

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6410593号

(P6410593)

(45) 発行日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/097	3 7 5
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/083	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	3 2 5

請求項の数 13 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2014-258294 (P2014-258294)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成26年12月22日(2014.12.22)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2015-143845 (P2015-143845A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成27年8月6日(2015.8.6)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成29年12月18日(2017.12.18)		弁理士 世良 和信
(31) 優先権主張番号	特願2013-269666 (P2013-269666)	(74) 代理人	100100549
(32) 優先日	平成25年12月26日(2013.12.26)		弁理士 川口 嘉之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

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】

結着樹脂および磁性体を含有する磁性トナー粒子と、
 該磁性トナー粒子の表面に固着された無機微粒子と、
 を含有する磁性トナーであって、

該磁性トナーの平均円形度が、0.955以上であり、

該無機微粒子を、該磁性トナー粒子への固着強度に応じて、固着強度の弱い順に、弱固着無機微粒子、中固着無機微粒子、強固着無機微粒子とした場合、

(1) 該弱固着無機微粒子の含有量が、該磁性トナー100質量部中に0.10質量部以上0.30質量部以下であり、

(2) 該中固着無機微粒子が、該弱固着無機微粒子の2.0倍以上5.0倍以下存在し、

(3) X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該磁性トナーの表面の該強固着無機微粒子による被覆率Xが、60.0面積%以上90.0面積%以下であり、

弱固着無機微粒子は、界面活性剤を含むイオン交換水に該磁性トナーを加えた分散液を、振とう速度：46.7cm/秒、振とうの幅：4.0cm、で2分間振とうした場合に剥がれる無機微粒子であり、

中固着無機微粒子は、該振とうでは剥がれないが、強度120W/cm²で30分間の超音波分散により剥がれる無機微粒子であり、

強固着無機微粒子は、該振とうおよび該超音波分散でも剥がれない無機微粒子であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項 2】

前記磁性トナーの軟化温度 (T_s) が、 60.0 以上 73.0 以下であり、
 前記磁性トナーの軟化点 (T_m) と該軟化温度 (T_s) との差が、 45.0 以上 57.0 以下である
 請求項 1 に記載の磁性トナー。

【請求項 3】

前記磁性トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定された分子量分布において、

分子量 4000 以上 8000 以下の領域にメインピークのピークトップを有し、かつ、
 分子量 100000 以上 500000 以下の領域にサブピークのピークトップを有し、かつ、

メインピークの面積 (S_A) とサブピークの面積 (S_B) を合計した総面積に対する、メインピークの面積の比率 ($S_A / (S_A + S_B)$) が、 70% 以上である請求項 1 または 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 4】

前記磁性トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) が、 6.0×10^{-3} 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 5】

前記磁性トナーのガラス転移温度が、 47 以上 57 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 6】

前記強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D_1) が、 50 nm 以上 200 nm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 7】

前記強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D_1) が、 60 nm 以上 180 nm 以下である請求項 6 に記載の磁性トナー。

【請求項 8】

前記弱固着無機微粒子、および前記中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D_1) が、 5 nm 以上 30 nm 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 9】

前記弱固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D_1) に対する、前記強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D_1) の比が、 4.0 以上 25.0 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 10】

前記磁性トナーの飽和磁化 (M_s) が、 $30.0 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 以上 $40.0 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 以下であり、

前記磁性トナーの残留磁化 (M_r) と前記飽和磁化 (M_s) との比 [M_r / M_s] が、 0.03 以上 0.10 以下である

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 11】

前記無機微粒子が、シリカ微粒子である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 12】

前記結着樹脂が、スチレン系樹脂である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【請求項 13】

前記強固着無機微粒子の含有量が、前記磁性トナー 100 質量部に対して 2.6 質量部以上 4.8 質量部以下である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法などを利用した記録方法に用いられる磁性トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やプリンターなどの画像形成装置は、使用目的および使用環境の多様化が進むとともに、さらなる高速化、高画質化、高安定化が求められている。例えば、従来はオフィス内で使用されることが主流であったプリンターなどが、高温、高湿度などの過酷な環境下でも使用されるようになってきており、そのような場合でも安定した画質を提供することが重要となっている。

10

【0003】

複写機やプリンターにおいては、装置の小型化や省エネ化が進んでおり、これらの点で有利な磁性トナーを用いた磁性一成分現像方式が好ましく用いられる。

【0004】

磁性一成分現像方式では、内部にマグネトロールなどの磁界発生手段を設けたトナー担持体（以下、現像スリーブという）上に、磁性トナー層規制部材（以下、現像ブレードという）により、磁性トナー層を形成する。そして、この磁性トナー層を現像スリーブにより、現像領域に搬送し、現像する。

【0005】

磁性トナーへの電荷付与は、現像ブレードと現像スリーブの当接部（以下、ブレードニップ部という）で、現像ブレードおよび現像スリーブと接触し、その際の摩擦によって帯電する。

20

【0006】

装置の小型化という点においては、現像スリーブの小径化が重要な技術となる。小径化された現像スリーブの場合には、スリーブ裏でのトナーとスリーブの接触面積が小さくなることから、帯電機会が減少する。また、現像ニップ部の現像領域が狭くなることにより、現像スリーブから磁性トナーが飛翔しにくくなり、帯電性が弱い、すなわち現像力が弱い磁性トナーが現像スリーブに留まりやすい。

【0007】

この場合、ブレードニップ内の磁性トナー層において磁性トナーの入れ替わりが悪くなり、磁性トナーの帯電が立ち上がりにくい。

30

【0008】

また、使用環境が多様化していることを考えると、磁性トナーが、例えば、高温多湿環境下に長期放置されることも想定される。その場合、磁性トナーの樹脂成分が軟化することで磁性トナー表面に付着した外添剤が一部埋めこまれる。その状態で長期耐久試験を行うと、ブレードニップ部において磁性トナーがシェアを受けてさらに外添剤が埋没し、長期耐久試験後半には、磁性トナーの流動性が低下し、帯電が立ち上がりにくくなる。

【0009】

特に、磁性トナーにおいては、磁性体含有しない非磁性トナーに比べて、磁性体の分散性が帯電性に大きく影響を与えやすく、磁性トナーの帯電量が立ち上がりにくい場合には様々な画像欠陥を生じやすい。

40

【0010】

こうした課題に対して、磁性トナー内における磁性体の分散状態の指標である誘電特性を制御し、環境変動に伴う現像性の変化を安定させる手法が数多く提案されている。

【0011】

例えば、特許文献1では、高温域および常温域における誘電正接（ \tan ）を制御し、環境変動に伴うトナーの帯電性の変化を小さくするよう試みている。

【0012】

確かに、ある特定の条件下において一定の効果をj得ているが、特に磁性体含有量が多いところでの高度な原材料分散性については十分には言及されておらず、磁性トナーの帯電

50

の立ち上がり性、そして定着性の点では未だ改善の余地があった。

【 0 0 1 3 】

また、特許文献 2 においては、トナーの環境変動を抑制するために、低温低湿条件下の飽和含水率 H L と、高温高湿条件下の飽和含水率 H H との比を特定の範囲内としたトナーが開示されている。

【 0 0 1 4 】

含水率を上記のように制御することにより、確かにある特定の条件下では、画像濃度再現性や転写性について一定の効果をj得ている。しかし、特に着色剤として磁性体を相当量含有させた場合の帯電の立ち上がり性や定着性については言及されておらず、本発明の効果をj得るには不十分であった。

10

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 3 においては、トナー粒子および数平均粒子径が 5 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下の球形粒子を含み、前記球形粒子の遊離率が 5 体積 % 以上 4 0 体積 % 以下である画像形成装置が開示されている。これにより、特定の環境下での像保持体の汚染や像保持体および中間転写体の損傷、ならびに、画像欠陥の抑制に一定の効果はj上げてている。

【 0 0 1 6 】

一方、特許文献 4 においては、大径粒子を固定化し、小径粒子を外添するトナーについて開示されている。これにより、定着離型性の向上と、トナー流動性の安定化を図ることができ、荷電性、搬送性、および、離型性に優れた粉砕トナーをj得ることができるとして

20

【 0 0 1 7 】

さらに、特許文献 5 においては、外添剤の被覆状態を制御し、さらにトナーの誘電特性を制御し、主に停止スジといった課題に有効な技術が開示されている。

【 0 0 1 8 】

しかし、これらの発明においては、球形粒子または大径粒子の固定化条件または遊離条件から推測される、それら粒子の遊離率が比較的高かったりするなど、その他添加される無機微粒子についての付着状態の制御が不十分である。

【 0 0 1 9 】

そのため、無機微粒子の付着状態が変化しやすい高温高湿環境下で保管された後に長期耐久試験を行った場合などでは、磁性トナーの帯電立ち上がり性としては不十分であり、本発明の意図する効果はj得られなかった。

30

【 0 0 2 0 】

また、樹脂組成や粘度の制御も不十分であり、本発明が意図する定着温度領域の確保という観点では不十分であった。

【 0 0 2 1 】

すなわち、保管環境によらず優れた帯電立ち上がり性を長期に渡り維持でき、さらに、幅広い定着温度領域を有する磁性トナーにより、高品位な画像をj得るには依然として改善の余地があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

40

【 0 0 2 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 1 3 4 7 5 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 9 - 2 2 9 7 8 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 9 - 1 8 6 8 1 2 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 0 - 6 0 7 6 8 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 1 3 - 1 5 2 4 6 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 3 】

本発明は、上記のような問題点を解決できる磁性トナーを提供するものである。すなわ

50

ち、保管環境によらず優れた帯電立ち上がり性を長期に渡り維持でき、さらに、幅広い定着温度領域を有する磁性トナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明者らは、高い円形度を持つ磁性トナー粒子に対して無機微粒子を特定の付着状態とすることで、上記問題を解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

【0025】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0026】

結着樹脂および磁性体を含有する磁性トナー粒子と、
該磁性トナー粒子の表面に固着された無機微粒子と、
を含有する磁性トナーであって、

該磁性トナーの平均円形度が0.955以上であり、

該無機微粒子を、該磁性トナー粒子への固着強度に応じて、固着強度の弱い順に、弱固着無機微粒子、中固着無機微粒子、強固着無機微粒子とした場合、

(1) 該弱固着無機微粒子の含有量が、該磁性トナー100質量部中に0.10質量部以上0.30質量部以下であり、

(2) 該中固着無機微粒子が、該弱固着無機微粒子の2.0倍以上5.0倍以下存在し、

(3) X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該磁性トナーの表面の該強固着無機微粒子による被覆率Xが、60.0面積%以上90.0面積%以下であり、

弱固着無機微粒子は、界面活性剤を含むイオン交換水に該磁性トナーを加えた分散液を、振とう速度：46.7cm/秒、振とうの幅：4.0cm、で2分間振とうした場合に剥がれる無機微粒子であり、

中固着無機微粒子は、該振とうでは剥がれないが、強度120W/cm²で30分間の超音波分散により剥がれる無機微粒子であり、

強固着無機微粒子は、該振とうおよび該超音波分散でも剥がれない無機微粒子であることを特徴とする磁性トナー。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、長期保管した際にも優れた帯電の立ち上がり性を維持でき、幅広い定着温度領域を有する磁性トナーを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明に好ましく使用される表面改質装置の一例を示す図

【図2】無機微粒子の外添混合に用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図

【図3】混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図

【図4】画像形成装置の一例を示す図

【図5】磁性トナーの分子量分布曲線

【図6】超音波分散時間と被覆率の関係の一例を示す図

【図7】定荷重押し出し方式の細管式レオメーターを用いて測定された磁性トナーの流動曲線の模式図

【図8】帯電量測定装置の模式図

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】

本発明は、

結着樹脂および磁性体を含有する磁性トナー粒子と、
該磁性トナー粒子の表面に固着された無機微粒子と、
を含有する磁性トナーであって、

10

20

30

40

50

該磁性トナーの平均円形度が0.955以上であり、

該無機微粒子を、該磁性トナー粒子への固着強度に応じて、固着強度の弱い順に、弱固着無機微粒子、中固着無機微粒子、強固着無機微粒子とした場合、

(1) 該弱固着無機微粒子の含有量が、該磁性トナー100質量部中に0.10質量部以上0.30質量部以下であり、

(2) 該中固着無機微粒子が、該弱固着無機微粒子の2.0倍以上5.0倍以下存在し、

(3) X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該磁性トナーの表面の該強固着無機微粒子による被覆率Xが、60.0面積%以上90.0面積%以下であり、

弱固着無機微粒子は、界面活性剤を含むイオン交換水に該磁性トナーを加えた分散液を、振とう速度: 46.7 cm/秒、振とうの幅: 4.0 cm、で2分間振とうした場合に剥がれる無機微粒子であり、

10

中固着無機微粒子は、該振とうでは剥がれないが、強度120 W/cm²で30分間の超音波分散により剥がれる無機微粒子であり、

強固着無機微粒子は、該振とうおよび該超音波分散でも剥がれない無機微粒子であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0031】

本発明者らの検討によれば、上記のような磁性トナーを用いることにより、長期保管後に長期使用するような状況においても、優れた帯電の立ち上がり性(以下、迅速帯電性ともいう)を示す磁性トナーを提供することが可能である。

【0032】

20

磁性トナーにおいて添加される無機微粒子について、固着強度の違いなどによりその存在状態を詳細に制御することにより、上述のような性能を付与しう理由については明確ではないが、本発明者らは以下のように推測している。

【0033】

まず、本発明においては、X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該磁性トナーの表面の該強固着無機微粒子による被覆率Xが60.0面積%以上90.0面積%以下であることが重要である。より好ましくは、63.0面積%以上85.0面積%以下、さらに好ましくは、65.0面積%以上80.0面積%以下である。

【0034】

まず、本発明における強固着無機微粒子についてであるが、これは磁性トナーを水中に分散し、超音波による大きなシエアを与えても磁性トナー粒子の表面から剥がれなかった無機微粒子を指す。そのため、強固着無機微粒子は磁性トナー粒子の表面に埋没し、一体化していると考えている。

30

【0035】

強固着無機微粒子による被覆率Xが60.0面積%以上であるということは、磁性トナー粒子の表面の大部分について無機微粒子が強固に打ちこまれ、ある程度埋没した状態であるといえる。この無機微粒子は、さらなる磁性トナー粒子への埋没は難しく、それ以上の変化は起きにくい。そのため、高温多湿環境下のような無機微粒子の埋没が発生しやすい状況で長期保管された場合でも、初期状態を維持できると考えられる。

【0036】

40

また、一般的に無機微粒子は磁性トナー粒子の表面よりも流動性に優れる。無機微粒子で覆われた磁性トナー粒子の表面は、無機微粒子そのものに近い表面性状となり、高い流動性を得ることから、優れた迅速帯電性が得られていると考えている。

【0037】

上記のことから、磁性トナー粒子の表面を強固着無機微粒子で覆うことで、長期保管、長期使用を経てもなお、優れた迅速帯電性を維持できる。

【0038】

被覆率Xは、強固着無機微粒子の個数平均粒子径、添加量、外添条件などにより制御できる。

【0039】

50

強固着無機微粒子が少ない場合、すなわち、強固着無機微粒子による被覆率 X が60.0面積%未満の場合、磁性トナー粒子の表面の露出部に耐久や長期保管によって無機微粒子が埋没していく。そうすると、現像スリーブ上のトナー層が一部動きにくくなることから、磁性トナーの迅速帯電性は低下する傾向である。

【0040】

一方、強固着無機微粒子が多い場合、すなわち、強固着無機微粒子による被覆率 X が90.0面積%を超える場合、磁性トナー粒子に熱が伝わりにくく、熱定着がしにくくなる。また、強固着無機微粒子によって完全に被覆してしまうと、後述する中固着無機微粒子や弱固着無機微粒子の制御が難しくなる。

【0041】

ここで、上述した強固着無機微粒子による効果は、磁性トナーの円形度が高い場合に顕著に効果が現れる。すなわち、磁性トナーの平均円形度が0.955以上であることが重要である。より好ましくは0.957以上0.980以下である。円形度が高い磁性トナーは、表面の凹凸が少ないため、強固着無機微粒子による被覆率 X を上記範囲に制御しやすくかつ均一に被覆しやすい。そのため、長期放置や耐久による無機微粒子の埋め込みを抑制できる。平均円形度が低い場合、すなわち0.955未満である場合、耐久試験や長期保管において、例えば凸部のような無機微粒子が固着しにくい部分を起点に劣化現象が進行する傾向である。平均円形度は、磁性トナーの製造方法や、製造条件の調整によって上記範囲に調整することが可能である。

