 において、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液の投入量及び  $\text{CaCl}_2$  水溶液の添加量を調整して水系媒体中のリン酸カルシウム塩量を変更し、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いることにより、重量平均粒径が  $2.8 \mu\text{m}$  の黒色粉体 A 3 0 を得た。

## 【0374】

30

(黒色粉体の比較製造例 B 4)

黒色粉体の製造例 A 1 において、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液の投入量及び  $\text{CaCl}_2$  水溶液の添加量を調整して水系媒体中のリン酸カルシウム塩量を変更し、重量平均粒径が  $10.6 \mu\text{m}$  の黒色粉体 A 3 1 を得た。

## 【0375】

(黒色粉体の比較製造例 B 5)

黒色粉体の製造例 A 1 において、表面処理磁性粉体 1 の使用量を 9 部とする以外は同様の手法により、黒色粉体 A 3 2 を得た。

## 【0376】

40

(黒色粉体の比較製造例 B 6)

スチレン/アクリル酸 2 - エチルヘキシル共重合体 (質量比 80 / 20) 100 部

極性重合体 1 2 部

表面処理磁性粉体 1 90 部

現像剤の製造例 1 で使用したエステルワックス 6 部

上記材料をブレンダーにて混合し、110 に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径  $7.2 \mu\text{m}$  の黒色粉体 A 3 3 を得た。

