

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4434967号
(P4434967)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/083 (2006.01)

G03G 9/08 101

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 365

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 321

G03G 9/08 384

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号

特願2005-4850 (P2005-4850)

(22) 出願日

平成17年1月12日(2005.1.12)

(65) 公開番号

特開2006-195034 (P2006-195034A)

(43) 公開日

平成18年7月27日(2006.7.27)

審査請求日

平成20年1月8日(2008.1.8)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(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 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

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】

少なくとも重合性単量体、磁性酸化鉄、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を重合することによって製造される重量平均粒径が3乃至10 μmの磁性トナーであり、

該磁性トナーの平均円形度が0.970以上であり、

該磁性トナーのo-ジクロロベンゼン可溶分のサイズ排除クロマトグラフィ-オンライン-多角度光散乱(SEC-MALLS)測定における慣性半径Rwと絶対分子量Mwが下記式

$$\frac{0.25 \times 10^{-4}}{R_w / M_w} \quad \frac{4.0 \times 10^{-4}}{} \quad (\text{式 } 1)$$

を満足することを特徴とする磁性トナー。

10

【請求項 2】

該重合性単量体組成物中に、分子鎖末端に重合反応可能な不飽和二重結合を有するマクロモノマーを含有させることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項 3】

該磁性トナーの樹脂成分のテトラヒドロフラン(THF)不溶分が5乃至70質量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性トナー。

【請求項 4】

該磁性トナーのモード円形度が0.99以上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】

20

該磁性トナーの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存在量(A)に対する鉄元素の存在量(B)の比(B / A)が0.001未満であ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】

該磁性トナーの投影面積相当径をC、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた該磁性トナーの断層面観察において、磁性粉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が50個数%以上であ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。

【請求項7】

該磁性トナーは、離型剤を重合性単量体に対し、1乃至30質量%含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の磁性トナー。 10

【請求項8】

該離型剤の示差熱分析による吸熱ピークが40乃至130 の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の磁性トナー。

【請求項9】

感光体を帯電させる帯電工程、帯電された感光体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を磁性トナーを用いて現像し、トナー画像を形成する現像工程、該トナー画像を転写材に転写する転写工程、該転写材に該トナー画像を定着させる定着工程を有する画像形成方法であって、

該定着工程では、フィルムを介してヒーターにより加熱加圧定着する定着装置が用いられ、該磁性トナーは、請求項1乃至8のいずれかに記載の磁性トナーであることを特徴とする画像形成方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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の如き画像形成方法において形成される静電画像の現像に用いるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

デジタルプリンターおよび高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものの、定着性能がある。定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。この加熱ローラーによる加熱圧着方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。 30

【0003】

近年においては、ウエイト時間が短く、且つ、低消費電力である定着方法を実現することが求められており、代表的なものとしてサーフ定着方式が用いられている。サーフ定着方式とは、加熱装置を備えたフィルムを介して軽圧下で定着を行うものであり、フィルムの熱容量が小さいために電力の消費が格段に少ない。更に、ウエイト時間も短くてすむため、主に中低速度プリンターに好ましく用いられている。 40

【0004】

トナーに対しても、オフセット現像を防止しつつより低い温度で定着することを実現できる設計が求められている。しかしながら、磁性トナーの場合には、トナー中に微粉末の磁性粉体が相当量混合分散されているため、磁性粉体のフィラー効果によりトナーは硬く、変形しにくい構成となっている。このため、加熱ローラーを用いた加熱圧着方式においてはある程度の定着性能を発揮するものの、サーフ定着方式においては、軽圧のためにトナーがつぶれにくく、また熱が十分に伝わりにくいため、トナー像の表面の一層だけが極 50

端に溶融して定着フィルムに付着する低温オフセット、所謂一層オフセットが発生しやすい。この問題は、該磁性粉体のトナー粒子表面への露出あるいは遊離が著しいトナーで一層顕著になる。これは、熱容量の大きい磁性粉体が定着器からの熱を先に吸収してしまうためであると考えられる。このように、磁性トナーのサーフ定着においては、十分な定着性能を得ることは困難な問題であった。