【0042】

また、本発明においては、磁性トナー表面の強固着無機微粒子の上に、さらに中固着無機微粒子と弱固着無機微粒子が適量存在することが重要である。

【0043】

ここで、迅速帯電性を高度に維持するためには、中固着無機微粒子および弱固着無機微粒子が、以下の条件を満たすことが重要である。

【0044】

本発明のトナーにおいては、中固着無機微粒子が、弱固着無機微粒子の2.0倍以上5.0倍以下存在するように、無機微粒子の固着状態を制御することが重要である。制御方法としては、例えば、外添工程において、2段階混合を実施し、1段目の外添工程と2段目の外添工程において、それぞれ無機微粒子の添加量や外添強度を調整する方法が挙げられる。また、当該比は、共着させる無機微粒子と弱固着させる無機微粒子の個数平均粒子径を適宜選択することでも制御することができる。より好ましくは、中固着無機微粒子が、弱固着無機微粒子の2.2倍以上5.0倍以下であり、さらに好ましくは、2.5倍以上5.0倍以下である。

【0045】

また、弱固着無機微粒子の含有量が、磁性トナー100質量部中に、0.10質量部以上0.30質量部以下であることが重要である。好ましくは0.12質量部以上0.27質量部以下であり、より好ましくは0.15質量部以上0.25質量部以下である。

【0046】

弱固着無機微粒子の含有量を上記範囲に制御する方法としては、例えば、無機微粒子の添加量の調整や上述のような2段階混合により、1段目、2段目それぞれの外添条件の調整をすることにより制御することができる。

【0047】

弱固着無機微粒子量の測定方法は後述するが、弱固着無機微粒子は、磁性トナー表面で比較的自由に挙動することが可能であると考えられる。弱固着無機微粒子が磁性トナー100質量部中に0.10質量部以上0.30質量部以下存在することにより、磁性トナー間の潤滑性を高め、凝集力を低減する効果を発揮させることができると考えられる。

【0048】

0.10質量部未満ではこの潤滑性および凝集力低減の効果が十分に得られず、0.30質量部を超える場合には、潤滑性が必要以上に高くなりやすく、磁性トナーが密に詰ま

10

20

30

40

50

りやすくなり、かえって流動性を低下させやすい。

【0049】

中固着無機微粒子の測定方法についても後述するが、中固着無機微粒子は、弱固着無機微粒子に比べて埋没しているものの、強固着無機微粒子に比べると、磁性トナー粒子の表面により露出していると考えられる。

【0050】

本発明者らは、この中固着無機微粒子が、固定化されながらも適度に露出している状態により、ブレードニップ内や現像スリーブ裏などの磁性トナーが圧密されるような状態のときに、磁性トナーを回転させる効果を発揮すると推測している。このとき、磁性トナーが自転するだけでなく、他の磁性トナー粒子の表面の中固着無機微粒子と噛みこみ合うような相互作用をすることで、他の磁性トナー粒子をも回転させる効果があると考えている。

10

【0051】

すなわち、中固着無機微粒子の作用により、ブレードニップ部における磁性トナー層内の磁性トナーが大きく混ざり合うことで、磁性トナー間の摩擦による帯電も相まって、磁性トナーが迅速に帯電されると思われる。

【0052】

また、現像スリーブ裏で圧密された磁性トナーがパッキング状態になってしまうと、一部凝集した磁性トナーが現像スリーブに供給されることで、ブレードニップ部の磁性トナー層が不適切に厚くなりやすい。

20

【0053】

その結果、ブレードニップ部において磁性トナーの入れ替わりが遅くなり、磁性トナーの迅速帯電性としては不十分になりやすい。

【0054】

中固着無機微粒子のこれらの作用を最大限に発揮するには、前述のように、中固着無機微粒子が、弱固着無機微粒子の2.0倍以上5.0倍以下存在するように、無機微粒子の固着状態を制御することが重要である。

【0055】

中固着無機微粒子と弱固着無機微粒子がこの量比関係にあるとき、初めて、現像スリーブ裏の磁性トナーにより、現像スリーブ上に均一な磁性トナー層を形成し、かつ、ブレードニップ部における磁性トナー層が素早く混合され続ける。これにより、現像スリーブ上の磁性トナー層内において、磁性トナーの迅速帯電性が格段に向上すると考えられる。

30

【0056】

中固着無機微粒子が、弱固着無機微粒子の5.0倍を超える場合、潤滑性および凝集力低減の作用が、中固着無機微粒子による噛みこみ合う作用に対して弱くなる。その結果、現像スリーブ裏およびブレードニップ部における磁性トナー層の混ざりを加速する効果が得られない。

【0057】

一方、中固着無機微粒子が、弱固着無機微粒子の2.0倍未満の場合、中固着無機微粒子による噛みこみ合う作用が十分に得られず、上記同様、やはり混ざりを加速する効果を十分に得ることができない。

40

【0058】

なお、上述した迅速帯電性を高め、維持する効果は、強固着無機微粒子による被覆率Xが60.0面積%以上90.0面積%以下であり、さらに平均円形度が0.955以上であるときに初めて得ることが可能である。

【0059】

ここで、強固着無機微粒子による被覆率Xが90.0面積%を超える場合には、先述した低温定着性の阻害以外にも、中固着無機微粒子と弱固着無機微粒子の量比関係を本発明の範囲に制御することが難しくなる。

【0060】

50

また、平均円形度が0.955を下回る場合には磁性トナー表面の凹凸が多く、無機微粒子による均一な被覆は達成しにくい。そのため、中固着無機微粒子同士の噛み込みの効果や、弱固着無機微粒子による潤滑性向上の効果が小さくなる。

【0061】

本発明者らは、弱固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)に対する、該強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)の比(強固着無機微粒子のD1/弱固着無機微粒子のD1)が、

好ましくは4.0以上25.0以下、

より好ましくは5.0以上20.0以下、

さらに好ましくは6.0以上15.0以下

であることを実験的に見出した。

【0062】

この理由については明確ではないが、以下のように推測している。

【0063】

前述の弱固着無機微粒子による磁性トナー間の潤滑性向上および凝集力低減の効果をさらに発揮させるためには、磁性トナー粒子の表面に存在する無機微粒子同士のすべり性を活用することが非常に有効であると思われる。

【0064】

さらに、そのためには、比較的自由に挙動可能な弱固着無機微粒子に対して、磁性トナー粒子の表面に強固着されている無機微粒子一粒子の占める面積が大きい方がすべり性を最大限活用できると考えられる。

【0065】

弱固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)に対する、該強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)の比が4.0未満の場合、上記の無機微粒子同士のすべり性が十分に得られにくくなる傾向にある。

【0066】

一方、上記比が25.0を超える場合には、弱固着無機微粒子に対して強固着無機微粒子があまりに大きいため、弱固着無機微粒子の好ましい量を満足しにくく、また、長期耐久試験に伴う埋め込みも抑制しにくくなる傾向にある。

【0067】

また、強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)は、好ましくは50nm以上200nm以下、より好ましくは60nm以上180nm以下、さらに好ましくは70nm以上150nm以下である。

【0068】

強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)が50nm未満の場合、上記のすべり性が十分に得られにくく、また、長期耐久試験に伴う弱固着無機微粒子および中固着無機微粒子の埋没を抑制しにくくなる傾向にある。

【0069】

一方、強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)が200nmを超える場合、磁性トナーの表面の該強固着無機微粒子による被覆率Xが60.0面積%以上に調整しにくくなる傾向にある。

【0070】

強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)は、強固着させる無機微粒子を適宜選択することにより制御することができる。

【0071】

また、弱固着無機微粒子および/または中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒子径(D1)が5nm以上30nm以下であることが好ましい。より好ましくは5nm以上25nm以下、さらに好ましくは5nm以上20nm以下である。

【0072】

上記範囲であることにより、弱固着無機微粒子においては潤滑性および凝集力低減効果

10

20

30

40

50

を發揮させやすい。また、中固着無機微粒子においては、噛みこみによる磁性トナーの攪拌効果を發揮させやすい。

【0073】

さらに、本発明の磁性トナーにおいては、周波数100kHz、温度30℃における誘電正接($\tan \delta$)が 6.0×10^{-3} 以下であることが好ましい。

【0074】

ここで誘電率を測定する条件として周波数を100kHzとしたのは、磁性体の分散状態を検証するために好適な周波数であるためである。100kHzより低周波数であると安定して測定しにくくなり、磁性トナーの誘電率の差が見づらくなる傾向がある。また120kHzで測定したところ、100kHzとほぼ同じ値が安定して得られ、それ以上の高周波数の場合は、性能差のある磁性トナー間で、誘電率差がやや小さくなる傾向があった。また、温度30℃というのは画像プリント中のカートリッジ内部の温度を想定した場合に、低温時から高温時までの磁性トナー物性を代表できる温度である。

【0075】

$\tan \delta$ を比較的 low に制御することにより、磁性トナー中で、磁性体が高度に均一分散されているために、電荷がリークしにくくなる。

【0076】

すなわち、 $\tan \delta$ を好ましくは本発明の範囲に制御することによって、磁性トナー粒子が帯電しやすく、電荷をリークさせにくい特性となり、その結果、上述した弱固着、中固着、強固着無機微粒子の効果と相まって、より迅速帯電性を向上する。

【0077】

磁性トナーの誘電正接は、磁性体の分散状態の制御などにより調整することができる。

【0078】

誘電正接は、磁性トナー中の磁性体の均一分散により低くすることができる。例えば、磁性トナー製造工程における、熔融混練時の混練時温度を上げて混練物の粘度を低下させることにより、磁性体の均一分散を促進させることができる。また、磁性体を減らすと、磁性トナー粒子内に凝集体が含まれる頻度が低くなり、均一分散傾向となるため、誘電正接としても下がる傾向である。

【0079】

上述のように、磁性体を均一分散させ、誘電正接を低く制御するためには、熔融混練工程を有する、粉碎法が好ましく用いられる。一方、水系媒体中における製造方法も知られているが、 $\tan \delta$ を本発明で述べる範囲にまで低下させるという観点では適さない。例えば、溶解懸濁法や懸濁重合法で磁性トナー粒子を製造すると、磁性体が表面近傍に存在する確率が高まるために誘電正接は大きくなる傾向であり、 6.0×10^{-3} 以下とすることは難しい。

【0080】

また、磁性トナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメーターを用いて測定された軟化温度(T_s)は60.0℃以上73.0℃以下であり、軟化点(T_m)との差($T_m - T_s$)が45.0℃以上57.0℃以下であることが好ましい。

【0081】

軟化温度(T_s)と軟化点(T_m)はどちらも磁性トナーの溶融し易さの指標であるが、軟化温度は磁性トナーの溶け始めの温度、軟化点は磁性トナーが完全に溶解してしまう温度、と置き換えて考えることができる。低い定着温度のとき、耐熱フィルムと支持ローラーで形成される定着領域における記録媒体の温度は、紙の場合100℃以下になることがある。このような温度でも磁性トナーが軟化し、圧力により迅速に粒子が密着するよう制御することで、トナー粒子間の空隙が無くなり、熱伝導が効率的に行われるようになることから、定着に有利である。

【0082】

軟化温度(T_s)は、このような低温における磁性トナーの軟化のしやすさを高度に制御することができる。軟化温度(T_s)が73.0℃以下であると、上記のような定着に

10

20

30

40

50

厳しい条件下でも磁性トナーが溶融しやすく、定着が良好に行われる。しかしながら、軟化温度 (T_s) が 60.0 を下回ると低温定着には好ましいが、保存安定性の観点では適さない。

【0083】

軟化温度 (T_s) は離型剤の組成と、結着樹脂中における低分子量重合体の含有量によって、調整することができる。また、軟化点 (T_m) は高分子量重合体の含有量や分子量によって調整することができる。

【0084】

上述のように T_s を下げることで低温定着性を伸ばすことができるが、一方で $T_m - T_s$ をある程度大きく取っておくことも大切である。 $T_m - T_s$ は低温定着性、高温オフセット性を満足する領域、すなわち定着領域の広さに対応する指標である。本発明者らの検討結果によると、 $T_m - T_s$ を 45.0 以上であれば十分な定着領域が確保できるが、 57.0 を超えると、低温定着性か高温オフセット性どちらかの性能が低下する傾向にある。

10

【0085】

本発明の磁性トナーは、テトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定された分子量分布において、分子量 4000 以上 8000 以下の領域にメインピーク (M_A) を有し、かつ、分子量 100000 以上 500000 以下の領域にサブピーク (M_B) を有し、かつ、メインピークの面積 (S_A) とサブピークの面積 (S_B) を合計した総面積に対する、メインピークの面積の比率 ($S_A / (S_A + S_B)$) が、 70% 以上であることが好ましい。

20

【0086】

ここで、図5に示すように、メインピーク (M_A) とサブピーク (M_B) の間には極小値 (M_{min}) が存在する。そして、分子量 4000 から極小値 (M_{min}) までの分子量分布曲線の面積を S_A とし、極小値 (M_{min}) から分子量 500000 までの分子量分布曲線の面積を S_B とする。

【0087】

本発明において、メインピークの分子量 (M_A) を 4000 以上 10000 以下と低い領域で制御することにより低温定着をより高度に達成することができる。メインピークの分子量 (M_A) が 10000 を超えると低温定着性に劣り、 4000 未満にすると保存安定性に劣る傾向にある。また、サブピークの分子量を (M_B) 100000 以上 500000 以下とすることにより、優れた耐オフセット性を維持することができる。 100000 未満であると高温オフセットが発生しやすく、 500000 を超えると定着阻害が発生しやすい傾向にある。このとき、メインピークの面積 (S_A) とサブピークの面積 (S_B) を合計した総面積に対する、メインピークの面積の比率 ($S_A / (S_A + S_B)$) が、 70% 以上であると、低温定着と耐オフセット性が両立できるため、好ましい。 70% を下回ると、低温定着に寄与する分子量 5000 以上 10000 以下の成分が少なくなる傾向にある。

30

【0088】

なお、上記分子量分布は、低分子量重合体と、高分子量重合体を併用することで調整することができる。ここで、「低分子量重合体」とは、ピーク分子量が、 $4000 \sim 10000$ 程度のものを意味する。一方、「高分子量重合体」とは、ピーク分子量が、 $10万 \sim 50万$ 程度のものを意味する。

40

【0089】

本発明における磁性トナーの結着樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、および、ポリウレタン樹脂などが挙げられるが、特に限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。中でも磁性体や離型剤などの分散性の観点で、スチレン系樹脂を主成分とすることが好ましい。なお、結着樹脂の主成分とは、本発明においては、結着樹脂中の少なくとも 50 質量% 以上と定義する。

【0090】

50

好ましく用いることのできるスチレン系樹脂としては、具体的にスチレン - 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が挙げられる。これらは単独でまたは複数種を組み合わせ用いることができる。

10

【0091】

本発明の磁性トナーのガラス転移温度 (T_g) は 47°C 以上 57°C 以下であることが好ましい。ガラス転移温度が 47°C 以上 57°C 以下であると、良好な定着性を維持しつつ保存安定性、そして耐久現像性を向上できるために好ましい。

【0092】

また樹脂または磁性トナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製の DSC - 7 や TA インストルメンツジャパン社製の DSC 2920 を用いて、ASTM D3418 - 82 に準じて測定することができる。

【0093】

本発明の磁性トナーは、低温定着性の観点から、離型剤としてエステル化合物を含有し、磁性トナーが、示差走査熱量計 (DSC) による測定において 50°C 以上 80°C 以下に最大吸熱ピークを有することが好ましい。

20

【0094】

エステル化合物としては、ベヘン酸ベヘニル、パルミチン酸パルミチル、ステアリン酸ステアリル、リグノセリン酸リグノセリル、グリセリントリベヘネート、カルナウバワックスなどの飽和脂肪酸モノエステル類が挙げられる。

【0095】

より好ましいエステル化合物は、炭素数が 36 以上 48 以下の 1 官能エステル化合物である。

30

【0096】

また、エステル化合物として、前述の 1 官能エステル化合物の他、 2 官能エステル化合物をはじめ、 4 官能や 6 官能などの多官能エステル化合物を用いることもできる。具体的には、

セバシン酸ジベヘニル、ドデカン二酸ジステアリル、オクタデカン二酸ジステアリルなどの飽和脂肪族ジカルボン酸と飽和脂肪族アルコールとのジエステル化物；

ノナンジオールジベヘネート、ドデカンジオールジステアレートなどの飽和脂肪族ジオールと飽和脂肪酸とのジエステル化物；グリセリントリベヘネート、グリセリントリステアレートなどのトリアルコール類と飽和脂肪酸のトリエステル化物；

グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネートなどのトリアルコール類と飽和脂肪酸との部分エステル化物；

40

などが挙げられる。

【0097】

ただし、このような多官能エステル化合物の場合には、後述する熱風による表面改質工程を実施する場合には、磁性トナー表面に染み出しやすい場合があり、その結果、均一帯電性や耐久現像性が低下しやすくなる傾向にある。

【0098】

その他、本発明において、用いることができる離型剤としては、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその誘導体；

50

モンタンワックスおよびその誘導体；
フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体；
ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体；
カルナバワックス、キャンデリラワックスなど天然ワックスおよびその誘導体；
エステルワックス
などが挙げられる。ここで、誘導体とは酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0099】

これらの離型剤は、単独または二種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0100】

本発明の磁性トナーに離型剤を用いる場合、結着樹脂100質量部に対し離型剤を0.5質量部以上10質量部以下用いることが好ましい。0.5質量部以上10質量部以下であると、低温定着性が向上するとともに、磁性トナーの保存安定性を損なわないため好ましい。

【0101】

また、これらの離型剤は、樹脂製造時、樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、磁性トナー製造中の熔融混練時に添加する方法などにより結着樹脂に含有させることができる。

【0102】

磁性トナーが、示差走査熱量計(DSC)による測定において50以上80以下に最大吸熱ピークを有するように制御しやすい点で、離型剤の最大吸熱ピーク温度は50以上80以下であることが好ましい。

【0103】

本発明においては、磁性トナーが50以上80以下に最大吸熱ピークを有することで、定着時に磁性トナーが可塑化しやすく、低温定着性が良化する。また、耐久現像性も維持されやすいと同時に、長期間保存しても離型剤の染み出しなども生じにくく好ましい。

【0104】

磁性トナーが50以上75以下に最大吸熱ピークを有することがより好ましい。

【0105】

本発明において、最大吸熱ピークのピークトップ温度の測定は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。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。

【0106】

具体的には、磁性トナー約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/分で測定を行う。なお、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30~200の範囲におけるDSC曲線から磁性トナーの最大吸熱ピークのピークトップ温度を求める。

【0107】

本発明において、磁性トナーに含まれる磁性体としては、マグネタイト、マグヘナイトもしくはフェライトなどの酸化鉄、鉄、コバルトもしくはニッケルのような金属、またはこれらの金属とアルミニウム、銅、マグネシウム、スズ、亜鉛、ベリリウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステンもしくはバナジウムのような金属との合金、または、それらの混合物などが挙げられる。

【0108】

上記磁性体は一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が $0.50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 0.30 \mu\text{m}$ である。

【0109】

また、本発明において好ましい磁性トナーの磁気特性に制御しやすい点で、磁性体の磁場 79.6 kA/m において、以下のような磁気特性に制御するが好ましい。

【0110】

すなわち、飽和磁化 (s) が $40 \sim 80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (より好ましくは $50 \sim 70 \text{ Am}^2/\text{kg}$) であり、残留磁化 (r) が $1.5 \sim 6.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 5.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましい。

【0111】

本発明の磁性トナーは、磁性体を 35 質量%以上 50 質量%以下含有することが好ましく、 40 質量%以上 50 質量%以下含有することがより好ましい。磁性トナーにおける磁性体の含有量が 35 質量%未満の場合には、現像スリーブ内のマグネットロールとの磁気引力が低下し、カブリが悪化する傾向にある。一方、磁性体の含有量が 50 質量%を超える場合には、現像性が低下することにより、濃度が低下する場合がある。

【0112】

なお、磁性トナー中の磁性体の含有量は、パーキンエルマー社製熱分析装置 TGA Q5000 IR などを用いて測定することができる。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度 25 /分 で常温から 900 まで磁性トナーを加熱し、 $100 \sim 750$ の減量質量を磁性トナーから磁性体を除いた成分の質量とし、残存質量を磁性体量とする。

【0113】

本発明の磁性トナーは、磁場 79.6 kA/m における、飽和磁化 (s) が $30.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $40.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であることが好ましく、 $32.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $38.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であることがより好ましい。また、残留磁化 (r) の飽和磁化 (s) に対する比 $[r/s]$ が 0.03 以上 0.10 以下であることが好ましく、 0.03 以上 0.06 以下であることがより好ましい。

【0114】

飽和磁化 (s) は、磁性体の粒径や形状、添加元素などにより制御できる。

【0115】

また、好ましくは、残留磁化 (r) が $3.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下、より好ましくは、 $2.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下、さらに好ましくは、 $2.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下である。

【0116】

r/s が小さいということは、磁性トナーの残留磁化が小さいことを意味する。

【0117】

ここで、磁性一成分現像方式においては、現像スリーブ内部に存在する多極のマグネットの影響で磁性トナーは現像スリーブに取り込まれたり、吐き出されたりする。吐き出された磁性トナー (現像スリーブから離れた磁性トナー) は r/s が小さいと磁気凝集しにくい。このような磁性トナーが再び取り込み極で現像スリーブに付着し、ブレードニップ部に突入すると磁気凝集が少ない状態であるため、ブレードニップ部での磁性トナーの入れ替わりが効率良く行われ、迅速に帯電が立ち上がりやすい。

【0118】

なお、 $[r/s]$ は、磁性トナーが含有する磁性体の粒径、形状、および、磁性体を製造する際に添加する添加剤を調整することで、上記範囲に調整することが可能である。具体的には、磁性体にシリカやリンなどを添加することによって s を高く保ったまま、 r をより低くすることが可能となる。また、磁性体の表面積が小さいほど r は小さくなり、形状は八面体よりも磁気異方性が小さな球形の方が r は小さくなる。これらを組み合わせることにより、 r を非常に低くすることが可能となり、 r/s を 0.10 以下に制御することができる。

【0119】

本発明において磁性トナー、および、磁性体の磁化の強さ (s) および残留磁化 (r)

10

20

30

40

50

r)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で測定する。外部磁場が79.6kA/mにて測定する理由については以下のとおりである。一般的に、現像スリーブ中に固定されているマグネットローラーの現像極の磁力は79.6kA/m(1000エルステッド)前後である。このため、外部磁場79.6kA/mで残留磁化を測定することにより現像領域での磁性トナー挙動を捉えることができるからである。

【0120】

本発明の磁性トナーにおいては、荷電制御剤を添加することが好ましい。なお、本発明においては、結着樹脂自体は負帯電性が高いので、負帯電性トナーであることが好ましい。

10

【0121】

負帯電用の荷電制御剤としては、例えば、有機金属錯化合物、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯化合物；アセチルアセトン金属錯化合物；芳香族ヒドロキシカルボン酸または芳香族ダイカルボン酸の金属錯化合物などが挙げられる。

【0122】

負帯電用の荷電制御剤としては、例えばSpilon Black TRH、T-77、T-95(保土谷化学社)、BONTRON(登録商標)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89(オリエント化学社)が挙げられる。

【0123】

これらの荷電制御剤は単独または二種以上組み合わせて用いることが可能である。これらの荷電制御剤の使用量は、磁性トナーの帯電量の点から、結着樹脂100質量部あたり好ましくは0.1~10.0質量部、より好ましくは0.1~5.0質量部である。

20

【0124】

磁性トナー粒子表面に固着させる無機微粒子としては、シリカ微粒子、チタニア微粒子、アルミナ微粒子から選択される少なくとも1種が好ましい。このような無機微粒子は、流動性向上効果や硬度の観点で類似しているため、磁性トナー粒子表面の固着状態の制御により、均一帯電性が得られやすい。また、磁性トナーに含有される無機微粒子の総量に対して、85%以上がシリカ微粒子であることが好ましい。これは、上記無機微粒子の中でも、シリカ微粒子が最も帯電特性に優れ、本発明の効果を発揮しやすいためである。

【0125】

本発明の磁性トナーには、前記のように固着強度を制御した無機微粒子だけでなく、他の有機または無機微粒子を添加してもよい。例えば、シリカ微粒子、フッ素樹脂粒子、ステアリン酸亜鉛粒子、ポリフッ化ビニリデン粒子のような滑剤；

30

酸化セリウム粒子、炭化ケイ素粒子、アルカリ土類金属のチタン酸塩の微粒子；

具体的にはチタン酸ストロンチウム微粒子、チタン酸バリウム微粒子、チタン酸カルシウム微粒子などの研磨剤

などが挙げられる。また、シリカなどのスペーサー粒子を本発明の効果に影響を与えない程度に少量用いることもできる。中でも、シリカ微粒子は流動性を著しく良化させ、本発明の効果を発揮しやすいため、好ましい。

40

【0126】

固着強度を制御した無機微粒子は、磁性トナーに良好な流動性を付与させるために、窒素吸着によるBET法で測定した比表面積(BET比表面積)が20m²/g以上350m²/g以下のものが好ましい。より好ましくは25m²/g以上300m²/g以下である。

【0127】

上記窒素吸着によるBET法で測定した比表面積(BET比表面積)の測定は、JIS Z 8830(2001年)に準じて行う。測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000(島津製作所社製)」を用いる。

50

【0128】

固着強度を制御した無機微粒子は、疎水化処理を施したものであることが好ましく、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が40%以上、より好ましくは50%以上となるように疎水化処理したものが特に好ましい。

【0129】

上記疎水化処理の方法としては、有機ケイ素化合物、シリコンオイルまたは長鎖脂肪酸などで処理する方法が挙げられる。

【0130】

上記有機ケイ素化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルククロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンなどが挙げられる。これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。

10

【0131】

上記シリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 γ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイルまたはフッ素変性シリコンオイルなどが挙げられる。

【0132】

上記長鎖脂肪酸は炭素数が10～22の脂肪酸を好適に用いることができ、直鎖脂肪酸であっても、分岐脂肪酸であってもよい。また、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれも用いることが可能である。

20

【0133】

この中で、炭素数が10～22の直鎖の飽和脂肪酸は無機微粒子の表面を均一に処理しやすく、非常に好ましい。

【0134】

直鎖の飽和脂肪酸としては、例えばカプリン酸、ラウリン酸、ミルスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸などが挙げられる。

【0135】

本発明に用いられる無機微粒子の中でも、シリカ微粒子をシリコンオイルにより処理したものが好ましい。より好ましくは、シリカ微粒子をケイ素化合物とシリコンオイルにより処理したものであり、疎水化度を好適に制御できる。

30

【0136】

シリカ微粒子をシリコンオイルで処理する方法としては、例えば、ケイ素化合物で処理された無機微粒子とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて直接混合する方法や、無機微粒子にシリコンオイルを噴霧する方法が挙げられる。あるいは、適当な溶剤にシリコンオイルを溶解または分散させた後、無機微粒子を加えて混合し、溶剤を除去する方法でもよい。

【0137】

シリコンオイルの処理量は、良好な疎水性を得るために、シリカ微粒子100質量部に対し1質量部以上40質量部以下であることが好ましく、3質量部以上35質量部以下であることがより好ましい。

40

【0138】

本発明の磁性トナーは、現像性や定着性のバランスの観点から、重量平均粒径(D₄)が、7.0 μ m以上12.0 μ m以下であることが好ましい。より好ましくは7.5 μ m以上11.0 μ m以下、さらに好ましくは、7.5 μ m以上10.0 μ m以下である。

【0139】

また、本発明の磁性トナーは、平均円形度が0.955以上、より好ましくは、0.957以上であることが好ましい。

【0140】

以下に、本発明の磁性トナーの製造方法について例示するが、これに限定されるわけで

50

はない。

【 0 1 4 1 】

本発明の磁性トナーは、無機微粒子の固着状態を調整することができ、好ましくは平均円形度を調整する工程を有する製造方法であれば、特に限定されず、公知の方法によって製造することができる。

【 0 1 4 2 】

そのような製造方法としては、以下の方法を好適に例示できる。まず、結着樹脂および磁性体、ならびに、必要に応じて、離型剤および荷電制御剤などのその他の材料を、ヘンシェルミキサーまたはボールミルのような混合機により十分混合する。その後、ロール、ニーダーおよびエクストルーダーのような熱混練機を用いて熔融、捏和および混練して樹脂類を互いに相溶せしめる。

10

【 0 1 4 3 】

得られた熔融混練物を冷却固化後に粗粉碎、微粉碎、分級を行い、得られた磁性トナー粒子に、無機微粒子などの外添剤を外添混合することによって、磁性トナーを得ることができる。

【 0 1 4 4 】

上記混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）などが挙げられる。

20

【 0 1 4 5 】

上記混練機としては、
K R C ニーダー（栗本鉄工所社製）；
ブス・コ・ニーダー（B u s s 社製）；
T E M 型押し出し機（東芝機械社製）；
T E X 二軸混練機（日本製鋼所社製）；
P C M 混練機（池貝鉄工所社製）；
三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；
ニーデックス（三井鉱山社製）；
M S 式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；
バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）
などが挙げられる。

30

【 0 1 4 6 】

上記粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；I D S 型ミル、P J M ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；S K ジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング）などが挙げられる。

40

【 0 1 4 7 】

このうち、ターボミルを使用し、微粉碎時の排気温度を調整することにより、平均円形度の制御が可能である。排気温度を低く（例えば 4 0 以下）すると、平均円形度の値が小さくなり、排気温度を高く（例えば 5 0 前後）すると、平均円形度の値が大きくなる。

【 0 1 4 8 】

上記分級機としては、クラッシャー、マイクロンクラッシュファイアー、スペディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（A T P）、T S P セパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；Y M マイクロカット（安川商事社製）などが挙げられ

50

る。

【 0 1 4 9 】

粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、
ウルトラソニック（晃栄産業社製）；
レゾナシブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；
バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；
ソニクリーン（新東工業社製）；
ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；
ミクロシフター（楨野産業社製）；
円形振動篩い
などが挙げられる。

10

【 0 1 5 0 】

本発明に係る磁性トナーを作製するには、上述したような磁性トナー構成材料を混合機により十分混合した後、混練機を用いてよく混練し、冷却固化後粗粉碎を行った後に微粉碎、分級を行って磁性トナー粒子を得る。必要に応じて、分級工程後に表面改質装置を用いて、磁性トナー粒子の表面改質や平均円形度の調整を行って、最終的に磁性トナー粒子を得てもよい。

【 0 1 5 1 】

磁性トナー粒子を得たのち、さらに無機微粒子を添加し、好ましくは後述する混合処理装置を用いて、外添混合処理することにより、本発明に係る磁性トナーを製造することができる。

20

【 0 1 5 2 】

本発明において特に好ましい磁性トナーの製造工程としては、例えば瞬間的に磁性トナー粒子の表面に高温の熱風を吹きつけ、直後に冷風によって磁性トナー粒子を冷却することによって磁性トナー粒子の表面改質を行う熱風処理工程が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

このような熱風処理工程によってトナー粒子の表面を改質することは、磁性トナー粒子に過度の熱を加えることがないので原材料成分の変質を防ぎつつ磁性トナー粒子の表面改質を行うことができるとともに、本発明において好ましい平均円形度に調整しやすい。

【 0 1 5 4 】

磁性トナー粒子の熱風処理工程には、例えば、図 1 に示すような表面改質装置を用いることができる。図 1 に示す表面改質装置において、トナー粒子（磁性トナー粒子）5 1 はオートフィーダー 5 2 で供給ノズル 5 3 を通じて、一定量で表面改質装置内部 5 4 に供給される。表面改質装置内部 5 4 はブロワー 5 9 で吸引されているので、供給ノズル 5 3 から導入されたトナー粒子（磁性トナー粒子）5 1 は機内に分散する。機内に分散にされた磁性トナー粒子 5 1 は、熱風導入口 5 5 から導入される熱風で、瞬間的に熱が加えられて表面改質される。ここでは、ヒーターにより熱風を発生させているが、磁性トナー粒子の表面改質に十分な熱風を発生させられるものであれば装置は特に限定されない。

30

【 0 1 5 5 】

熱風の温度は、好ましくは 1 8 0 ~ 4 0 0 であり、より好ましくは 2 0 0 ~ 3 5 0 である。熱風流量としては、好ましくは、 $4 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 1 0 \text{ m}^3 / \text{分}$ であり、より好ましくは、 $5 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 8 \text{ m}^3 / \text{分}$ である。

40

【 0 1 5 6 】

また、冷風流量としては、好ましくは、 $2 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 6 \text{ m}^3 / \text{分}$ であり、より好ましくは、 $3 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 5 \text{ m}^3 / \text{分}$ である。

【 0 1 5 7 】

ブロー風量としては、好ましくは、 $1 0 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 3 0 \text{ m}^3 / \text{分}$ であり、より好ましくは、 $1 2 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 2 5 \text{ m}^3 / \text{分}$ である。