## 【0377】

【表 8】

50

表 8

黒色粉体	粉体の製法	使用磁性粉体、使用量 (質量部vs結着樹脂)	ワックスの吸熱 ピーク温度、使用量	黒色粉体の 粒径	黒色粉体の円形度 平均形度、モード形度	B/A	D/C≦0.02を 満足する トナーの個数%	使用極性重合体 及び使用量	E/A	F/A	F/E	鉄、鉄化合物 の遊離率 (%)	79.8kA/m の磁化
A1	重合法	表面処理磁性粉体1 85部	72℃ 6.0部	7.0μm	0.987/1.00	0.0000	84	極性重合体6 5部	0.0032	0.0039	1.22	0.21	23.7
A2	↑	↑	↑	6.9	0.977/1.00	0.0001	83	極性重合体7 5部	0.0036	0.0052	1.44	0.18	23.7
A3	↑	↑	↑	9.5	0.979/1.00	0.0002	81	極性重合体8 10部	0.0026	0.0025	0.96	0.22	23.7
A4	↑	↑	↑	8.2	0.987/1.00	0.0001	82	極性重合体9 5部	0.0026	0.0021	0.81	0.52	23.7
A5	↑	↑	↑	7.7	0.980/1.00	0.0001	83	極性重合体10 5部	0.0028	0.0026	0.93	0.46	23.7
A6	↑	↑	↑	4.8	0.976/1.00	0.0004	78	極性重合体11 5部	0.0046	0.0038	2.02	0.17	23.7
A7	↑	↑	↑	6.6	0.985/1.00	0.0003	80	極性重合体12 2部	0.0040	0.0052	1.30	0.34	23.7
A8	↑	↑	↑	7.0	0.979/1.00	0.0000	84	極性重合体13 5部	0.0029	0.0039	1.34	0.22	23.7
A9	↑	↑	↑	6.7	0.977/1.00	0.0001	81	極性重合体14 5部	0.0027	0.0080	2.22	0.25	23.7
A10	↑	↑	↑	6.3	0.978/1.00	0.0002	79	極性重合体15 5部	0.0025	0.0066	2.64	0.20	23.7
A11	↑	↑	↑	6.0	0.988/1.00	0.0001	78	極性重合体16 5部	0.0010	0.0072	7.20	0.33	23.7
A12	↑	↑	↑	6.6	0.972/1.00	0.0008	83	極性重合体6 0.007部	0.0015	0.0039	2.60	2.60	23.7
A13	↑	↑	↑	8.0	0.978/1.00	0.0004	89	極性重合体6 1部	0.0024	0.0039	1.63	1.95	23.7
A14	↑	↑	↑	7.1	0.976/1.00	0.0000	84	極性重合体6 10部	0.0039	0.0039	1.00	1.30	23.7
A15	↑	↑	↑	6.5	0.974/1.00	0.0000	83	極性重合体6 18部	0.0046	0.0039	0.85	0.65	23.7
A16	↑	↑	↑	6.3	0.971/1.00	0.0000	84	極性重合体6 25部	0.0056	0.0036	1.71	0.32	23.7
A17	↑	表面処理磁性粉体2 85部	↑	6.3	0.981/1.00	0.0004	87	極性重合体6 5部	0.0028	0.0032	1.23	0.78	23.4
A18	↑	表面処理磁性粉体3 85部	↑	6.5	0.982/1.00	0.0008	91	極性重合体6 5部	0.0020	0.0024	1.20	1.42	23.1
A19	↑	表面処理磁性粉体4 85部	↑	8.6	0.974/1.00	0.0002	87	極性重合体6 5部	0.0028	0.0034	1.21	0.48	23.0
A20	↑	表面処理磁性粉体5 85部	↑	6.6	0.982/1.00	0.0004	86	極性重合体6 5部	0.0027	0.0033	1.22	0.68	23.5
A21	↑	表面処理磁性粉体6 85部	↑	8.4	0.987/1.00	0.0002	83	極性重合体6 5部	0.0031	0.0038	1.23	0.32	24.2
A22	↑	表面処理磁性粉体7 85部	↑	6.9	0.983/1.00	0.0000	85	極性重合体6 5部	0.0033	0.0040	1.21	0.23	23.8
A23	↑	表面処理磁性粉体1 80部	↑	7.1	0.976/1.00	0.0000	80	極性重合体6 5部	0.0048	抽出されず	0.00	0.31	23.7
A24	↑	表面処理磁性粉体1 202部	↑	7.6	0.971/1.00	0.0007	93	極性重合体6 5部	0.0022	0.0028	1.27	1.18	45.1
A25	↑	表面処理磁性粉体1 85部	115℃ 6.0部	6.5	0.978/1.00	0.0004	82	極性重合体6 5部	0.0029	0.0043	1.48	0.91	23.5
A26	↑	↑	72℃ 0.46部	7.6	0.986/1.00	0.0000	72	極性重合体6 5部	0.0036	0.0043	1.19	4.11	24.2
A27	↑	↑	72℃ 50.5部	6.4	0.974/1.00	0.0007	91	極性重合体6 5部	0.0026	0.0042	1.62	4.24	23.0
A28	↑	↑	72℃ 6.0部	5.3	0.986/1.00	0.0015	92	極性重合体17 5部	抽出されず	抽出されず	—	3.42	23.7
A29	↑	表面処理磁性粉体3 85部	↑	7.2	0.988/1.00	0.0051	100	極性重合体6 5部	0.0015	0.0018	1.20	3.84	22.6
A30	↑	表面処理磁性粉体1 85部	↑	2.8	0.982/1.00	0.0001	86	極性重合体6 5部	0.0027	0.0035	1.30	0.30	23.0
A31	↑	↑	↑	10.6	0.986/1.00	0.0000	68	極性重合体6 5部	0.0035	0.0051	1.46	0.28	23.2
A32	↑	表面処理磁性粉体1 9部	↑	7.1	0.985/1.00	0.0000	45	極性重合体6 5部	0.0037	0.0046	1.24	0.18	3.3
A33	粉砕法	表面処理磁性粉体1 85部	↑	7.2	0.983/1.00	0.0021	100	極性重合体6 5部	0.0004	抽出されず	0.00	4.59	23.8

【 0 3 7 8 】

( 磁性トナーの製造例 A 1 )