【0005】

この問題を解決するための最も簡便で一般的な手法としては、トナー中に離型剤としてワックスを含有させることが知られている。しかし、単に低軟化点のワックスをトナーに含有させると、トナーの現像特性や帯電性、耐久性、保存性に悪影響を及ぼしやすい。その他、様々な種類のワックスをトナーに含有させることが提案されているが、何れの手法を探った場合でも、離型剤からのアプローチのみでは低温定着性や耐オフセット性、およびトナーの耐久安定性を両立させるには今ひとつであり、更なる改良が望まれていた。10

【0006】

従来、定着性に優れた重合トナーを得る方法として、着色剤及び帯電制御剤を含む重合性单量体を、マクロモノマーの存在下に懸濁重合する方法が提案されている（例えば特許文献1）。マクロモノマーは、分子鎖末端に重合可能な官能基を有する、オリゴマーまたはポリマーである。この方法によれば、マクロモノマーが生成重合体の分子鎖中に单量体単位として組み込まれるので、該分子鎖中にマクロモノマーがグラフトしたポリマーが得られる。生成重合体は、ポリマー分子間で、枝部であるマクロモノマーウニットの絡み合い、所謂物理的架橋が起こり、見かけ上高分子量の重合体になるので、耐オフセット性が改善される。さらに、この物理的架橋は、ジビニルベンゼンなどの架橋剤による化学的架橋とは異なり、緩い架橋構造であるから、加熱によって架橋構造が崩れやすい。従って、この重合トナーは、加熱ローラーを用いた定着時には容易に溶融するため、定着性に優れている。しかし、この重合トナーは保存中にトナー同士の凝集が生じやすく、保存性については満足できるものではなかった。20

【0007】

保存性の改良手段として、单量体組成物を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するマクロモノマーの存在下に懸濁重合する方法が提案されている（例えば特許文献2）。この方法によれば、擬似的なカプセル構造を有する重合体粒子を得ることができるので、低温定着性を保ちながら保存性を高めることができる。30

【0008】

また、重合性单量体組成物を油溶性重合開始剤の存在下に重合転化率が30乃至97%の範囲内になるまで懸濁重合し、次いで水溶性重合開始剤を添化して懸濁重合を行うことにより、トナー表面に重合体被膜を形成し、低融点の離型剤が内包化された重合トナーを得る方法も提案されている（例えば特許文献3）。この手法を用いることにより、低温定着性、保存性及び耐久性に優れ、カブリの発生や濃度低下が生じにくいトナーを得ることができる。

【0009】

しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記のような手法は磁性トナーに特化したものではないため、サーフ定着方式においては同様に一層オフセットの発生を抑えきれないことが分かってきた。さらに、高温高湿環境下での長期の使用においては帯電性を十分安定に保つことが難しく、転写性の低下やゴーストが発生してしまう。40

【0010】

以上のように、磁性トナーの定着性については様々な手法が提案されてはいるものの未だ十分でなく、更なる改良が求められていた。

【0011】

【特許文献1】特開平3-136065号公報

【特許文献2】特開平10-20547号公報

【特許文献3】特開平11-160909号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

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。

【0013】

即ち本発明の目的は、良好な定着性を示し、サーフ定着方式においても耐オフセット性に優れた磁性トナーを提供することにある。

【0014】

また、本発明の目的は、帯電安定性に優れ、高温高湿環境下での長期の使用においても画像濃度が高く、ゴーストの無い磁性トナーを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、少なくとも重合性単量体、磁性酸化鉄、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を重合することによって製造される重量平均粒径が3乃至10 μmの磁性トナーであり、

該磁性トナーの平均円形度が0.970以上であり、

該磁性トナーのo-ジクロロベンゼン可溶分のサイズ排除クロマトグラフィ-オンライン-多角度光散乱(SEC-MALLS)測定における慣性半径Rwと絶対分子量Mwが下記式

$$\frac{0.25 \times 10^{-4}}{R_w / M_w} \quad \frac{4.0 \times 10^{-4}}{(式1)}$$

20

を満足することを特徴とする磁性トナーに関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の磁性トナーは良好な定着性を有し、サーフ定着方式においても耐オフセット性に優れる。

【0017】

また、本発明の磁性トナーを用いることにより、高温高湿環境下での長期使用においても画像濃度が高く、ゴーストのない画像を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

30

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0019】

本発明者らは、磁性トナーのo-ジクロロベンゼン可溶分のサイズ排除クロマトグラフィ-オンライン-多角度光散乱(SEC-MALLS)測定における慣性半径Rwと絶対分子量Mwの比、Rw/Mwの値を制御することで、良好な定着性能と帯電安定性を実現できることを見出し、本発明に至った。