【 0 1 5 8 】

インジェクションエア流量は、好ましくは、 $0 . 2 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 3 \text{ m}^3 / \text{分}$ であり、より

50

好ましくは、 $0.5 \text{ m}^3 / \text{分} \sim 2 \text{ m}^3 / \text{分}$ である。

【0159】

図1に示す表面改質装置において、表面改質されたトナー粒子（表面改質された磁性トナー粒子）57は、冷風導入口56から導入される冷風で瞬時に冷却される。本発明では冷風には液体窒素を用いているが、表面改質された磁性トナー粒子57を瞬時に冷却することができれば、手段は特に限定されない。冷風の温度は、好ましくは $2 \sim 15$ であり、より好ましくは $2 \sim 10$ である。表面改質された磁性トナー粒子57はブロワー59で吸引されて、サイクロン58で捕集される。

【0160】

本発明においては、特に、この熱風処理工程は、強固着無機微粒子の固着状態の調整の点で、非常に好ましい。強固着無機微粒子の固着状態の調整は具体的には以下のように実施することができる。

【0161】

まず磁性トナー粒子に、上記混合機により、無機微粒子を外添混合処理し、熱風処理前磁性トナー粒子を得る。その後、熱風処理前磁性トナー粒子を、図1に示す表面改質装置に供給し、上記のように熱風処理を行うことにより、外添混合処理された無機微粒子が熱風により半溶融した結着樹脂に覆われることで、強い強度で固着化される。このように、磁性トナー粒子に、シリカ微粒子を外添混合処理し、熱風処理を行うことが好ましい。その後さらに、シリカ微粒子を外添混合することが好ましい。

【0162】

この際、熱風処理前磁性トナー粒子に添加する無機微粒子の選択および添加量の調整、さらに熱風処理の処理条件の適正化により、強固着無機微粒子の固着状態を調整することが可能である。

【0163】

特に、本発明で重要な特徴である、強固着無機微粒子による被覆率 X を 60.0 面積%以上とする場合、熱風処理を行うことが好ましい。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

【0164】

次に、本発明において、好ましい外添混合処理装置について説明する。

【0165】

本発明における強固着無機微粒子による被覆率 X が 60.0 面積%以上である場合に、中固着無機微粒子および弱固着無機微粒子が上記の状態を満たすためには、図2に示すような以下の外添混合処理装置を用いることが非常に好ましい。

【0166】

当該混合処理装置は、磁性トナー粒子と無機微粒子に対して、狭いクリアランス部において、シアがかかる構成になっているために、無機微粒子を二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、トナー粒子の表面に付着させることができる。

【0167】

そのため、本発明のように強固着無機微粒子による被覆率が 60.0 面積%以上である場合にも、弱固着無機微粒子と中固着無機微粒子の量を制御しやすく非常に好ましい。

【0168】

さらに、後述するように、回転体の軸方向において、磁性トナー粒子と無機微粒子が循環しやすく、固着が進む前に十分に均一混合されやすい点で、本発明で好ましい無機微粒子の固着状態に制御しやすい。

【0169】

一方、図3は、上記混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図である。以下、上記無機微粒子の外添混合工程について図2および図3を用いて説明する。

【0170】

上記無機微粒子を外添混合する混合処理装置は、少なくとも複数の攪拌部材3が表面に設置された回転体2と、回転体2を回転駆動する駆動部8（7は中心軸を示す。）と、攪

10

20

30

40

50

拌部材 3 と間隙を有して設けられた本体ケーシング 1 とを有する。

【 0 1 7 1 】

本体ケーシング 1 の内周部と、攪拌部材 3 との間隙（クリアランス）は、磁性トナー粒子に均一にシェアを与え、無機微粒子を二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、磁性トナー粒子の表面に付着しやすくするために、一定かつ微小に保つことが好ましい。

【 0 1 7 2 】

また本装置は、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下である。図 2 において、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径（回転体 2 から攪拌部材 3 を除いた胴体部の径）の 1 . 7 倍である例を示す。本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下であると、磁性トナー粒子に力が作用する処理空間が適度に限定されるため、二次粒子となっている無機微粒子に十分に衝撃力が加わるようになる。

10

【 0 1 7 3 】

また、上記クリアランスは、本体ケーシングの大きさに応じて、調整することが好ましい。本体ケーシング 1 の内周部の径の、1 % 以上 5 % 以下程度とすることで、無機微粒子に十分なシェアをかけることができる。具体的には、本体ケーシング 1 の内周部の径が 1 3 0 mm 程度の場合は、クリアランスを 2 mm 以上 5 mm 以下程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 8 0 0 mm 程度の場合は、1 0 mm 以上 3 0 mm 以下程度とすればよい。

【 0 1 7 4 】

20

本発明における無機微粒子の外添混合工程は、混合処理装置を用い、駆動部 8 によって回転体 2 を回転させ、混合処理装置中に投入された磁性トナー粒子および無機微粒子を攪拌、混合することで、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子を外添混合処理する。

【 0 1 7 5 】

図 3 に示すように、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、回転体 2 の回転に伴って、磁性トナー粒子および無機微粒子を回転体の軸方向の一方向に送る送り用攪拌部材 3 a として形成される。また、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、磁性トナー粒子および無機微粒子を、回転体 2 の回転に伴って、回転体の軸方向の他方向に戻す戻し用攪拌部材 3 b として形成されている。

【 0 1 7 6 】

30

ここで、図 2 のように、原料投入口 5 と製品排出口 6 が本体ケーシング 1 の両端部に設けられている場合には、原料投入口 5 から製品排出口 6 へ向かう方向（図 3 で右方向）を「送り方向」という。

【 0 1 7 7 】

すなわち、図 3 に示すように、送り用攪拌部材 3 a の板面は送り方向 1 3 に磁性トナー粒子および無機微粒子を送るように傾斜している。一方、攪拌部材 3 b の板面は戻り方向 1 2 に磁性トナー粒子および無機微粒子を送るように傾斜している。

【 0 1 7 8 】

これにより、「送り方向 1 3」への送りと、「戻り方向 1 2」への送りとを繰り返し行いながら、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子の外添混合処理を行う。

40

【 0 1 7 9 】

また、攪拌部材 3 a と 3 b は、回転体 2 の円周方向に間隔を置いて配置した複数枚の部材が一組となっている。図 3 に示す例では、攪拌部材 3 a、3 b が回転体 2 に互いに 1 8 0 度の間隔で 2 枚の部材が一組をなしているが、1 2 0 度の間隔で 3 枚、あるいは 9 0 度の間隔で 4 枚、というように多数の部材を一組としてもよい。

【 0 1 8 0 】

図 3 に示す例では、攪拌部材 3 a と 3 b は等間隔で、計 1 2 枚形成されている。

【 0 1 8 1 】

さらに、図 3 において、D は攪拌部材の幅、d は攪拌部材の重なり部分を示す間隔を示す。磁性トナー粒子および無機微粒子を、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、

50

図 3 における回転体 2 の長さに対して、D は 20 % 以上 30 % 以下程度の幅であることが好ましい。図 3 においては、23 % である例を示す。さらに攪拌部材 3 a と 3 b は攪拌部材 3 a の端部位置から垂直方向に延長線を引いた場合、攪拌部材 3 b と攪拌部材 3 a の重なり部分 d をある程度有することが好ましい。これにより、二次粒子となっている無機微粒子に効率的にシェアをかけることが可能である。D に対する d は、10 % 以上 30 % 以下であることがシェアをかける点で好ましい。

【0182】

なお、羽根の形状に関しては、図 3 に示すような形状以外にも送り方向および戻り方向に磁性トナー粒子を送ることができ、クリアランスを維持することができる構造であればよい。具体的には、曲面を有する形状や先端羽根部分が棒状アームで回転体 2 に結合されたパドル構造がある。

10

【0183】

以下、図 2 および図 3 に示す装置の模式図にしたがって、本発明をさらに詳細に説明する。

【0184】

図 2 に示す装置は、少なくとも複数の攪拌部材 3 が表面に設置された回転体 2 と、回転体 2 を回転駆動する駆動部 8 と、攪拌部材 3 と間隙を有して設けられた本体ケーシング 1 を有する。さらに、本体ケーシング 1 の内側および回転体端部側面 10 にあって、冷熱媒体を流すことのできるジャケット 4 を有している。

【0185】

20

さらに、図 2 に示す装置は、磁性トナー粒子および無機微粒子を導入するために、本体ケーシング 1 上部に形成された原料投入口 5 を有する。さらに、外添混合処理された磁性トナーを本体ケーシング 1 から外に排出するために、本体ケーシング 1 下部に形成された製品排出口 6 を有している。

【0186】

さらに、図 2 に示す装置は、原料投入口 5 内に、原料投入口用インナーピース 16 が挿入されており、製品排出口 6 内に、製品排出口用インナーピース 17 が挿入されている。

【0187】

本発明においては、まず、原料投入口 5 から原料投入口用インナーピース 16 を取り出し、磁性トナー粒子を原料投入口 5 より処理空間 9 に投入する。次に無機微粒子を原料投入口 5 より処理空間 9 に投入し、原料投入口用インナーピース 16 を挿入する。次に、駆動部 8 により回転体 2 を回転させ（11 は回転方向を示す。）、上記で投入した処理物を、回転体 2 表面に複数設けられた攪拌部材 3 により攪拌、混合しながら外添混合処理する。

30

【0188】

なお、投入する順序は、先に無機微粒子を原料投入口 5 より投入し、次に、磁性トナー粒子を原料投入口 5 より投入しても構わない。また、ヘンシェルミキサーのような混合機であらかじめ、トナー粒子と無機微粒子を混合した後、混合物を、図 2 に示す装置の原料投入口 5 より投入しても構わない。

【0189】

40

また、本発明では、強固着無機微粒子による被覆率 X が 60 . 0 面積 % 以上であるために、磁性トナー粒子と無機微粒子の一部を一度混合した後、さらに残りの無機微粒子を添加して混合する、2 段階混合を行うことが好ましい。

【0190】

この 2 段階混合により、無機微粒子が付着しにくい、見かけ上硬度の高い磁性トナー粒子の表面に対しても、中固着無機微粒子が効率よく形成しやすいなど、無機微粒子の固着制御がしやすく好ましい。

【0191】

特に、中固着無機微粒子量を適正なものとするうえで、図 2 のような外添混合処理装置を用いることが好ましい。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

50

【0192】

より具体的には、外添混合処理条件として、駆動部8の動力を、 0.2 W/g 以上 2.0 W/g 以下に制御することが、上述の固着制御のうえで好ましい。

【0193】

0.2 W/g より動力が低い場合には、中固着無機微粒子が形成されにくく、本発明において好ましい無機微粒子の固着状態に制御できない場合がある。一方、 2.0 W/g より高い場合には、無機微粒子が埋め込まれすぎてしまう傾向にある。

【0194】

処理時間としては、特に限定されないが、好ましくは、3分以上10分以下である。

【0195】

外添混合時の攪拌部材の回転数については特に限定されない。図2に示す装置の処理空間9の容積が $2.0 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ の装置において、攪拌部材3の形状を図3のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 800 rpm 以上 3000 rpm 以下であることが好ましい。 800 rpm 以上 3000 rpm 以下であることで本発明における好ましい無機の固着状態に制御しやすい。

【0196】

さらに、本発明において、特に好ましい処理方法は、外添混合処理操作の前に、プレ混合工程を持たせることである。プレ混合工程を入れることにより、無機微粒子が磁性トナー粒子の表面上で高度に均一分散されることで、好ましい無機の固着状態により制御しやすくなる。

【0197】

より具体的には、プレ混合処理条件として、駆動部8の動力を、 0.06 W/g 以上 0.20 W/g 以下とし、処理時間を0.5分以上1.5分以下とすることが好ましい。プレ混合処理条件として、 0.06 W/g より負荷動力が低い、または処理時間が0.5分より短い場合には、プレ混合として十分な均一混合がなされにくい傾向にある。一方、プレ混合処理条件として、 0.20 W/g より負荷動力が高い、または処理時間1.5分より長い場合には、十分な均一混合がなされる前に、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子が固着されてしまう場合がある。

【0198】

プレ混合処理の攪拌部材の回転数については、図2に示す装置の処理空間9の容積が $2.0 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ の装置において、攪拌部材3の形状を図3のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 50 rpm 以上 500 rpm 以下であることが好ましい。

【0199】

外添混合処理終了後、製品排出口6内の、製品排出口用インナーピース17を取り出し、駆動部8により回転体2を回転させ、製品排出口6から磁性トナーを排出する。得られた磁性トナーを、必要に応じて円形振動篩機などの篩機で粗粒などを分離し、磁性トナーを得る。

【0200】

次に、本発明の磁性トナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図4に沿って具体的に説明する。図4において、100は静電潜像担持体（以下、感光体とも呼ぶ。）である。そして、その周囲に帯電ローラー（帯電部材）117、現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー容器116、定着器126、ピックアップローラー124などが設けられている。現像器140は、現像スリーブ（現像部材）102、層厚規制部材103および攪拌部材141を有する。静電潜像担持体100は帯電ローラー117によって帯電される。そして、レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）121によりレーザー光123を静電潜像担持体100に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。静電潜像担持体100上の静電潜像は現像器140によって一成分トナーで現像されてトナー画像を得、トナー画像は転写材を介して静電潜像担持体に当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像を載せた転写材は定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部静電潜像担持

10

20

30

40

50

体上に残された磁性トナーはクリーニングブレードによりかき落とされ、クリーナー容器 116 に収納される。124 はレジスタローラーを示し、125 は搬送ベルトを示す。

【0201】

次に、本発明に係る各物性の測定方法に関して記載する。

【0202】

<磁性トナーの平均円形度の測定方法>

磁性トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）を用い、校正作業時の測定および解析条件で測定する。

【0203】

具体的な測定方法は、以下のとおりである。まず、ガラス製の容器中にあらかじめ不純固形物などを除去したイオン交換水約20mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。さらに測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となるように適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォークリーア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

【0204】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用する。前記手順に従い調製した分散液を前記フロー式粒子像測定装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個の磁性トナーを計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上39.69μm未満に限定し、磁性トナーの平均円形度を求める。

【0205】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間ごとに焦点調整を実施することが好ましい。

【0206】

なお、本発明においては、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像測定装置を使用する。解析粒子径を円相当径1.985μm以上39.69μm未満に限定した以外は、校正証明を受けたときの測定および解析条件で測定を行う。

【0207】

フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローセル内に通過する試料に対しては、1/60秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はCCDカメラで撮像され、撮像された画像は512×512の画像処理像度（一画素あたり0.37×0.37μm）で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積Sや周囲長Lなどが計測される。

【0208】

次に、上記面積Sと周囲長Lを用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子

像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

$$\text{円形度} = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

粒子像が円形の際に円形度は1.000になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度0.200～1.000の範囲を800分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

【0209】

<弱固着および中固着無機微粒子量の測定方法>

本発明では、磁性トナー粒子に対して弱、中、強の3段階で無機微粒子が固着している。それぞれの量は、磁性トナー中に含まれる無機微粒子の総量と、磁性トナーから無機微粒子を剥がし、磁性トナー粒子上に残った無機微粒子を定量することで得る。無機微粒子を剥がす工程は、本発明では水中に磁性トナーを分散し、縦型振とう機や超音波分散器によりシアを与えて行う。その際、磁性トナーが受けるシアの大きさにより、弱固着や中固着といった付着強度別に無機微粒子を分け、量を得る。弱固着無機微粒子を剥がす場合は、後述する条件を満たすKM Shaker（いわき産業社製）を用い、中固着無機微粒子を剥がす場合は、後述する条件を満たす超音波式ホモジナイザーVP-050（タイテック株式会社製）を用いる。また、無機微粒子含有量の定量には、蛍光X線分析装置Axios（PANalytical製）および測定条件設定および測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver. 4.0F」（PANalytical社製）を用いる。具体的には、以下のように測定することができる。

【0210】

（1）磁性トナー中の無機微粒子の含有量の定量

磁性トナーをリング径22mm×16mm×5mmの塩化ビニル製のリングに約1g載せ、プレス機にて100kgfで圧縮しサンプルを作製する。得られたサンプルを蛍光X線分析（XRF）装置（Axios）にて測定および上記専用ソフトによる解析を実施し、磁性トナーが含有する無機微粒子由来の元素のネット強度（A）を得る。例えば、無機微粒子としてシリカ微粒子を用いる場合はケイ素、チタニアを用いる場合はチタンの強度を用いる。次に、磁性トナー粒子100質量部に対して無機微粒子を0.0質量%、1.0質量%、2.0質量%、3.0質量%と添加量を振った検量線用サンプルを用意し、上記と同様にして上記元素のネット強度に対する無機微粒子量の検量線を作成する。なお、検量線用サンプルはXRF測定前にコーヒーマイルなどにより均一に混合しておく。また、混合する無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径が5nm以上50nm以下のものであれば、本定量に影響なく使用することができる。上記検量線と（A）の数値から、磁性トナー中の無機微粒子量を算出する。