黒色粉体 A 1 の 1 0 0 部に対し、一次粒径 1 2 n m のシリカにヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理し、処理後の B E T 値が 1 2 0 m<sup>2</sup> / g の疎水性シリカ微粉体 1 部を、ヘンシェルミキサー ( 三井三池化工機 ( 株 ) ) で混合して、磁性トナー A 1 を調製した。

10

20

30

40

50

## 【0379】

磁性トナー1の処方、以下に示す磁性トナーの製造例及び比較製造例で得られた磁性トナーのものと併せ、表9に示す。

## 【0380】

(磁性トナーの製造例A2)

黒色粉体A2の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体1部を混合して、磁性トナーA2を調製した。

## 【0381】

(磁性トナーの製造例A3)

黒色粉体3の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体0.6部を混合して、磁性トナーA3を調製した。

10

## 【0382】

(磁性トナーの製造例A4～A5)

黒色粉体A4～A5の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体1部を混合して、磁性トナーA4～A5を調製した。

## 【0383】

(磁性トナーの製造例A6)

黒色粉体A6の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体1.2部を混合して、磁性トナーA6を調製した。

## 【0384】

20

(磁性トナーの製造例A7～A27)

黒色粉体A7の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体1部を混合して、磁性トナーA7～A27を調製した。

## 【0385】

(磁性トナーの製造例A28～A30)

黒色粉体A1の100部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理し処理後のBET値が $180\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1部、i s o - ブチルトリメトキシシランで表面を処理し処理後のBET値が $90\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性酸化チタン微粉体1部、または表面をi s o - ブチルトリメトキシシランで処理し処理後のBET値が $140\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性アルミナ微粉体1部を混合して、磁性トナーA28～A30を調製した。

30

## 【0386】

(磁性トナーの製造例A31)

黒色粉体A1の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体を1部及び導電性微粉末1を2部混合して、磁性トナーA31を調製した。

## 【0387】

(磁性トナーの製造例A32～A35)

黒色粉体A1の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体を1部及び導電性微粉末2～5を2部混合して、磁性トナーA32～A35を調製した。

## 【0388】

(磁性トナーの製造例A36)

40

黒色粉体A1の100部に対し、一次粒径12nmのシリカにヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理し、処理後のBET値が $120\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1部と一次粒径80nmのシリカにヘキサメチルジシラザン処理した疎水性シリカ微粉体0.2部とを、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合して、磁性トナーA36を調製した。

## 【0389】

(磁性トナーの比較製造例B1～B2)

黒色粉体A28, A29の100部に対し、磁性トナーの製造例A1で用いた疎水性シリカ微粉体1部を混合して、比較磁性トナーB1～B2を調製した。

## 【0390】

50

(磁性トナーの比較製造例 B 3)

黒色粉体 A 3 0 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 A 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 . 5 部を混合して、比較磁性トナー B 3 を調製した。

【 0 3 9 1 】

(磁性トナーの比較製造例 B 4)

黒色粉体 A 3 1 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 A 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 0 . 7 部を混合して、比較磁性トナー B 4 を調製した。

【 0 3 9 2 】

(磁性トナーの比較製造例 B 5 ~ B 6)

黒色粉体 A 3 2 , A 3 3 の 1 0 0 部に対し、磁性トナーの製造例 A 1 で用いた疎水性シリカ微粉体 1 部を混合して、比較磁性トナー B 5 ~ B 6 を調製した。