【0020】

慣性半径Rwは高分子鎖の広がりを示しており、慣性半径と絶対分子量の関係はその分子の分岐度や架橋密度と深い関連性がある。詳細は明らかでないが、本発明者らが検討を行ったところ、この慣性半径Rwと絶対分子量Mwの比が定着時のトナーの溶融性や耐オフセット性、特にサーフ定着方式における一層オフセット性に大きく関与していることが分かってきた。この理由については以下のように考えている。

40

【0021】

適度な架橋密度を有することは、適度な架橋点間距離を有するということを意味している。このようなトナーは定着時にワックスがしみだしやすく、熱伝達に優れる。さらに、適度な架橋点間距離を有することは、ゲルがフレキシブルで柔らかく、トナー変形しやすいということである。以上の効果により、サーフ定着においても一層オフセットが発生せず、広い定着領域を有するものと考えられる。

【0022】

本発明の磁性トナーは、o-ジクロロベンゼン可溶分のサイズ排除クロマトグラフィ-

50

オンライン - 多角度光散乱 (S E C - M A L L S) 測定における慣性半径 R_w と絶対分子量 M_w が下記式

$$0.1 \times 10^{-4} R_w / M_w = 5.0 \times 10^{-4} \quad (\text{式1})$$

を満足することを特徴とし、好ましくは $0.25 \times 10^{-4} R_w / M_w = 4.0 \times 10^{-4}$ を満足するものである。 R_w / M_w が 0.1×10^{-4} 未満では、架橋密度が高すぎてワックスのしみだしが不十分となり、またゲルが硬いためにトナー変形しにくい。結果としてサーフ定着において一層オフセットが発生しやすくなる。逆に R_w / M_w が 5.0×10^{-4} を超える場合には、定着時以外のワックスのしみだしが起こるようになり、現像性、耐久性が悪化してしまう。

【0023】

10

尚、S E C - M A L L S 測定においては溶媒に $\text{o}-\text{ジクロロベンゼン}$ を用いている。詳しい測定方法については後で述べるが、溶媒に $\text{o}-\text{ジクロロベンゼン}$ を用い、高温 (135) で処理することにより、T H F 中には溶け出して来ることのない高分子量成分についても分析することが可能になった。

【0024】

S E C - M A L L S から求められる絶対分子量と慣性半径について説明する。

【0025】

S E C で測定される分子量分布は、分子サイズであり、強度はその存在量であるのに対し、S E C - M A L L S (分離手段としてS E C と多角度光散乱検出器を結合し、絶対分子量及び分子の大きさ (慣性自乗半径) を測定可能となる) で得られる光散乱強度はその分子サイズにより強度が増加する。但し、S E C - M A L L S 測定において溶出時間によりピークが存在することは、その分子量にある分子の広がり (分子サイズ) を持ったポリマーが個数分布を持って存在することを意味するものである。

20

【0026】

従来のS E C 法では、測定する分子がカラムを通過する際、分子篩い効果を受け、分子サイズの大きいものから準じ溶出し、分子量が測定される。この場合、分子量が等しい線状ポリマーと分岐ポリマーでは前者のほうが溶液中の分子サイズが大きいので早く溶出することになる。従って、S E C 法で測定される分岐ポリマーの分子量は真の分子量より小さく測定される。

【0027】

30

一方、本発明の光散乱法では測定分子の Rayleigh 散乱を利用し、散乱光の強度に及ぼす光の入射角と試料濃度の依存性を測定し、Zimm 法、B erry 法等で解析することで線状ポリマー、分岐ポリマー全ての分子形態において真の分子量 (絶対分子量) が決定でき (本発明では、S E C - M A L L S 測定法により絶対分子量を Zimm 法により算出した (後述)) 、より高度な性能を示すトナーの分子設計が可能となった。

【0028】

本発明のトナーの平均円形度は 0.970 以上である。平均円形度が 0.970 以上の磁性トナーは、トナー形状が球形であり、トナー形状も比較的そろっているために、帯電が均一になり易く、かぶりやスリープゴーストの抑制に効果的である。また、トナー担持体上でのトナーの穂が均一となるため、現像部での制御が容易となる。さらに、球形トナー故に流動性も良好であり、現像器内でのストレスを受けにくいため、高湿下での長期の使用においても帯電性が低下しにくい。