【0211】

上記操作において、まず、磁性トナー表面に含有される無機微粒子を元素分析により同定する。その際、例えば、シリカ微粒子を含有していれば、上記操作において、シリカ微粒子による検量線用サンプルを用意し、チタニア微粒子を含有していれば、チタニア微粒子による検量線用サンプルを用意することで、無機微粒子の含有量を知ることができる。

【0212】

（2）弱固着無機微粒子の定量

イオン交換水20g、界面活性剤であるコンタミノンN（和光純薬工業社製）0.4gを30mlのガラスバイアル（例えば、日電理硝子株式会社製、VCV-30、外径：35mm、高さ：70mm）に入れて十分混合し、分散液を作製する。コンタミノンN（和光純薬工業社製）は、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定機洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液である。このバイアルに磁性トナー1.5gを添加し、磁性トナーが自然に沈降するまで静置して処理前分散液Aを作製する。その後下記条件で振とうし、弱固着無機微粒子を剥がす。その後、分散液を減圧濾過器で濾過して、濾過ケーキAおよび濾液Aを得た後、該濾過ケーキAを乾燥機で12

10

20

30

40

50

時間以上乾燥する。減圧濾過は、濾紙としてアドバンテック社製 No. 5C (粒子保持能: $1\text{ }\mu\text{m}$ 、JIS P3801 5種C (1995年)相当) またはそれと同等の濾紙を用いる。

【0213】

乾燥して得られた試料を(1)と同様に蛍光X線分析装置(Axios)で測定および解析し、得られたネット強度と(1)で得たネット強度の差と、(1)で得た検量線データから下記振とうによって剥がれた無機微粒子量を算出する。すなわち、界面活性剤を含むイオン交換水に磁性トナーを加えた分散液を、下記条件による振とうで剥がれる無機微粒子を弱固着無機微粒子と定義する。

【0214】

[振とう装置/条件]

装置: KM Shaker (いわき産業社製)

model: V.SX

振とう条件: speedを50 (振とう速度: 46.7 cm/s 、1分間に350往復、振とうの幅: 4.0 cm) に設定し、2分間振とう

(3) 中固着無機微粒子の定量

上記(2)と同様に処理前分散液Aを作製した後、下記条件で超音波分散処理を行い、磁性トナーに含まれる弱固着および中固着無機微粒子を剥がす。その後、(2)と同様に分散液を減圧濾過器で濾過、乾燥し、蛍光X線分析装置(Axios)による測定および解析を行う。ここで、(2)の振とう条件で剥がれないが、下記条件の超音波分散により剥がれる無機微粒子を中固着無機微粒子とし、下記条件の超音波分散でも取れないほど強固に付着した無機微粒子を強固着無機微粒子とした。蛍光X線分析により得られたネット強度と、(1)で得た検量線データから強固着無機微粒子量が得られる。得られた強固着無機微粒子量および(2)で得た弱固着無機微粒子量を、(1)で得た無機微粒子の含有量から差し引くことで中固着無機微粒子量を得る。

【0215】

なお、超音波条件の中で30分間分散する理由は以下のとおりである。下記超音波式ホモジナイザーを使用して、3種類の外添強度で無機微粒子を外添した磁性トナーについて、超音波分散時間と、超音波分散後の無機微粒子由来のネット強度の関係を図6に示す。なお、分散時間0分は(2)のKM Shakerによる処理後のデータを用いた。図6によると、超音波分散によって無機微粒子が剥がれていき、いずれの外添強度においても20分の超音波分散でほぼ一定となる。

【0216】

[超音波分散装置/条件]

装置: 超音波式ホモジナイザーVP-050 (タイテック株式会社製)

マイクロチップ: ステップ型マイクロチップ、先端径 2 mm

マイクロチップの先端位置: ガラスバイアルの中央部、かつ、バイアル底面から 5 mm の高さ

超音波条件: 強度30% (強度 15 W 、 120 W/cm^2)、30分間。このとき、分散液が昇温しないようにバイアルを氷水で冷却しながら超音波を掛ける。

【0217】

<強固着無機微粒子による被覆率X>

まず、弱固着および中固着無機微粒子量の定量(3)の超音波分散条件で分散させ、弱固着および中固着無機微粒子を除去し、磁性トナー粒子に対して強固着無機微粒子のみが付着した状態のサンプルを作製する。磁性トナー表面の強固着無機による被覆率Xは、以下のようにして算出する。なお、被覆率Xは磁性トナー粒子の表面のうち、強固着無機微粒子が被覆している面積の割合を示す。

【0218】

下記装置を下記条件にて使用し、上記サンプル表面の元素分析を行う。

・測定装置: X線光電子分光装置Quantum2000 (商品名、アルバックファイ株

10

20

30

40

50

式会社製)

- ・ X線源：モノクロ Al K
- ・ Xray Setting：100 μm (25 W (15 KV))
- ・ 光電子取りだし角：45度
- ・ 中和条件：中和銃とイオン銃の併用
- ・ 分析領域：300 × 200 μm
- ・ Pass Energy：58.70 eV
- ・ ステップサイズ：1.25 eV
- ・ 解析ソフト：Maltpak (PHI社)

ここで、強固着無機微粒子としてシリカ微粒子を用いた場合を例にとって説明する。Si原子の定量値の算出には、C 1c (B.E. 280 ~ 295 eV)、O 1s (B.E. 525 ~ 540 eV) および Si 2p (B.E. 95 ~ 113 eV) のピークを使用した。ここで得られた Si 元素の定量値を Y1 とする。

【0219】

次いで上述の磁性トナー表面の元素分析と同様にして、シリカ微粒子単体の元素分析を行い、ここで得られた Si 元素の定量値を Y2 とする。

【0220】

磁性トナー表面のシリカ微粒子による被覆率 X は、上記 Y1 および Y2 を用いて下式のように定義される。

【0221】

被覆率 X (面積%) = (Y1 / Y2) × 100

なお、本測定 of 精度を向上させるために、Y1 および Y2 の測定を、2 回以上行うことが好ましい。定量値 Y2 を求める際には、外添に使用されたシリカ微粒子を入手できれば、それを用いて測定を行う。

【0222】

また、強固着微粒子として、チタニア微粒子 (またはアルミナ微粒子) を選択した場合、Ti 原子 (アルミナ微粒子の場合は Al 原子) を用いて、上記のパラメーター Y1 および Y2 を求めることにより、同様に被覆率 X を算出することができる。

【0223】

ここで、強固着無機微粒子として、複数の無機微粒子を選択した場合には、例えば、シリカ微粒子とチタニア微粒子を選択した場合は、それぞれの被覆率を求め、それを合計することにより、無機微粒子の被覆率を算出することが可能である。

【0224】

無機微粒子が未知の場合、後述する強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径 (D1) の測定方法と同様の操作を行い、強固着無機微粒子を単離する。得られた強固着無機微粒子を元素分析することで、該無機微粒子を構成する原子を特定し、それを分析のターゲットとする。弱固着無機微粒子および中固着無機微粒子についても、必要に応じて単離し元素分析を実施することで、分析のターゲットを見つけることができる。

【0225】

< 弱固着および中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径 (D1) の測定方法 >

弱固着および中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S-4800 ((株)日立ハイテクノロジーズ) にて撮影されるトナー表面の無機微粒子画像から算出される。S-4800 の画像撮影条件は以下のとおりである。

【0226】

(1) 試料作製

(1-1) 弱固着無機微粒子サンプルの作成

上記弱固着無機微粒子の定量 (2) と同様な操作を行い、濾液 A を得る。濾液 A をスイングローター用ガラスチューブ (50 mL) に入れ替えて、遠心分離機にて 3500 rpm、30 分間の条件で分離する。無機微粒子と水溶液が十分に分離されていることを目視

10

20

30

40

50

で確認し、デカンテーションで水溶液を除去する。残った無機微粒子をスパチュラなどで採取および乾燥し、S - 4 8 0 0 観察用サンプルAを得る。

【 0 2 2 7 】

(1 - 2) 中固着無機微粒子サンプルの作製

上記弱固着無機微粒子の定量 (2) と同様な操作を行い、濾過ケーキAを得る。その後、弱固着無機微粒子の定量 (2) における処理前分散液Aの作製時と同様に、濾過ケーキAが自然沈降した処理前分散液Bを得る。この処理前分散液Bに対して、上記中固着無機微粒子の定量 (3) と同様に超音波分散処理を行い、濾過ケーキAに含まれる中固着無機微粒子を剥がす。その後、分散液を減圧濾過し、中固着無機微粒子が分散した、濾液Bを得る。減圧濾過は、濾紙としてアドバンテック社製No. 5 C (粒子保持能: 1 μ m、J I S P 3 8 0 1 5 種C (1 9 9 5 年) 相当) またはそれと同等の濾紙を用いる。あとは、上記の弱固着無機微粒子サンプルの作製と同様に、観察用サンプルBを得る。

10

【 0 2 2 8 】

(1 - 3) 試料台の作製および準備

試料台 (アルミニウム試料台 1 5 mm x 6 mm) に導電性ペーストを薄く塗り、その上に十分解砕した上記観察用サンプルAを乗せる。さらにエアブローして、余分な無機微粒子を試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを 3 6 mm に調節する。

【 0 2 2 9 】

(2) S - 4 8 0 0 観察条件設定

20

弱固着または中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径の算出は、S - 4 8 0 0 の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は二次電子像と比べてのチャージアップが少ないため、粒径を精度良く測定することができる。

【 0 2 3 0 】

S - 4 8 0 0 の筐体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30分間置く。S - 4 8 0 0 の「P C S T E M」を起動し、フラッシング (電子源であるF Eチップの清浄化) を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッシング] ボタンを押し、フラッシング実行ダイアログを開く。フラッシング強度が2であることを確認し、実行する。フラッシングによるエミッション電流が20 ~ 40 μ Aであることを確認する。試料ホルダをS - 4 8 0 0 筐体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の [原点] を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

30

【 0 2 3 1 】

加速電圧表示部をクリックしてHV設定ダイアログを開き、加速電圧を [0 . 8 k V] 、エミッション電流を [2 0 μ A] に設定する。オペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、信号選択を [S E] に設置し、S E 検出器を [上 (U)] および [+ B S E] を選択し、[+ B S E] の右の選択ボックスで [L . A . 1 0 0] を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、電子光学系条件ブロックのプロープ電流を [N o r m a l] に、焦点モードを [U H R] に、WDを [3 . 0 mm] に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の [O N] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

40

【 0 2 3 2 】

(3) 弱固着および中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径 (D 1) の算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を100000 (100 k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [C O A R S E] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの [A l i g n] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルのS T I G M A / A L I G N M E N Tつまみ (X , Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパーチャ] を選択し、S T I G M A / A L I G N M E N Tつまみ (X , Y) を1つずつ回し、像の動きを止めるまたは最小の動きになる

50

ように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。この操作をさらに2度繰り返し、ピントを合わせる。

【0233】

その後、少なくとも300個の無機微粒子について粒径を測定して、平均粒径を求める。ここで、無機微粒子は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるものの最大径を求め、得られた最大径を算術平均することによって、弱固着および中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)を得る。また、例えば、無機微粒子がシリカ微粒子である場合には、シリカ微粒子かどうか見た目で判断できない場合は、適宜元素分析を行い、ケイ素が主成分として検出されることを確認しながら粒径測定を行う。

【0234】

<強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)の測定方法>

弱固着および中固着無機微粒子量の測定方法(3)と同様な操作を行い、磁性トナーから弱固着および中固着無機微粒子を剥がし、濾過、乾燥してサンプルBを作成する。

【0235】

サンプルBに対して、テトラヒドロフランを加え、良く混合した後に超音波分散を10分間行う。ネオジム磁石により磁性粒子を引き付け、上澄み液を捨てる。この作業を5回繰り返し、サンプルCを得る。この操作で、磁性体以外の樹脂などの有機成分はほぼ取り除くことができる。ただし、樹脂中のテトラヒドロフラン不溶解分が残存する可能性があるため、上記操作で得られたサンプルCを800℃まで加熱して残存する有機成分を燃焼させ、サンプルDを得る。弱固着および中固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)の測定方法(1-3)~(3)と同様に操作してサンプルDのS-4800による観察を行う。サンプルDには磁性体と磁性トナー粒子に対して強固着していた無機微粒子が含有されている。そのため、適宜元素分析を実施し、測定対象の無機微粒子であることを確認しながら、少なくとも無機微粒子300個について粒径を測定して、平均粒径を求める。ここで、無機微粒子は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるものの最大径を求め、得られた最大径を算術平均することによって、強固着無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)を得る。

【0236】

<磁性トナーの軟化温度(Ts)および軟化点(Tm)の測定方法>

磁性トナーの軟化温度(Ts)および軟化点(Tm)の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメーター「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルにしたがって行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶解し、シリンダ底部のダイから溶解された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。流動曲線の模式図を図7に示した。

【0237】

本発明においては、軟化温度(Ts)は、ピストン降下量Sが減少方向に転じた時点の温度とする。ピストン降下量が減少するのは、測定試料である磁性トナーが溶解することで、体積が膨張するためである。

【0238】

一方、軟化点(Tm)については、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における熔融温度」を軟化点(Tm)とする。なお、1/2法における熔融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量Smaxと、流出が開始した時点におけるピストンの降下量Sminとの差の1/2を求める(これをXとする。X=(Smax-Smin)/2)。そして、流動曲線においてピストンの降下量がXとSminの和となるときの流動曲線の温度が、1/2法における熔融温度である。

【0239】

測定試料は、約1.5gのトナーを、25℃の環境下で、錠剤成型圧縮機(NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直

10

20

30

40

50

径約 8 mm の円柱状としたものを用いる。

【 0 2 4 0 】

フローテスター C F T - 5 0 0 D の測定条件は、以下のとおりである。

試験モード：昇温法

開始温度：3 5

到達温度：2 0 0

測定間隔：1 . 0

昇温速度：4 . 0 / 分

ピストン断面積：1 . 0 0 0 c m ²

試験荷重（ピストン荷重）：1 0 . 0 k g f (0 . 9 8 0 7 M P a)

予熱時間：3 0 0 秒

ダイの穴の直径：1 . 0 m m

ダイの長さ：1 . 0 m m

上記測定で得られた T_s、T_m の差 (T_m - T_s) を取ることで、軟化温度と軟化点の差を求める。

【 0 2 4 1 】

< 磁性トナーのテトラヒドロフラン (T H F) 可溶分の分子量分布の測定方法 >

磁性トナーのテトラヒドロフラン (T H F) 可溶分の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いて次の条件で測定する。

【 0 2 4 2 】

4 0 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン (T H F) を毎分 1 m l の流速で流す。カラムとしては、1 0 ³ ~ 2 × 1 0 ⁶ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのがよい。例えば、昭和電工社製の s h o d e x G P C K F - 8 0 1、8 0 2、8 0 3、8 0 4、8 0 5、8 0 6、8 0 7、8 0 0 P の組み合わせを挙げることができる。また、東ソー社製の T S K g e l G 1 0 0 0 H (H_x L)、G 2 0 0 0 H (H_x L)、G 3 0 0 0 H (H_x L)、G 4 0 0 0 H (H_x L)、G 5 0 0 0 H (H_x L)、G 6 0 0 0 H (H_x L)、G 7 0 0 0 H (H_x L)、T S K g u r d c o l u m n の組み合わせを挙げることができる。本発明においては、昭和電工社製の s h o d e x K F - 8 0 1、8 0 2、8 0 3、8 0 4、8 0 5、8 0 6、8 0 7 の 7 連カラムの組み合わせを用いる。

【 0 2 4 3 】

一方で、磁性トナーを T H F に分散し溶解後、1 晩静置した後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ 0 . 2 ~ 0 . 5 μ m、マイシヨリディスク H - 2 5 - 2（東ソー社製））を用いて濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として樹脂成分が 0 . 5 ~ 5 m g / m l となるように調整した磁性トナーの T H F 溶液を 5 0 ~ 2 0 0 μ l 注入して測定する。なお、検出器には R I（屈折率）検出器を用いる。