【 0 3 9 3 】

【表 9】

表9

磁性トナーNo.	使用黒色粉体No.	外添処方
A1	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部
A2	A2	↑
A3	A3	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 0.8部
A4	A4	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部
A5	A5	↑
A6	A6	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1.5部
A7	A7	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部
A8	A8	↑
A9	A9	↑
A10	A10	↑
A11	A11	↑
A12	A12	↑
A13	A13	↑
A14	A14	↑
A15	A15	↑
A16	A16	↑
A17	A17	↑
A18	A18	↑
A19	A19	↑
A20	A20	↑
A21	A21	↑
A22	A22	↑
A23	A23	↑
A24	A24	↑
A25	A25	↑
A26	A26	↑
A27	A27	↑
A28	A1	ヘキサメチルジシラザン処理シリカ ; 1部
A29	A1	iso-ブチルトリメトキシシラン処理酸化チタン ; 1部
A30	A1	iso-ブチルトリメトキシシラン処理酸化アルミナ ; 1部
A31	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 導電性微粉末1 ; 2部
A32	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 導電性微粉末2 ; 2部
A33	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 導電性微粉末3 ; 2部
A34	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 導電性微粉末4 ; 2部
A35	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 導電性微粉末5 ; 2部
比較B1	A28	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部
比較B2	A29	↑
比較B3	A30	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1.5部
比較B4	A31	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 0.7部
比較B5	A32	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部
比較B6	A33	↑
A36	A1	(ヘキサメチルジシラザン、その後シリコーンオイル処理シリカ) ; 1部 (ヘキサメチルジシラザン処理シリカ) ; 0.2部

10

20

30

40

## 【0394】

&lt; 実施例 25 ~ 60、参考例 5、6 &gt;

磁性トナーとして、磁性トナーA1 ~ A36を使用した。また、実施例1において、感光ドラムと現像スリーブとの間隙を280 μmに、シリコーンゴム製ブレードの材質をウレタンに、現像バイアスの交流バイアス成分Vpp = 2100 Vに、現像スリーブ周速は感光体周速(140 mm/sec)に対して順方向に110%のスピード(154 mm/sec)に、転写ローラーはの周速は感光体周速に対して等速(140 mm/sec)と変える以外は実施例1と同様の方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性も問題無く、耐久2000枚時まで特に問題の無い結果が得られた。

50

【 0 3 9 5 】

結果を表 1 0 に示す。

【 0 3 9 6 】

< 比較例 7 ~ 1 2 >

磁性トナーとして、比較磁性トナー B 1 ~ B 6 を使用し、実施例 2 5 と同様の画像形成方法で画出し試験及び耐久性評価を行った。その結果、初期から画像特性が悪くなく、耐久試験と共に一層の悪化及び帯電性の不良化による画像不良が発生し、場合によっては耐久性評価を中断せざるを得なかった。