40

【0029】

また、本発明の磁性トナーはトナーの円形度分布において、モード円形度が 0.99 以上であることが好ましい。モード円形度が 0.99 以上であるということは、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、上記作用が一層顕著になり、好ましい。

【0030】

このように真球状に近いトナーは、定着において熱や圧力がトナー全体に均一にかかりやすい。このため、オフセットの原因となり得る、極端に熱を吸収した部分あるいは極端

50

に冷めている部分が生じにくいので、本発明のトナーの効果が一層顕著なものとなる。

【0031】

なお、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、本発明では東亞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、 $3 \mu m$ 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形度(C_i)を下式(1)によりそれぞれ求め、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(C)と定義する。

【0032】

【数1】

式(1)

10

$$\text{円形度 } (C_i) = (\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲}) / (\text{粒子の投影像の周囲長})$$

式(2)

$$\text{平均円形度 } (C) = \sum_{i=1}^m C_i / m$$

【0033】

また、モード円形度は、円形度を 0.40 から 1.00 までを 0.01 毎に 61 分割し、測定した粒子の円形度をそれぞれの円形度に応じて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。

20

【0034】

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、平均円形度及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 $0.40 \sim 1.00$ 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、この算出法で算出される平均円形度及びモード円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及びモード円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短絡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概念を利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

30

【0035】

測定手順としては、以下の通りである。

【0036】

界面活性剤約 $0.1 mg$ を溶解している水 $10 ml$ に、磁性トナー約 $5 mg$ 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 $5000 \sim 2$ 万個/ μl として、前記装置により測定を行い、 $3 \mu m$ 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。

【0037】

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

40

【0038】

なお、本測定において $3 \mu m$ 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、 $3 \mu m$ 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。

【0039】

本発明の磁性トナーは高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナーの重量平均径は $3 \sim 10 \mu m$ であることが必要である。重量平均粒径が $3 \mu m$ 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、接触帶

50

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できることからゴースト、カブリ、転写性が悪化傾向となり好ましくない。一方、トナーの重量平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、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。また、装置が高解像度になっていくと1ドットの再現が悪化する傾向にある。さらに、トナーの重量平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると、一層オフセットも悪化する。

【0040】

ここで、トナーの平均粒径及び粒度分布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が、本発明においては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（日科機器製）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。

【0041】

測定法としては、前記電解水溶液 $100\sim150\text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩を $0.1\sim5\text{ ml}$ を加え、更に測定試料を $2\sim20\text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim3$ 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ド $100\text{ }\mu\text{m}$ アパーチャードを用いて、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 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、体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D4）、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径、即ち個数平均粒径（D1）を求める。後述の実施例においても同様に測定した。

【0042】

本発明のトナー樹脂成分のテトラヒドロフラン（THF）不溶分は、5乃至70質量%であることが好ましく、より好ましくは8乃至60質量%である。トナー中にテトラヒドロフラン不溶分が存在することにより、トナーの強度が増し、高温高湿下での長期使用においてトナー劣化が生じがたい。このため、テトラヒドロフラン不溶分が5質量%未満ではトナー強度が不足し、劣化を生じてしまう。一方、テトラヒドロフラン不溶分が70質量%を超えると定着性が損なわれてしまい好ましくない。

【0043】

本発明の磁性トナーは、実質的に磁性粉体がトナー表面に露出していないことが好ましい。本発明において、実質的に磁性粉体がトナー表面に露出していないとは、X線光電子分光分析により測定される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未満であることで定義される。磁性粉体が実質的に露出しないことによって、磁性トナーの流動性及び摩擦帶電性が改善され、カブリの抑制、転写性の向上、ゴーストの抑制等といったトナーに要求される種々の性能を満たすようになる。（B/A）が0.001以上になると、トナーの流動性及び摩擦帶電性が低下するばかりか、トナー表面に露出している磁性粉体によってサーフ定着フィルムが傷付けられてしまうので好ましくない。さらに、熱容量の大きい磁性粉体が定着器からの熱を先に吸収してしまうので、一層オフセットが発生しやすくなる。

【0044】

なお、本発明にお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）及び、トナー表面に存在する炭素元素の含有量（A）に対する硫黄元素の含有量（E）の比（E/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。

【0045】

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（Physical Electronics Industry）