【 0 2 4 4 】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、P r e s s u r e C h e m i c a l C o . 製あるいは、東ソー社製の分子量が 6 × 1 0 ²、2 . 1 × 1 0 ³、4 × 1 0 ³、1 . 7 5 × 1 0 ⁴、5 . 1 × 1 0 ⁴、1 . 1 × 1 0 ⁵、3 . 9 × 1 0 ⁵、8 . 6 × 1 0 ⁵、2 × 1 0 ⁶、4 . 4 8 × 1 0 ⁶ のものを用い、少なくとも 1 0 点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。

【 0 2 4 5 】

ここで、メインピークとは、得られた分子量分布において分子量 4 0 0 0 以上 8 0 0 0 以下の領域に得られる最大ピークであり、そのピークトップ分子量をメインピークの分子量 (M_A) と定義する。また、サブピークとは分子量 1 0 0 0 0 以上 5 0 0 0 0 以下の領域で得られた最大ピークであり、そのピークトップ分子量をサブピークの分子量 (M_B)

とする。また、メインピーク (M_A) とサブピーク (M_B) の間に存在する極小値 ($M_{M_{i n}}$) を用い、分子量 400 から極小値 ($M_{M_{i n}}$) までの分子量分布曲線の面積を S_A 、極小値 ($M_{M_{i n}}$) から分子量 500 万までの分子量分布曲線の面積を S_B と定義する。 S_A および S_B は、GPC のチャートに紙に印刷し、クロマトグラムを切り抜き、メインおよびサブピークを切り分けて重量を求める。重量は面積に比例するため、得られた重量を用いて S_A および S_B を合計した総面積に対する、 S_A の比率 (%) を求めることができる。GPC チャートにおける M_A 、 M_B 、 S_A 、 S_B の求め方については図 5 で例示した。

【0246】

< 磁性トナーのガラス転移温度 (T_g) および吸熱ピークのピーク温度の測定方法 >

10

磁性トナーのガラス転移温度 (T_g) および磁性トナーの吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0247】

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。

【0248】

測定試料として、磁性トナー 5.0 mg を精密に秤量する。

【0249】

これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 200 の間で、昇温速度 10 / 分、常温常湿下で測定を行う。

20

【0250】

この昇温過程で、温度 40 ~ 100 の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、磁性トナーのガラス転移温度 (T_g) とする。

【0251】

一方、上記測定において、一度 200 まで昇温速度 10 / 分で昇温させ、続いて 10 / 分で 30 まで降温し、その後再度昇温速度 10 / 分で昇温を行う。この 2 回目の昇温過程で、温度 40 ~ 120 の範囲において最大吸熱ピークが得られる。このピークトップの温度を最大吸熱ピークの温度とする。

30

【0252】

< 磁性トナーの誘電正接 (\tan) の測定方法 >

磁性トナーの誘電特性は以下の方法で測定する。

【0253】

磁性トナーを 1 g 秤量し、20 kPa の荷重を 1 分間かけて、直径 25 mm、厚さ 1.5 ± 0.5 mm の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を、直径 25 mm の誘電率測定治具 (電極) を装着した ARES (TA Instruments 社製) に装着する。測定温度 30 にて 250 g/cm^2 の荷重をかけた状態で、4284 A プレシジョン LCR メーター (ヒューレット・パッカード社製) を用い、100 kHz、温度 30 における複素誘電率の測定値より、誘電率 ϵ' および誘電正接 (\tan) を算出する。

40

【0254】

< 磁性トナーの飽和磁化 (s) および残留磁化 (r) の測定方法 >

本発明において、磁性体および磁性トナーの飽和磁化 (s) および残留磁化 (r) 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 795.8 kA/m で測定する。

【0255】

< 磁性トナーの重量平均粒径 (D_4) の測定方法 >

磁性トナーの重量平均粒径 (D_4) は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm のアパーチャチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コー

50

ルター社製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

【0256】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0257】

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

10

【0258】

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

【0259】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

20

【0260】

具体的な測定法は以下のとおりである。

【0261】

(1) Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

【0262】

(2) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加える。

30

【0263】

(3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3 lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2 ml添加する。

【0264】

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

40

【0265】

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、磁性トナー約10 mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10 以上40 以下となるように適宜調節する。

【0266】

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整す

50

る。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

【0267】

(7)測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【実施例】

【0268】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は何らこれに制約されるものではない。なお、実施例および比較例の部数および%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0269】

<結着樹脂の製造例>

(結着樹脂L-1の製造例)

4つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、85℃まで昇温して還流させ、スチレン70質量部、アクリル酸-n-ブチル30質量部、および、ジ-tert-ブチルパーオキサイド3.1質量部の混合液を5時間かけて滴下して、重合体の溶液を得た。上記重合体の溶液を還流下で十分に混合した後、有機溶剤を留去して、表1に示す、スチレンアクリルの低分子量重合体である結着樹脂L-1(ガラス転移点T_g=53℃、ピーク分子量6200)を得た。

【0270】

(結着樹脂L-2~7の製造例)

結着樹脂L-1の製造例において、原料モノマーおよびジ-tert-ブチルパーオキサイドの投入量や比率を変更することで、ピーク分子量、T_gを適宜調整し、表1に示す結着樹脂L-2~7を得た。

【0271】

(結着樹脂H-1の製造例)

4つ口フラスコ内に脱気水180質量部とポリビニルアルコールの2質量%水溶液20質量部を投入した。その後、スチレン70質量部、アクリル酸-n-ブチル30質量部、ジビニルベンゼン0.005質量部、および、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(半減期10時間温度;92℃)0.10質量部の混合液を加え、攪拌し、懸濁液とした。フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して重合し、24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(半減期10時間温度;72℃)0.1質量部を追加添加し、さらに、12時間保持して高分子量重合体(H-1)の重合を完了した。その後、還流下で十分に混合し、有機溶剤を留去して、表1に示す、スチレンアクリル樹脂、結着樹脂H-1(ガラス転移点T_g=53℃、ピーク分子量301000)を得た。

【0272】

(結着樹脂H-2~5の製造例)

結着樹脂H-1の製造例において、原料モノマーおよび2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンの投入量や比率を変更することで、ピーク分子量、T_gを適宜調整し、表1に示す結着樹脂H-2~5を得た。

【0273】

10

20

30

40

【表 1】

	名称	ピーク分子量	T _g (°C)
高分子量重合体	H-1	301000	53
	H-2	500000	53
	H-3	102000	52
	H-4	103000	60
	H-5	94000	68
低分子量重合体	L-1	6200	53
	L-2	8000	53
	L-3	4000	52
	L-4	6100	58
	L-5	8000	60
	L-6	6500	66
	L-7	8800	68

10

【0274】

<磁性体1の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.1モル当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対してケイ素元素換算で0.60質量%となる量のSiO₂、鉄元素に対してリン元素換算で0.15質量%となる量のリン酸ソーダを混合した。このようにして、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

20

【0275】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し1.0当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH7.5に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して個数平均一次粒径（D₁）が0.21μm、磁場79.6kA/m（1000エルステッド）における飽和磁化が66.7Am²/kg、残留磁化が4.0Am²/kgの磁性体1を得た。

【0276】

<磁性体2の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.1モル当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対してケイ素元素換算で0.60質量%となる量のSiO₂を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

30

【0277】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し1.0当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH8.5に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して個数平均一次粒径（D₁）が0.22μm、磁場79.6kA/m（1000エルステッド）における飽和磁化が66.1Am²/kg、残留磁化が5.9Am²/kgの磁性体2を得た。

40

【0278】

<磁性体3の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.1モル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。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し1.0当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH12.8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して個数平均一次粒径（D₁）が0.20μm、磁場79.6kA/m（1000エルステッド）における飽和磁化が66.1Am²/kg、残留磁化が5.9Am²/kgの磁性体3を得た。

50

00エルステッド)における飽和磁化が $65.9 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化が $7.3 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ の磁性体3を得た。

【0279】

<シリカ微粒子の製造例1>

メタノール、水、アンモニア水存在下、35 に加温し、攪拌しながら、テトラメトキシシランを滴下し、シリカ微粒子の懸濁液を得た。溶媒置換を行い、得られた分散液に疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを室温で添加し、その後、130 まで加熱して反応させ、シリカ微粒子の表面の疎水化処理を行った。湿式で篩いを通させ、粗大粒子を除去後、溶媒を除去し、乾燥することにより、シリカ微粒子1(ゾルゲルシリカ)を得た。シリカ微粒子1について表2に示す。

10

【0280】

<シリカ微粒子の製造例2~8>

反応温度と攪拌速度を適宜変更すること以外は、シリカ微粒子の製造例1と同様にして、シリカ微粒子2~8を得た。シリカ微粒子2~8について、表2に示す。

【0281】

<シリカ微粒子の製造例9>

乾式シリカ(BET: $130 \text{ m}^2 / \text{g}$)100質量部を、ヘキサメチルジシラザン15質量部で処理し、次いでジメチルシリコンオイル10質量部で処理を行って、シリカ微粒子9を得た。シリカ微粒子9について表2に示す。

【0282】

20

<シリカ微粒子の製造例10~11>

乾式シリカのBETの異なる、以下の原体シリカ微粒子を使用し、シリカ微粒子9と同様に表面処理を行った以外は同様にして、シリカ微粒子10および11を得た。シリカ微粒子10および11について、表2に示す。

シリカ微粒子10: BET: $200 \text{ m}^2 / \text{g}$

シリカ微粒子11: BET: $300 \text{ m}^2 / \text{g}$

【0283】

【表2】

	個数平均 粒子径D1 (nm)	シリカ種
シリカ微粒子1	110	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子2	150	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子3	70	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子4	60	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子5	180	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子6	50	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子7	200	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子8	300	ゾルゲルシリカ
シリカ微粒子9	20	ヒュームドシリカ
シリカ微粒子10	11	ヒュームドシリカ
シリカ微粒子11	6	ヒュームドシリカ

30

【0284】

<磁性トナー粒子の製造例1>

- ・高分子量重合体L-1: 90質量部
- ・低分子量重合体H-1: 10質量部
- ・表3に示すワックス1: 5.0質量部
- ・磁性体1: 95質量部
- ・荷電制御剤 T-77(保土谷化学社): 1.0質量部

【0285】

40

【表 3】

	名称	最大吸熱ピーク温度 (°C)
ワックス1	ベヘン酸ベヘニル	73.2
ワックス2	パルミチン酸パルミチル	55.2
ワックス3	ステアリン酸ステアリル	68.1
ワックス4	リグノセリン酸リグノセリル	78.5
ワックス5	グリセリントリベヘネート	68.5
ワックス6	パラフィンワックス	75.2
ワックス7	カルナウバワックス	83.6
ワックス8	ポリエチレンワックス	88.0

10

【0286】

上記原材料をヘンシェルミキサー F M 1 0 C (三井三池化工機(株))で予備混合した。その後、回転数 2 0 0 r p m に設定した二軸混練押し出し機 (P C M - 3 0 : 池貝鉄工所社製)により、混練物の出口付近における直接温度が 1 5 5 となるように設定温度を調節し、混練した。

20

【0287】

得られた熔融混練物を冷却し、冷却された熔融混練物をカッターミルで粗粉碎した。その後、得られた粗粉碎物を、ターボミル T - 2 5 0 (ターボ工業社製)を用いて、フィード量を 2 0 k g / h r とし、排気温度が 4 0 になるようエアー温度を調整して微粉碎した。その後、コアング効果を利用した多分割分級機を用いて分級して、重量平均粒径 (D₄) が 7 . 9 μ m の磁性トナー粒子を得た。

【0288】

上記で得た磁性トナー粒子に対して、図 2 に示す装置を用いて、外添混合処理を行った。

【0289】

本実施例においては、図 2 に示す装置の処理空間 9 の容積が $2 . 0 \times 1 0^{-3} \text{ m}^3$ の装置 (N O B - 1 3 0 ; ホソカワミクロン株式会社製)を用い、駆動部 8 の定格動力を 5 . 5 k W とし、攪拌部材 3 の形状を図 3 のものとした。そして、図 3 における攪拌部材 3 a と攪拌部材 3 b の重なり幅 d を攪拌部材 3 の最大幅 D に対して 0 . 2 5 D とし、攪拌部材 3 と本体ケーシング 1 内周との最小間隙を 2 . 0 m m とした。

30

【0290】

上記した装置構成で、上記磁性トナー粒子の 1 0 0 質量部 (5 0 0 g) と、表 2 に示すシリカ微粒子 1 の 3 . 0 質量部とを、図 2 に示す装置に投入した。

【0291】

磁性トナー粒子とシリカ微粒子を投入後、磁性トナー粒子とシリカ微粒子を均一に混合するために、プレ混合を実施した。プレ混合の条件は、駆動部 8 の動力を 0 . 1 W / g (駆動部 8 の回転数 1 5 0 r p m) とし、処理時間を 1 分間とした。

40

【0292】

プレ混合終了後、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部 8 の動力を 1 . 6 W / g (駆動部 8 の回転数 2 5 0 0 r p m) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 5 分間とした。

【0293】

引き続いて、このシリカ微粒子 1 を外添混合処理した、磁性トナー粒子を、図 1 に示す表面改質装置により表面改質を行った。いずれも表面改質時の条件は、原料供給速度はいずれも 2 k g / h r 、熱風流量はいずれも 7 m³ / 分、熱風の吐出温度はいずれも 3 0 0

50

で行った。また、冷風温度 = 4 、冷風流量 = $4 \text{ m}^3 / \text{分}$ 、ブロー風量 = $20 \text{ m}^3 / \text{分}$ 、インジェクションエア流量 = $1 \text{ m}^3 / \text{分}$ とした。この表面改質処理により、強固着シリカ微粒子を表面に有する磁性トナー粒子 1 を得た。

【0294】

磁性トナー粒子 1 の処方、表面改質条件について、表 4 に示す。

【0295】

< 磁性トナー粒子の製造例 2 ~ 16 >

磁性トナー粒子の製造例 1 において、磁性トナー処方、表面改質前添加シリカ種、添加量、および、表面改質時温度を表 4 に示すように変更した以外は、磁性トナー粒子の製造例 1 と同様にして、磁性トナー粒子 2 ~ 16 を得た。

10

【0296】

磁性トナー粒子 2 ~ 16 の処方、表面改質条件について、表 4 に示す。

【0297】

< 磁性トナー粒子の製造例 17 ~ 27 >

磁性トナー粒子の製造例 1 において、磁性トナー処方、表面改質前添加シリカ種、添加量、および、表面改質時温度を表 4 に示すように変更した。さらに、混練工程において混練物の出口付近における直接温度が 145 となるように設定温度を調節し、混練したこと以外は、磁性トナー粒子の製造例 1 と同様にして、磁性トナー粒子 17 ~ 27 を得た。

【0298】

磁性トナー粒子 17 ~ 27 の処方、表面改質条件について、表 4 に示す。

20

【0299】

< 磁性トナー粒子の製造例 28 >

磁性トナー粒子の製造例 1 において、磁性トナー処方を表 4 に示すように変更し、また、表面改質前にシリカを添加せずに表面改質処理を行った。さらに、混練工程において混練物の出口付近における直接温度が 145 となるように設定温度を調節し、混練したこと以外は、磁性トナー粒子の製造例 1 と同様にして、磁性トナー粒子 28 を得た。

【0300】

磁性トナー粒子 28 の処方、表面改質条件について、表 4 に示す。

【0301】

【表 4 - 1】

	結着樹脂				磁性体	
	低分子量重合体		高分子量重合体			
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	磁性体種	添加量 (質量部)
磁性トナー粒子1	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体1	95
磁性トナー粒子2	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体1	95
磁性トナー粒子3	L-2	10.0	H-2	90.0	磁性体1	95
磁性トナー粒子4	L-3	10.0	H-3	90.0	磁性体2	90
磁性トナー粒子5	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	60
磁性トナー粒子6	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子7	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子8	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子9	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子10	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子11	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子12	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子13	L-1	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子14	L-4	10.0	H-1	90.0	磁性体3	75
磁性トナー粒子15	L-5	10.0	H-2	90.0	磁性体3	120
磁性トナー粒子16	L-5	30.0	H-4	70.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子17	L-6	35.0	H-4	65.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子18	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子19	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子20	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子21	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子22	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子23	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子24	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子25	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子26	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子27	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130
磁性トナー粒子28	L-7	45.0	H-5	55.0	磁性体3	130