【 0 3 9 7 】

結果を表 1 0 に示す。

【 0 3 9 8 】

【 表 1 0 】

表 10

実験No.	磁性トナー	初期画像特性				耐久2000枚		定着 オフセット性 (裏汚れ)	帯電性不良による 画像不良
		画像 濃度	カブリ	転写 効率	解像性	画像 濃度	カブリ		
実施例25	A1	1.47	0.5	97	A	1.48	0.7	無し	未発生
実施例26	A2	1.45	0.7	96	A	1.45	0.7	無し	未発生
実施例27	A3	1.46	1	94	B	1.45	1.2	100枚中1枚	1800枚から軽微に発生
実施例28	A4	1.43	0.9	95	B	1.46	1.1	無し	1900枚から軽微に発生
実施例29	A5	1.46	0.7	96	A	1.45	0.9	無し	未発生
実施例30	A6	1.44	1.8	93	C	1.42	2.3	無し	1600枚から軽微に発生
実施例31	A7	1.45	2.1	94	C	1.42	2.5	100枚中2枚	1500枚から軽微に発生
実施例32	A8	1.47	0.6	97	A	1.46	0.7	100枚中1枚	未発生
実施例33	A9	1.43	0.9	95	A	1.42	1.4	無し	1900枚から軽微に発生
実施例34	A10	1.42	1	94	B	1.4	1.4	無し	1800枚から軽微に発生
実施例35	A11	1.4	1.1	93	B	1.38	1.5	無し	1800枚から軽微に発生
実施例36	A12	1.35	1.2	90	C	1.34	1.8	無し	1600枚から軽微に発生
実施例37	A13	1.4	0.8	95	B	1.4	1.2	無し	1900枚から軽微に発生
実施例38	A14	1.47	1.2	97	C	1.46	1.7	100枚中5枚	1900枚から軽微に発生
実施例39	A15	1.47	2.3	97	C	1.46	3.4	100枚中4枚	1700枚から軽微に発生
実施例40	A16	1.47	3.5	97	C	1.46	4.6	100枚中5枚	1400枚から軽微に発生
実施例41	A17	1.42	1.2	92	B	1.4	1.5	無し	1600枚から軽微に発生
実施例42	A18	1.4	1.3	91	C	1.38	1.5	無し	1400枚から軽微に発生
実施例43	A19	1.41	1.3	93	B	1.4	1.5	無し	1700枚から軽微に発生
実施例44	A20	1.42	1.4	93	B	1.4	1.6	無し	1800枚から軽微に発生
実施例45	A21	1.41	1.3	92	B	1.39	1.6	無し	1800枚から軽微に発生
実施例46	A22	1.48	0.5	98	A	1.47	0.7	無し	未発生
実施例47	A23	1.25	2.2	90	C	1.2	3.4	無し	1200枚から軽微に発生
実施例48	A24	1.35	1.8	90	C	1.28	2.4	100枚中5枚	1400枚から軽微に発生
実施例49	A25	1.46	1.4	97	A	1.41	1.8	100枚中4枚	1600枚から軽微に発生
参考例5	A26	1.47	0.6	97	A	1.45	0.8	100枚中5枚	未発生
参考例6	A27	1.41	1.4	90	C	1.33	1.9	無し	1600枚から軽微に発生
実施例52	A28	1.45	0.8	95	B	1.41	1.2	無し	1900枚から軽微に発生
実施例53	A29	1.43	0.9	93	B	1.38	1.3	無し	1800枚から軽微に発生
実施例54	A30	1.43	0.9	94	B	1.38	1.4	無し	1800枚から軽微に発生
実施例55	A31	1.51	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例56	A32	1.5	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例57	A33	1.52	0.3	99	A	1.51	0.5	無し	未発生
実施例58	A34	1.51	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例59	A35	1.51	0.5	98	A	1.49	0.7	無し	未発生
実施例60	A36	1.47	0.5	97	A	1.46	0.7	無し	未発生
比較例7	比較B1	1.12	4.1	82	D	未評価		無し	300枚から発生 耐久試験中断
比較例8	比較B2	1.18	4.2	82	D	未評価		無し	300枚から発生 耐久試験中断
比較例9	比較B3	1.15	2.6	84	B	未評価		無し	500枚から発生 耐久試験中断
比較例10	比較B4	1.18	1.8	86	D	未評価		無し	1200枚から発生 耐久試験中断
比較例11	比較B5	0.92	2.2	90	C	0.69	3.0	無し	1300枚から発生
比較例12	比較B6	1.34	2.3	83	D	未評価		100枚中10枚	800枚から発生 耐久試験中断

【 0 3 9 9 】

( 実施例 6 1 ~ 9 3 )

磁性トナーとして、磁性トナー 1 ~ 4、20 ~ 24、A1 ~ A16、A22、A26、A31 ~ A36 を使用した。また、試験環境を 15、10%RH から 30、80%RH

10

20

30

40

50

に、転写材を  $75 \text{ g/m}^2$  の紙に、印字パターンを印字面積比率 4% の横線画像に変える以外は実施例 25 と同様の条件で評価した。

【0400】

(実施例 94)

実施例 60 の評価条件にて、印字することなく現像器の空回転を 60 分間実施した後に、磁性トナー A1 を用いて同様の評価を行った。

【0401】

評価結果を表 12 に示す。

【0402】

(実施例 95)