10

20

30

40

50

s, Inc.) 製 1600S型 X線光電子分光装置
 測定条件: X線源 Mg K (400W)
 分光領域 800 μm

【0046】

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。

【0047】

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。

10

【0048】

本発明のトナーは、トナーの投影面積相当径をCとし透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた該トナーの断面観察における酸化鉄とトナー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の個数が50%以上である事が好ましい。

【0049】

$D/C = 0.02$ の関係を満たすトナー数が50%未満ということは、トナー中の磁性粉体の分散状態にばらつきが大きいことを意味し、長期使用によるトナー物性の変化を生じ易く、また、トナーの帶電均一性も損なわれ、尾引きやゴーストを生じ易くなり好ましくない。

【0050】

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ミ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。

20

【0051】

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。また、その該当粒子100個についてD/C値が0.02以下の粒子の割合を計算する。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、測定する。

30

【0052】

ここで、重合トナー中に通常の磁性粉体を含有させても、先述の(B/A)を0.001未満に制御すること、すなわちトナー表面に実質上、磁性粉体を露出させず、トナー粒子の流動性及び均一な摩擦帶電性を得ることは困難である。さらには、懸濁重合トナーの製造時に磁性粉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)磁性粉体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、さらに先述のように(2)水溶媒攪拌時に磁性粉体が乱雑に動き、それに単量体からな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粉体の有する表面特性の改質が重要である。

40

【0053】

重合トナーに使用される磁性粉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。しかしながら、これらの処理により磁性粉体のトナー表面への露出はある程度抑制されるものの、磁性粉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、磁性粉体同士の合一や疎水化されていない

50

磁性粉体の発生を避けることができず、トナー表面への露出が生じたり、磁性粉体の分散性は十分では無く、粒度分布も広いものとなってしまう。

【0054】

また、疎水化磁性酸化鉄を用いる例として、特開昭54-84731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で、必ずしも満足のいくものではない。また、小粒径の磁性粉体を用いた場合、均一な処理がより困難なものとなり、本発明に適用するにはさらなる改良が必要である。さらに、磁性粉体の内包性向上の為、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。10

【0055】

このような磁性粉体を用いて製造されたトナーは、摩擦帶電性が不均一であり、それに起因してカブリや転写性、ゴースト、尾引きが良くないものとなる。

【0056】

このように、従来の表面処理磁性粉体を用いた重合トナーでは、疎水性と分散性の両立は必ずしも達成されておらず、このような重合トナーは高精細な画像を安定して得ることは難しい。

【0057】

そこで、本発明の磁性トナーに使用される磁性粉体は、カップリング剤で均一に疎水化処理されていることが好ましい。磁性粉体表面を疎水化する際、水系媒体中で、磁性粉体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非常に好ましい。この疎水化処理方法は気相中で処理するより、磁性粉体同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性粉体間の帯電反発作用が働き、磁性粉体はほぼ一次粒子の状態で表面処理される。20

【0058】

カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性粉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粉体同士が合一しやすくて、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、疎水化の効果は絶大である。30

【0059】

本発明に係わる磁性粉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、一般式



[式中、Rはアルコオキシ基を示し、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。]

で示されるものである。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、- (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、- グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、- アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、- メタクリロ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、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピリ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、n40

- オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0060】

これらカップリング剤は単独で用いても良いし、複数種組み合わせて用いても良い。

【0061】

しかし、これらの中でも磁性粉体に十分な疎水性を持たせる為に以下の式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少なくとも一種以上用いることがより好ましい。



[式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す]

【0062】

10

上記式における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、磁性粉体粒子同士の合一が多くなり、磁性粉体粒子を十分に分散性させることが困難になり、帯電均一性が損なわれてしまう。

【0063】

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。

【0064】

20

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。

【0065】

これらカップリング剤の総処理量は磁性粉体100質量部に対して、0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部であり、磁性粉体の表面積、カップリング剤の反応性に応じて処理剤の量を調整することが好ましい。

【0066】

30

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調整剤を添加したもの、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、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1～5質量%添加するのが良い。pH調整剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられ、有機溶剤としてはアルコール類等が挙げられる。

【0067】

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機で、磁性粉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。