10

20

【 0 3 0 2 】

【表 4 - 2】

	ワックス		表面改質前添加 シリカ微粒子		表面改質温度 (℃)
	ワックス種	添加量 (質量部)	シリカ微粒子種	添加量 (質量部)	
磁性トナー粒子1	ワックス1	5.0	シリカ微粒子1	3.0	300
磁性トナー粒子2	ワックス1	5.0	シリカ微粒子2	3.0	280
磁性トナー粒子3	ワックス1	5.0	シリカ微粒子3	3.0	300
磁性トナー粒子4	ワックス1	5.0	シリカ微粒子1	3.0	300
磁性トナー粒子5	ワックス1	5.0	シリカ微粒子4	3.0	300
磁性トナー粒子6	ワックス2	5.0	シリカ微粒子5	3.0	300
磁性トナー粒子7	ワックス3	5.0	シリカ微粒子5	3.0	300
磁性トナー粒子8	ワックス4	5.0	シリカ微粒子6	3.0	300
磁性トナー粒子9	ワックス5	5.0	シリカ微粒子7	3.0	300
磁性トナー粒子10	ワックス6	5.0	シリカ微粒子7	3.0	300
磁性トナー粒子11	ワックス7	5.0	シリカ微粒子7	3.0	300
磁性トナー粒子12	ワックス8	5.0	シリカ微粒子7	3.0	300
磁性トナー粒子13	ワックス8	5.0	シリカ微粒子7	3.0	300
磁性トナー粒子14	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.0	300
磁性トナー粒子15	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.0	300
磁性トナー粒子16	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.0	300
磁性トナー粒子17	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.0	300
磁性トナー粒子18	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.3	300
磁性トナー粒子19	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.8	300
磁性トナー粒子20	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	2.9	300
磁性トナー粒子21	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	4.3	300
磁性トナー粒子22	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	2.8	300
磁性トナー粒子23	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	4.8	300
磁性トナー粒子24	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	2.6	260
磁性トナー粒子25	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	1.6	300
磁性トナー粒子26	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	5.3	300
磁性トナー粒子27	ワックス8	5.0	シリカ微粒子8	3.3	100
磁性トナー粒子28	ワックス8	5.0	—	—	300

30

40

【 0 3 0 3 】

< 磁性トナーの製造例 1 >

磁性トナー粒子の製造例 1 で得た磁性トナー粒子 1 に対して、磁性トナー粒子の製造例

50

1 で用いた構成と同じ図 2 に示す装置を用いて、外添混合処理を行った。

【 0 3 0 4 】

磁性トナー粒子 1 の 1 0 0 質量部と、表 2 に示すシリカ微粒子 1 0 の 0 . 6 0 質量部とを図 2 に示す装置に投入した。

【 0 3 0 5 】

磁性トナー粒子とシリカ微粒子を投入後、磁性トナー粒子とシリカ微粒子を均一に混合するために、プレ混合を実施した。プレ混合の条件は、駆動部 8 の動力を 0 . 1 0 W / g (駆動部 8 の回転数 1 5 0 r p m) とし、処理時間を 1 分間とした。

【 0 3 0 6 】

プレ混合終了後、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部 8 の動力を 0 . 6 0 W / g (駆動部 8 の回転数 1 4 0 0 r p m) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 5 分間とした。

【 0 3 0 7 】

その後、さらにシリカ微粒子 1 0 を 0 . 2 0 質量部添加 (磁性トナー粒子に対して、トータル 0 . 8 0 質量部) した。そして、駆動部 8 の動力を 0 . 6 0 W / g (駆動部 8 の回転数 1 4 0 0 r p m) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、さらに処理を 5 分間実施とした。

【 0 3 0 8 】

外添混合処理後、直径 5 0 0 m m 、目開き 7 5 μ m のスクリーンを設置した円形振動篩機で粗粒などを除去し、磁性トナー 1 を得た。

【 0 3 0 9 】

磁性トナー 1 の外添混合処理条件について、表 5 に示す。

【 0 3 1 0 】

また、磁性トナー 1 について、前述した方法で、弱固着シリカ微粒子および中固着シリカ微粒子の量、強固着シリカ微粒子による被覆率 X、さらに誘電特性や磁気特性、最大吸熱ピーク温度などを測定した結果を、表 6 に示す。

【 0 3 1 1 】

【表 5 - 1】

	磁性トナー粒子	1 段目の外添条件		
		シリカ微粒子	シリカ微粒子 添加量 (質量部)	1 段目の外添条件
磁性トナー 1	磁性トナー 粒子 1	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 2	磁性トナー 粒子 2	シリカ微粒子 11	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 3	磁性トナー 粒子 3	シリカ微粒子 9	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 4	磁性トナー 粒子 4	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 5	磁性トナー 粒子 5	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 6	磁性トナー 粒子 6	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 7	磁性トナー 粒子 7	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 8	磁性トナー 粒子 8	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 9	磁性トナー 粒子 9	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 10	磁性トナー 粒子 10	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 11	磁性トナー 粒子 11	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 12	磁性トナー 粒子 12	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 13	磁性トナー 粒子 13	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 14	磁性トナー 粒子 13	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 15	磁性トナー 粒子 14	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 16	磁性トナー 粒子 15	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 17	磁性トナー 粒子 16	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 18	磁性トナー 粒子 17	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 19	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 20	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.80	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 21	磁性トナー 粒子 19	シリカ微粒子 10	0.40	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 22	磁性トナー 粒子 20	シリカ微粒子 10	1.30	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 23	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 24	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.60	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 25	磁性トナー 粒子 21	シリカ微粒子 10	0.30	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 26	磁性トナー 粒子 22	シリカ微粒子 10	1.30	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 27	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 28	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.50	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 29	磁性トナー 粒子 23	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー 30	磁性トナー 粒子 24	シリカ微粒子 10	1.50	1.20W/g(1800rpm)・5min
磁性トナー 31	磁性トナー 粒子 18	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min

10

20

30

40

50

【 0 3 1 2 】

【 表 5 - 2 】

	磁性トナー 粒子	2段目の外添条件		
		シリカ微粒子	シリカ微粒子 添加量 (質量部)	2段目の外添条件
磁性トナー1	磁性トナー 粒子1	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー2	磁性トナー 粒子2	シリカ微粒子 11	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー3	磁性トナー 粒子3	シリカ微粒子 9	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー4	磁性トナー 粒子4	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー5	磁性トナー 粒子5	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー6	磁性トナー 粒子6	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー7	磁性トナー 粒子7	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー8	磁性トナー 粒子8	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー9	磁性トナー 粒子9	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー10	磁性トナー 粒子10	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー11	磁性トナー 粒子11	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー12	磁性トナー 粒子12	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー13	磁性トナー 粒子13	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー14	磁性トナー 粒子13	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー15	磁性トナー 粒子14	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー16	磁性トナー 粒子15	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー17	磁性トナー 粒子16	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー18	磁性トナー 粒子17	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー19	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー20	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.10	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー21	磁性トナー 粒子19	シリカ微粒子 10	0.13	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー22	磁性トナー 粒子20	シリカ微粒子 10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー23	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.28	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー24	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.12	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー25	磁性トナー 粒子21	シリカ微粒子 10	0.09	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー26	磁性トナー 粒子22	シリカ微粒子 10	0.30	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー27	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.27	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー28	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.10	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー29	磁性トナー 粒子23	シリカ微粒子 10	0.10	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー30	磁性トナー 粒子24	シリカ微粒子 10	0.30	0.60W/g(1400rpm)・5min
磁性トナー31	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.30	0.60W/g(1400rpm)・5min

【 0 3 1 3 】

【 表 5 - 3 】

	磁性トナー 粒子	1段目の外添条件		
		シリカ微粒子	シリカ微粒子 添加量 (質量部)	1段目の外添条件
比較用 磁性トナー1	磁性トナー 粒子25	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー2	磁性トナー 粒子26	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー3	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.70	1.60W/g(2500rpm)・11min
比較用 磁性トナー4	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.40	1.60W/g(2500rpm)・15min
比較用 磁性トナー5	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.70	1.60W/g(2500rpm)・15min
比較用 磁性トナー6	磁性トナー 粒子27	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー7	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	15.00	3.30W/g(4000rpm)・15min
比較用 磁性トナー8	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.60	3.30W/g(4000rpm)・15min
比較用 磁性トナー9	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 1	0.50	18.0W/g(18000rpm)・0.5min
比較用 磁性トナー10	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 1	0.50	18.0W/g(18000rpm)・0.5min
比較用 磁性トナー11	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 1	0.60	0.30W/g(1000rpm)・20min
比較用 磁性トナー12	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 1 シリカ微粒子 6 シリカ微粒子 10	1.80 0.50 1.00	0.70W/g(1500rpm)・15min
比較用 磁性トナー13	磁性トナー 粒子18	シリカ微粒子 10	0.60	0.70W/g(1500rpm)・15min
比較用 磁性トナー14	磁性トナー 粒子28	シリカ微粒子 10	0.60	0.60W/g(1400rpm)・5min

【 0 3 1 4 】

10

20

30

40

【表 5 - 4】

	磁性トナー粒子	2段目の外添条件		
		シリカ微粒子	シリカ微粒子 添加量 (質量部)	2段目の外添条件
比較用 磁性トナー1	磁性トナー粒子25	シリカ微粒子10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー2	磁性トナー粒子26	シリカ微粒子10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー3	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子10	0.10	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー4	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子10	0.05	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー5	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子10	0.30	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー6	磁性トナー粒子27	シリカ微粒子10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min
比較用 磁性トナー7	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子1	0.84	1.30W/g(2000rpm)・5min
比較用 磁性トナー8	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子1	0.20	1.30W/g(2000rpm)・5min
比較用 磁性トナー9	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子9	2.00	ヘンシェルミキサー (35m/s)・5min
比較用 磁性トナー10	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子9	0.30	ヘンシェルミキサー (35m/s)・5min
比較用 磁性トナー11	磁性トナー粒子18	—	—	—
比較用 磁性トナー12	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子1	0.20	ヘンシェルミキサー (15m/s)・15min
比較用 磁性トナー13	磁性トナー粒子18	シリカ微粒子1	0.20	ヘンシェルミキサー (15m/s)・15min
比較用 磁性トナー14	磁性トナー粒子28	シリカ微粒子10	0.20	0.60W/g(1400rpm)・5min

【0315】

<磁性トナーの製造例2～31>

用いる結着樹脂、磁性体などの処方を表4のようにして、さらに外添混合条件を表5に示すように変更した以外は磁性トナー1と同様にして、磁性トナー2～31を得た。磁性トナー2～31の物性を表6に示す。

【0316】

<比較磁性トナーの製造例1～14>

用いる結着樹脂、磁性体などの処方を表4のようにして、さらに外添混合条件を表5に示すように変更した以外は磁性トナー1と同様にして、比較磁性トナー1～14を得た。比較磁性トナー1～14の物性を表6に示す。なお、比較用磁性トナー9、10、12および13に関しては、2段目の外添混合処理装置としてヘンシェルミキサーを表5に示す条件で使用した。また、比較用磁性トナー11に関しては、2段目の外添混合を行わなかった。

【0317】

【表 6 - 1】

	弱固着 シリカ微粒子量 (質量部)	中固着シリカ 微粒子の 弱固着シリカ 微粒子量に 対する比	強固着シリカ 微粒子による 被覆率X	シリカ微粒子 の粒径比 (強固着/弱固着)
磁性トナー1	0.21	2.81	72.0	10
磁性トナー2	0.21	2.81	71.0	25
磁性トナー3	0.20	3.00	70.5	4
磁性トナー4	0.23	2.48	71.8	10
磁性トナー5	0.22	2.64	71.9	5
磁性トナー6	0.24	2.33	71.9	16
磁性トナー7	0.22	2.64	72.0	16
磁性トナー8	0.21	2.81	71.9	5
磁性トナー9	0.23	2.48	71.9	18
磁性トナー10	0.22	2.64	71.9	18
磁性トナー11	0.24	2.33	72.2	18
磁性トナー12	0.20	3.00	71.9	18
磁性トナー13	0.21	2.81	71.9	18
磁性トナー14	0.22	2.64	71.9	0.6
磁性トナー15	0.24	2.33	71.9	0.4
磁性トナー16	0.22	2.64	71.8	0.4
磁性トナー17	0.23	2.48	71.9	0.4
磁性トナー18	0.24	2.33	71.9	0.4
磁性トナー19	0.21	2.81	72.0	0.4
磁性トナー20	0.15	5.00	71.9	0.4
磁性トナー21	0.15	2.50	80.0	0.4
磁性トナー22	0.25	5.00	65.0	0.4
磁性トナー23	0.25	2.52	71.9	0.4
磁性トナー24	0.12	5.00	71.9	0.4
磁性トナー25	0.12	2.21	85.0	0.4
磁性トナー26	0.27	4.93	63.0	0.4
磁性トナー27	0.27	2.22	72.1	0.4
磁性トナー28	0.10	5.00	72.0	0.4
磁性トナー29	0.10	2.00	90.0	0.4
磁性トナー30	0.30	5.00	60.0	0.4
磁性トナー31	0.30	2.00	72.0	0.4

10

20

【 0 3 1 8 】

【表 6 - 2】

	平均 円形度	軟化温度 (Ts)	軟化点(Tm)- 軟化温度(Ts)	GPC; メインピーク (MA)	GPC; メインピーク (MB)	メインピーク 面積比; SA/(SA+SB)
磁性トナー1	0.960	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー2	0.957	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー3	0.959	65.5	50.0	8000	50000	90%
磁性トナー4	0.965	65.5	50.0	4000	10000	90%
磁性トナー5	0.957	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー6	0.957	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー7	0.958	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー8	0.957	65.5	50.0	6200	30100	90%
磁性トナー9	0.958	67.2	48.0	6200	30100	90%
磁性トナー10	0.958	68.0	47.0	6200	30100	90%
磁性トナー11	0.958	68.3	46.7	6200	30100	90%
磁性トナー12	0.959	69.0	46.5	6200	30100	90%
磁性トナー13	0.958	71.0	46.0	6200	30100	90%
磁性トナー14	0.957	71.0	46.0	6200	30100	90%
磁性トナー15	0.958	71.5	45.5	6200	30100	90%
磁性トナー16	0.957	72.0	45.2	8000	50000	90%
磁性トナー17	0.957	72.0	45.1	8000	10300	70%
磁性トナー18	0.957	73.0	45.0	6500	10300	65%
磁性トナー19	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー20	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー21	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー22	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー23	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー24	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー25	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー26	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー27	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー28	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー29	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー30	0.955	74.0	44.5	8800	9400	55%
磁性トナー31	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%

30

40

【 0 3 1 9 】

50

【表 6 - 3】

	$\tan \delta$	トナーT _g	強固着シリカ 微粒子の粒径 (nm)	最大吸熱 ピーク温度 (°C)	飽和磁化 σ_s (Am ² /kg)	残留磁化 σ_r (Am ² /kg)	σ_r/σ_s
磁性トナー1	4.0×10^{-3}	53°C	110	69	36.5	2.2	0.06
磁性トナー2	4.1×10^{-3}	53°C	150	69	36.5	2.2	0.06
磁性トナー3	4.0×10^{-3}	53°C	70	69	36.5	2.2	0.06
磁性トナー4	4.0×10^{-3}	53°C	110	69	32.0	2.7	0.08
磁性トナー5	4.2×10^{-3}	53°C	60	69	30.0	3.0	0.10
磁性トナー6	4.0×10^{-3}	51°C	180	64	31.5	3.4	0.11
磁性トナー7	4.1×10^{-3}	55°C	180	75	31.5	3.4	0.11
磁性トナー8	4.0×10^{-3}	47°C	50	50	31.5	3.4	0.11
磁性トナー9	4.0×10^{-3}	53°C	200	65	31.5	3.4	0.11
磁性トナー10	4.1×10^{-3}	53°C	200	71	31.5	3.4	0.11
磁性トナー11	4.0×10^{-3}	53°C	200	80	31.5	3.4	0.11
磁性トナー12	4.0×10^{-3}	55°C	200	88	31.5	3.4	0.11
磁性トナー13	4.2×10^{-3}	55°C	200	88	31.5	3.4	0.11
磁性トナー14	4.0×10^{-3}	55°C	200	88	31.5	3.4	0.11
磁性トナー15	3.9×10^{-3}	57°C	300	88	31.5	3.4	0.11
磁性トナー16	6.0×10^{-3}	60°C	300	88	38.2	4.2	0.11
磁性トナー17	8.0×10^{-3}	60°C	300	88	40.2	4.5	0.11
磁性トナー18	8.1×10^{-3}	65°C	300	88	40.1	4.5	0.11
磁性トナー19	8.2×10^{-3}	68°C	300	88	40.2	4.5	0.11
磁性トナー20	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.6	0.11
磁性トナー21	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー22	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー23	8.1×10^{-3}	68°C	300	88	40.1	4.5	0.11
磁性トナー24	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.3	4.4	0.11
磁性トナー25	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー26	8.2×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー27	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.4	0.11
磁性トナー28	8.1×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー29	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.1	4.5	0.11
磁性トナー30	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
磁性トナー31	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11