磁性トナー A1 を磁性トナー A36 に変える以外は実施例 94 と同様の評価を行った。

【0403】

評価結果を表 12 に示す。

【0404】

なお、本発明のトナーを常温常湿環境下において評価したところ、低温低湿環境、あるいは高温高湿環境の画像特性と比較して、いずれのトナーも同等以上の特性を有していた。

【0405】

画像評価は以下のように行った。

(1) 画像濃度

通常のコピー機用普通紙 ( $75 \text{ g/m}^2$ ) の転写材を用いて、画出し試験において初期から 500 枚おきに 2000 枚までにベタ黒画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が 0.00 の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 非常に良好 1.40 以上  
 B: 良好 1.35 以上、1.40 未満  
 C: 実用上問題なし 1.00 以上、1.35 未満  
 D: やや難あり 1.00 未満

(2) 画像カブリ

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。

- A: 非常に良好 1.0% 未満  
 B: 良好 1.0% 以上乃至 2.0% 未満  
 C: 実用上問題なし 2.0% 以上乃至 3.0% 未満  
 D: やや難あり 3.0% 以上

(3) 転写性

前述の方法により測定した。

転写効率は 90% 以上であれば問題の無い画像である。

- A: 非常に良好 (97% 以上)  
 B: 良好 (94 ~ 97% 未満)  
 C: 実用可 (90 ~ 94% 未満)  
 D: 実用不可 (90% 未満)

(4) トナー消費量

画出し試験において、初期の現像器重量と 2000 枚出力後の現像器重量から下式にて求めた。

$$(\text{トナー消費量}) = \{ (\text{初期の現像器重量}) - (\text{2000 枚出力後の現像器重量}) \} / 2000$$

評価した結果を表 11 に示す。

【0406】

【表 11】

10

20

30

40

50

表 1 1

実験No.	磁性トナー	初期画像特性			耐久2000枚			トナー消費量 (mg)
		画像濃度	カブリ	転写効率	画像濃度	カブリ	転写効率	
実施例61	1	B	B	B	B	B	B	52
実施例62	2	B	C	C	B	C	D	55
実施例63	3	B	C	B	B	C	C	53
実施例64	4	B	B	B	B	B	C	53
実施例65	20	B	B	A	B	B	A	51
実施例66	21	B	B	B	B	B	B	52
実施例67	22	B	B	B	B	B	B	53
実施例68	23	B	B	B	B	B	C	53
実施例69	24	B	B	C	B	C	C	54
実施例70	A1	A	A	A	A	A	A	47
実施例71	A2	A	A	A	A	A	A	47
実施例72	A3	A	B	B	A	B	C	51
実施例73	A4	A	B	B	A	B	B	50
実施例74	A5	A	A	A	A	A	A	47
実施例75	A6	A	B	A	A	B	A	48
実施例76	A7	A	C	A	A	C	A	50
実施例77	A8	A	A	A	A	A	A	47
実施例78	A9	A	A	B	A	A	B	48
実施例79	A10	A	B	B	A	B	B	50
実施例80	A11	A	B	B	A	B	C	52
実施例81	A12	B	B	C	B	B	C	54
実施例82	A13	A	A	B	A	A	B	48
実施例83	A14	A	B	A	A	B	A	48
実施例84	A15	A	C	A	A	C	A	50
実施例85	A16	A	C	A	A	C	A	51
実施例86	A22	A	A	A	A	A	A	47
実施例87	A26	A	A	A	A	A	A	47
実施例88	A31	A	A	A	A	A	A	46
実施例89	A32	A	A	A	A	A	A	47
実施例90	A33	A	A	A	A	A	A	47
実施例91	A34	A	A	A	A	A	A	47
実施例92	A35	A	A	B	A	A	B	49
実施例93	A36	A	A	A	A	A	A	46
実施例94	A1	A	A	A	A	A	A	49
実施例95	A36	A	A	A	A	A	A	47

10

20

30

40

## 【 0 4 0 7 】

## 【 発明の効果 】

上記構成の本発明の磁性トナーは、過酷環境下においても良好な画像特性が得られ、実用上問題のない定着性を有する。また、本発明の磁性トナーは転写工程後の感光体上の残トナー量が少なく、従って、接触帯電工程からなる画像形成構成において、過酷環境下で本発明の磁性トナーを用いても、帯電性の不良による画像不良が発生せず、高精細な画像を長期間安定して与えることができる。