【0068】

なお、複数種のシランカップリング剤を用いる場合、同時、あるいは時間差をもって複数種のカップリング剤を投入し、磁性粉体の処理を行う。

【0069】

40

こうして得られる磁性粉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、帯電均一性にすぐれ、ゴースト、尾引きのないトナーを得ることが出来る。

【0070】

本発明のトナーにおいて用いられる磁性粉体は、リン、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、珪素などの元素を含んでもよい。また、磁性粉体は四三酸化鉄、-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。これら磁性粉体は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2～30m²/g、特に3～28m²/g、更にモース硬度が5～7のものが好ましい。

【0071】

50

磁性粉体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、多面体、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。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。磁性粉体の体積平均粒径としては0.05~0.4μmが好ましく、より好ましくは0.1~0.3μmである。体積平均径が0.05μm未満の場合、黒色度の低下が顕著となり、白黒用トナーの着色剤としては着色力が不十分となるうえに、磁性粉体どうしの凝集が強くなるため、分散性が悪化する。また、磁性粉体表面の均一性処理が非常に困難なものとなる。一方、体積平均粒径が0.4μmを超えててしまうと、一般的の着色剤と同様に着色力が不足するようになる。加えて、体積平均粒径が0.4μmより大きな磁性粉体を用いると、本発明の如き、小粒径トナー用の着色剤として使用する場合、個々のトナー粒子に均一に磁性粒子を分散させることが確率的に困難となり、トナーの均一帯電性が損なわれる。10

【0072】

本発明のトナーに用られる磁性粉体は、結着樹脂100質量部に対して、10質量部乃至200質量部を用いることが好ましい。さらに好ましくは20~180質量部を用いることが良い。10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を超えると、トナー担持体への磁力による保持力が強まり現像性が低下したり、個々のトナー粒子への磁性粉体の均一な分散が難しくなるだけでなく、定着性が低下してしまう。

【0073】

なお、トナー中の磁性粉体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TG A7、で測定した。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までトナーを加熱し、100から750まで間の減量質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性粉体量とした。20

【0074】

本発明に係わる磁性トナーに用いられる磁性粉体は、例えばマグネタイトの場合、下記方法で製造される。

【0075】

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、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上(好ましくはpH8~14)に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。30

【0076】

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6~14に維持しながら空気を吹込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整し、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、軽く解碎することで疎水性処理磁性酸化鉄粒子が得られる。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。いずれにせよ、酸化反応終了後に乾燥工程を経ずに表面処理を行うことが肝要であり、本発明のトナーにおける重要なポイントである。40

【0077】

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。

【0078】

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50

いほど製品の粒度が細か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。

【0079】

このようにして製造された疎水性磁性粉体を材料とした磁性トナーを使用することにより、安定したトナーの帯電性が得られ、転写効率が高く、高画質及び高安定性が可能となる。

【0080】

本発明の磁性トナーは定着性向上のために、離型剤を有することが好ましく、その量は結着樹脂に対し1～30質量%を含有することが好ましい。より好ましくは、3～25質量%である。離型剤の含有量が1質量%未満では離型剤の添加効果が十分ではなく、さらに、オフセット抑制効果も不十分である。一方、30質量%を超えると長期間の保存性が悪化すると共に、離型剤、磁性粉体等のトナー材料の分散性が悪くなり、磁性トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる。また、定着時以外の離型剤成分のしみ出しあるようになり、高温高湿下での耐久性が劣るものとなる。さらに、多量のワックスを内包するために、トナー形状がいびつになりやすくなる。

10

【0081】

本発明に係わる磁性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、マイクロクリスチルワックス、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、フィッシャ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、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物、グラフト変性物を含む。中でも、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスをステレン系モノマー又は不飽和カルボン酸系モノマーでグラフト変性したものであると、変性部位とトナー樹脂成分との相溶性が高いためにワックスの脱離が起こりにくくなり好ましい。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、動物性ワックスなども使用できる。

20

【0082】

これらの離型剤は単独で用いてもよいが、二種以上を併用しても良い。二種類のワックスを使用する場合は、低融点のエステルワックスと、高融点(T_m が100以上)のフィッシャートロプシュワックスまたはポリエチレンワックスを同時に添加することが好ましい。