【 0 3 2 0 】

【表 6 - 4】

	弱固着 シリカ微粒子量 (質量部)	中固着シリカ 微粒子の 弱固着シリカ 微粒子量に 対する比	強固着シリカ 微粒子による 被覆率%	シリカ微粒子 の粒径比 (強固着/弱固着)
比較用 磁性トナー1	6.00	2.81	41.2	0.4
比較用 磁性トナー2	0.24	2.33	95.0	0.4
比較用 磁性トナー3	0.12	5.67	72.1	0.4
比較用 磁性トナー4	0.08	4.63	72.1	0.4
比較用 磁性トナー5	0.31	2.23	72.0	0.4
比較用 磁性トナー6	0.22	11.73	20.0	0.4
比較用 磁性トナー7	8.80	0.80	72.0	0.1
比較用 磁性トナー8	0.22	0.50	71.9	0.1
比較用 磁性トナー9	1.50	0.67	73.0	0.2
比較用 磁性トナー10	0.50	0.40	72.0	0.2
比較用 磁性トナー11	0.45	0.33	71.8	0.4
比較用 磁性トナー12	2.90	0.21	73.1	0.1
比較用 磁性トナー13	0.50	0.60	72.0	1.0
比較用 磁性トナー14	0.45	0.78	1.0	0.0

【 0 3 2 1 】

10

20

30

40

【表 6 - 5】

	平均 円形度	軟化温度 (Ts)	軟化点(Tm)- 軟化温度(Ts)	GPC: メインピーク (MA)	GPC: メインピーク (MB)	メインピーク 面積比: SA/(SA+SB)
比較用 磁性トナー1	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー2	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー3	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー4	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー5	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー6	0.942	74.0	43.0	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー7	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー8	0.960	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー9	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー10	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー11	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー12	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー13	0.958	74.0	44.5	8800	9400	55%
比較用 磁性トナー14	0.960	74.0	43.0	8800	9400	55%

10

【 0 3 2 2 】

20

【表 6 - 6】

	$\tan \delta$	トナーT _g	強固着シリカ 微粒子の粒径 (nm)	最大吸熱 ピーク温度 (°C)	飽和磁化 σ_s (Am ² /kg)	残留磁化 σ_r (Am ² /kg)	σ_r/σ_s
比較用 磁性トナー1	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー2	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー3	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.2	4.5	0.11
比較用 磁性トナー4	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.4	0.11
比較用 磁性トナー5	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー6	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.3	4.5	0.11
比較用 磁性トナー7	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.6	0.11
比較用 磁性トナー8	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー9	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー10	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.1	4.6	0.11
比較用 磁性トナー11	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー12	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.0	4.5	0.11
比較用 磁性トナー13	8.0×10^{-3}	68°C	300	88	40.2	4.4	0.11
比較用 磁性トナー14	8.0×10^{-3}	68°C	—	88	40.0	4.5	0.11

30

【 0 3 2 3 】

(1) 弱固着シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D 1) に対する、該強固着シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒子径 (D 1) の比。また、弱固着シリカ微粒子量は、磁性トナー 1 0 0 質量部中の含有量を示す。

40

【 0 3 2 4 】

< 実施例 1 >

(帯電の立ち上がり特性)

トナーの帯電の立ち上がり特性は下記のように評価した。

【 0 3 2 5 】

後述する L B P 3 1 0 0 による画出し評価が終了したカートリッジから、スリーブ裏の磁性トナーを採取する。5 0 c c のポリエチレン製のピンに採取した磁性トナー 1 . 0 g 、樹脂コーティングされたフェライトキャリア 9 . 0 g を仕込む。上記ピンを常温常圧下に 2 4 時間放置後、やよい振とう機に設置し、1 分間に 1 0 0 往復する速度で 1 0 秒間振

50

とす後、図 8 に示す帯電量測定装置にて帯電量を測定する。

【 0 3 2 6 】

帯電量の測定方法について詳細を説明する。帯電量は先ず、底に 5 0 0 メッシュのスクリーン 2 0 3 のある金属製の測定容器 2 0 2 に、振とう後のトナーおよびキャリアの混合物を約 0 . 5 ~ 1 . 5 g を入れ、金属製のフタ 2 0 4 をする。このときの測定容器 2 0 2 全体の重量を秤り、その値を W_1 (g) とする。次に、吸引機 2 0 1 (測定容器 2 0 2 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口から吸引し、風量調節弁 2 0 6 を調整して真空計 2 0 5 の圧力を 2 5 0 m m A q とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行ってトナーを吸引除去する。このときの電位計 2 0 9 の電位を V (ボルト) とする。ここで 2 0 8 は、コンデンサーであり、容量を C (μF) とする。次に、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 (m C / k g) は、上記で測定した値を用いて下式のように計算される。

10

【 0 3 2 7 】

【 数 1 】

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【 0 3 2 8 】

上記方法により得られる、1 0 秒振とう後の摩擦帯電量を Q_{10} とする。

【 0 3 2 9 】

また、振とう時間を 2 分として得られる摩擦帯電量を Q_m として、 Q_m に対する Q_{10} の比 (Q_{10} / Q_m) が 1 . 0 0 に近づくほど帯電の立ち上がり特性に優れる、として評価を行った。

20

【 0 3 3 0 】

なお、フェライトキャリアとしては、Cu - Zn - Fe の三元系のフェライトコア (Fe 約 5 0 % 、 Cu 約 1 0 % 、 Zn 約 1 0 %) に対して、ポリフッ化ビニリデンとスチレン - メチルメタクリレート共重合体を 5 0 : 5 0 の割合で混合したものを約 1 重量 % コートして作製したものをを用いた。また、上記 Q_{10} および Q_m は同様な実験を 3 回実施し、その平均値で評価した。

【 0 3 3 1 】

(画像濃度)

30

磁性トナー 1 : 3 0 0 g を L B P 3 1 0 0 に直径 1 0 m m である小径現像スリーブを搭載したカートリッジに仕込み、温度 4 0 湿度 9 5 % の環境で 3 0 日間放置した。

【 0 3 3 2 】

電子写真装置が使用されることが多い環境よりもさらに高温多湿環境下に放置することで、磁性トナー表面の無機微粒子の埋め込みを促進できる。さらに、小径現像スリーブを搭載した画像形成装置を用いることで、帯電の立ち上がりやすさを厳しく評価できる。

【 0 3 3 3 】

上記放置後のカートリッジを L B P 3 1 0 0 にセットして、高温高湿環境下 (3 2 . 5 / 8 0 % R H) に 1 晩放置した後、印字率 1 % の横線を一分間間欠モードで 6 0 0 0 枚出力した。その後、さらに一晩放置し、べた画像を 3 枚連続で出力した。3 枚のべた画像の濃度をマクベス反射濃度計 (マクベス社製) にて測定し、最も低い反射濃度の数値が高いほど良好とした。

40

【 0 3 3 4 】

(カブリ)

上記画像濃度の評価後の L B P 3 1 0 0 を常温常湿環境に 2 4 時間放置した後に白画像を 1 枚出力し、その反射率を東京電色社製の R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S を使用して測定した。一方、白画像形成前の転写紙 (標準紙) についても同様に反射率を測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。白画像出力前後の反射率から、下記式を用いてカブリを算出し、低い数値であるほど良好であるとして評価した。

50

カブリ（反射率）（％）＝ 標準紙の反射率（％）－ 白画像サンプルの反射率（％）

【 0 3 3 5 】

（ 定着温度領域 ）

定着温度領域は、低温定着温度とホットオフセット発生温度の幅で評価した。まず、耐久初期に定着器のヒーター温度を 1 0 ずつ低下させながらベタ画像を出力し、下記判断基準で C 評価が出る温度を低温定着温度とした。

A：べた画像をこすっても手につかず問題なし。

B：べた画像をこすると、やや手につくが、テキスト画像などは問題なし。

C：べた画像もテキスト画像も強くこすると、はがれるところがありやや気になる。

【 0 3 3 6 】

次に、耐久初期に定着器のヒーター温度を 1 0 ずつ上げながら、印字率 1 % の横線画像を 1 枚出力し、直後に白画像を出力し、下記評価基準で C 評価が出る温度をホットオフセット発生温度とした。

A：白画像に汚れが全くない。

B：白画像に僅かに汚れがある。

C：白画像に明確に汚れがある。

【 0 3 3 7 】

ホットオフセット発生温度と、低温定着温度の差が大きいほど定着領域が広く、優れているとして評価を行った。

【 0 3 3 8 】

< 実施例 2 ～ 3 1、および、比較例 1 ～ 1 4 >

磁性トナーとして、磁性トナー 2 ～ 3 1、および、比較磁性トナー 1 ～ 1 4 を使用し、実施例 1 と同様の条件で評価を行った。評価結果を表 7 に示す。

【 0 3 3 9 】

【 表 7 - 1 】

	評価トナー	帯電の 立ち上がり特性	カブリ	画像濃度	定着温度 領域(°C)
実施例1	磁性トナー1	0.95	0.21	1.52	65
実施例2	磁性トナー2	0.95	0.22	1.51	65
実施例3	磁性トナー3	0.94	0.22	1.52	65
実施例4	磁性トナー4	0.95	0.21	1.53	65
実施例5	磁性トナー5	0.94	0.22	1.52	65
実施例6	磁性トナー6	0.94	0.21	1.48	65
実施例7	磁性トナー7	0.94	0.22	1.47	65
実施例8	磁性トナー8	0.94	0.25	1.48	62
実施例9	磁性トナー9	0.94	0.26	1.48	62
実施例10	磁性トナー10	0.94	0.25	1.48	62
実施例11	磁性トナー11	0.94	0.26	1.47	60
実施例12	磁性トナー12	0.94	0.25	1.48	60
実施例13	磁性トナー13	0.94	0.26	1.48	60
実施例14	磁性トナー14	0.93	0.26	1.45	60
実施例15	磁性トナー15	0.92	0.25	1.41	60
実施例16	磁性トナー16	0.92	0.25	1.41	58
実施例17	磁性トナー17	0.86	0.50	1.39	58
実施例18	磁性トナー18	0.86	0.51	1.39	54
実施例19	磁性トナー19	0.86	0.50	1.39	50
実施例20	磁性トナー20	0.86	0.52	1.38	50
実施例21	磁性トナー21	0.86	0.51	1.38	50
実施例22	磁性トナー22	0.86	0.50	1.39	50
実施例23	磁性トナー23	0.86	0.50	1.39	50
実施例24	磁性トナー24	0.84	0.52	1.38	50
実施例25	磁性トナー25	0.84	0.55	1.37	50
実施例26	磁性トナー26	0.84	0.55	1.37	50
実施例27	磁性トナー27	0.84	0.52	1.36	50
実施例28	磁性トナー28	0.80	0.60	1.35	50
実施例29	磁性トナー29	0.80	0.63	1.35	50
実施例30	磁性トナー30	0.80	0.75	1.35	50
実施例31	磁性トナー31	0.80	0.60	1.36	50

【 0 3 4 0 】

【表 7 - 2】

	評価トナー	帯電の 立ち上がり特性	カブリ	画像濃度	定着温度 領域(℃)
比較例1	比較用 磁性トナー1	0.68	1.10	1.30	50
比較例2	比較用 磁性トナー2	0.69	1.20	1.29	45
比較例3	比較用 磁性トナー3	0.67	1.15	1.29	50
比較例4	比較用 磁性トナー4	0.67	1.13	1.28	50
比較例5	比較用 磁性トナー5	0.69	1.14	1.28	48
比較例6	比較用 磁性トナー6	0.67	1.15	1.30	50
比較例7	比較用 磁性トナー7	0.68	1.12	1.30	43
比較例8	比較用 磁性トナー8	0.65	1.13	1.29	50
比較例9	比較用 磁性トナー9	0.68	1.14	1.30	50
比較例10	比較用 磁性トナー10	0.68	1.20	1.28	50
比較例11	比較用 磁性トナー11	0.63	1.11	1.28	46
比較例12	比較用 磁性トナー12	0.62	1.13	1.30	41
比較例13	比較用 磁性トナー13	0.61	1.14	1.29	50
比較例14	比較用 磁性トナー14	0.61	1.18	1.30	50

【符号の説明】

【0341】

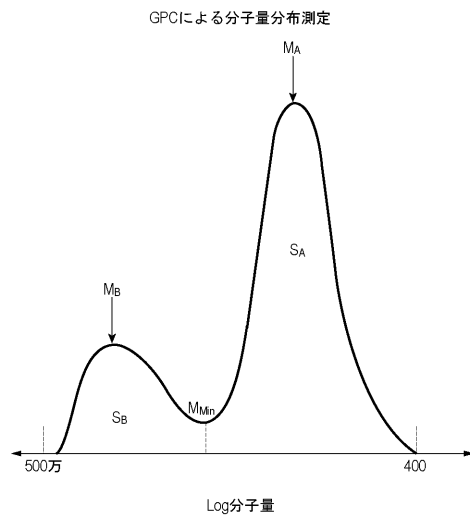
51：磁性トナー粒子、52：オートフィーダー、53：供給ノズル、54：表面改質装置内部、55：熱風導入口、56：冷風導入口、57：表面改質された磁性トナー粒子、58：サイクロン、59：ブロー

1：本体ケーシング、2：回転体、3、3a、3b：攪拌部材、4：ジャケット、5：原料投入口、6：製品排出口、7：中心軸、8：駆動部、9：処理空間、10：回転体端部側面、11：回転方向、12：戻り方向、13：送り方向、16：原料投入口用インナーピース、17：製品排出口用インナーピース、d：攪拌部材の重なり部分を示す間隔、D：攪拌部材の幅

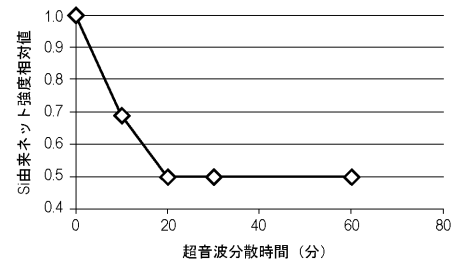
100：静電潜像担持体（感光体）、102：現像スリーブ、114：転写部材（転写ローラー）、116：クリーナー、117：帯電部材（帯電ローラー）、121：レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）、123：レーザー、124：レジスタローラー、125：搬送ベルト、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材

201：吸引機、202：測定容器、203：スクリーン、204：フタ、205：真空計、206：風量調節弁、207：吸引口、208：コンデンサー、209：電位計

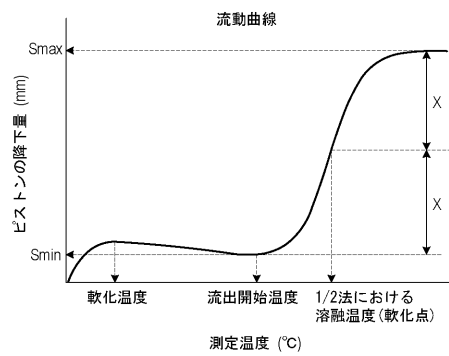
【図 5】



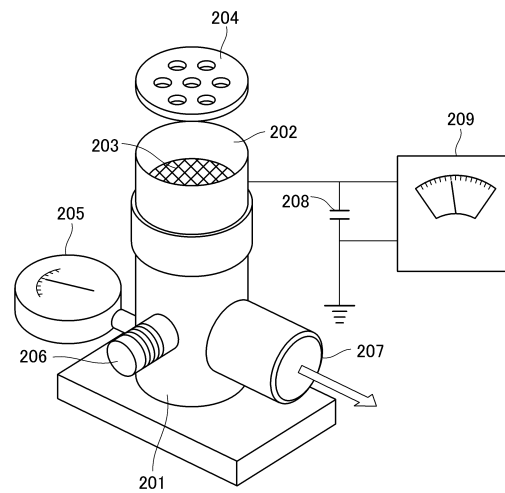
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 佐野 智久
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 長谷川 雄介
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 廣子 就一
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 鈴木 禎崇
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 田中 啓介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 樋口 祐介

- (56)参考文献 特開2013-134434(JP,A)
特開2000-056501(JP,A)
特開2013-152459(JP,A)
特開平06-273974(JP,A)
特開2012-203368(JP,A)
特開2002-062683(JP,A)
特開2010-160234(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/00-9/113