## 【 0 4 0 8 】

50

さらに、上記構成の本発明の磁性トナーは、着色力が高く消費量が少ない。また、高画質の画像を得ることが出来る。さらに、高温高湿下や低温低湿下においても、高画質の画像を長期間安定して与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】感光体の構成の一例を示す説明図である。

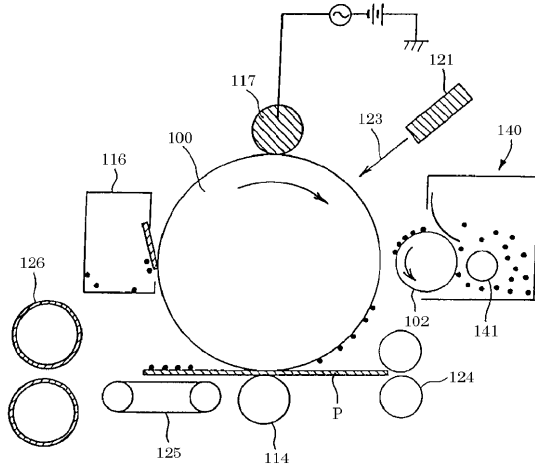
【図3】接触転写部材の一例を示す説明図である。

【図4】現像器の構成の一例を示す説明図である。

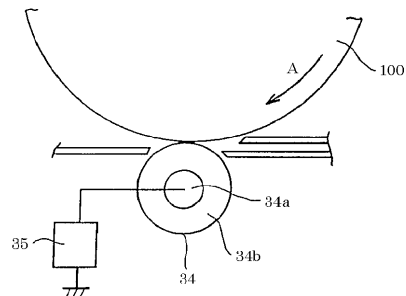
【符号の説明】

- 3 4 a 芯金 10
- 3 4 b 弾性層
- 1 0 0 感光体（像担持体、被帯電体）
- 1 0 2 現像スリーブ（トナー担持体）
- 1 1 4 転写ローラー（転写部材）
- 1 1 6 クリーナー
- 1 1 7 帯電ローラー（接触帯電部材）
- 1 2 1 レーザービームスキャナー（潜像形成手段、露光装置）
- 1 2 4 給紙ローラー
- 1 2 5 搬送部材
- 1 2 6 定着装置 20
- 1 4 0 現像装置
- 1 4 1 攪拌部材
- P 転写材

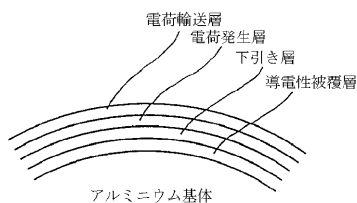
【図1】



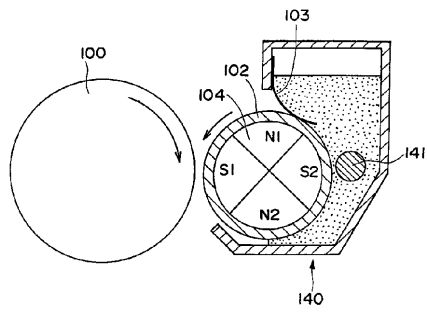
【図3】



【図2】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 9/08 3 7 4  
G 0 3 G 9/08 3 7 5

- (72)発明者 柳瀬 恵理子  
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 馬籠 道久  
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 橋本 昭  
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 鎧木 武志  
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 瀧口 剛  
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

## 合議体

審判長 木村 史郎  
審判官 磯貝 香苗  
審判官 柏崎 康司

- (56)参考文献 特開平7-135103(JP,A)  
特開2000-56518(JP,A)  
特開平11-184165(JP,A)  
特開2000-3072(JP,A)  
特開平11-38673(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G9/00-9/113