30

【0083】

これらの離型剤成分の内でも、示差熱分析による吸熱ピークが40～130のもの、即ち、示差走差熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時に40～130の領域に最大吸熱ピークを有するものが好ましく、さらには45～120の領域に有するものがより好ましい。上記温度領域に最大吸熱ピークを有することにより、低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。最大吸熱ピークが40未満であると離型剤成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化する。また、定着時以外での離型剤のしみだしが生じ易くなり、トナーの帯電量が低下すると共に、高温高湿下での耐久性が低下する。一方、該最大吸熱ピークが130を超えると定着温度が高くなり低温オフセットが発生しやすくなり好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒／重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと、主に造粒中に離型剤成分が析出する等の問題を生じ、離型剤の分散性が悪化し好ましくない。

40

【0084】

離型剤の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正是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、試料を一回2

50

00まで昇温させ熱履歴を除いた後、急冷し、再度、昇温速度10 / minにて温度30~200の範囲で昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。後述の実施例においても同様に測定した。

【0085】

本発明の磁性トナーは、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、本発明の如き、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でない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。10

【0086】

これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。20

【0087】

しかしながら、本発明の磁性トナーは、上記の如き荷電制御剤の添加は必須ではない。

【0088】

次に本発明に関わるトナーの製造方法を説明する。

【0089】

本発明に関わる重合トナーは、一般にトナー組成物、即ち結着樹脂となる重合性单量体中に、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などトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば、高分子重合体、分散剤などを適宜加えて、分散機等によって均一に溶解又は分散させた重合性单量体系を得る。次いで、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁し、重合を行う。30

【0090】

重合性单量体系を構成する重合性单量体としては以下のものが挙げられる。

【0091】

重合性单量体としては、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单量体、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-クロルエチル、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单量体が挙げられる。これらの单量体は単独、または混合して使用し得る。上述の单量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいは他の单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。40

【0092】

また、重合性单量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、单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、ニトリル基など親水性官能基含有の重合性单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50

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など、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、ポリイミンなど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、耐プロッキング性、現像性の良好なトナーを得ることができる。

【0093】

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良などを目的として上記以外の樹脂を単量体系に添加してもよく、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-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタ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-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、ポリブロピレン、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、テルペル樹脂、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。これら樹脂の添加量としては、重合性単量体100質量部に対して1乃至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質量部以上添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0094】

さらに、重合性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。

【0095】

本発明で使用される重合開始剤としては、従来公知のアゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤などがあり、アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が例示され、過酸化物系重合開始剤としてはt-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、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、t-ヘキシルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシラウレート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、, , -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソブチレモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソブチレモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、

10

20

30

40

50

t - プチルパーオキシ - m - トルオイルベンゾエート、ビス(t - プチルパーオキシ) イソフタレート、t - プチルパーオキシマレイックアシッド、t - プチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス(m - トルオイルパーオキシ) ヘキサンなどのパーオキシエステル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4 - t - プチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート、1 , 1 - ジ - t - プチルパーオキシシクロヘキサン、1 , 1 - ジ - t - ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1 , 1 - ジ - t - プチルパーオキシ - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、2 , 2 - ジ - t - プチルパーオキシブタンなどのパーオキシケタール、ジ - t - プチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t - プチルクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド、その他としてt - プチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられ、必要に応じてこれらの開始剤を2種以上用いることもできる。

【0096】

本発明の磁性トナーを重合法で製造する際は、架橋剤を添加し、THF不溶分を生成せしめる事が好ましい形態であり、架橋剤の好ましい添加量としては、重合性单量体100質量部に対して0.001~15質量部である。

【0097】

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1 , 3 - ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0098】

また、本発明の磁性トナーを製造する際には、重合性单量体と共に反応性樹脂を添加して重合反応を行うことが好ましい。ここで反応性樹脂とは、分子鎖末端に重合反応可能な不飽和二重結合を有する、所謂マクロモノマーである。先に述べたように、生成重合体の分子鎖中に单量体単位として組み込まれるので、該分子鎖中に反応性樹脂の長い線状分子に起因する多数の分岐が生じる。この分岐鎖同士の絡み合いによる物理架橋と、前述の架橋剤による化学架橋を組み合わせて用いると、適度な硬性を有しつつ柔らかいゲルが得られるので、耐久性と定着性が両立できる。

【0099】

反応性樹脂は、数平均分子量が1000~20000のオリゴマーまたはポリマーであることが好ましい。反応性樹脂の数平均分子量が1000より小さいと、分岐鎖が短いために物理架橋による架橋点間距離が短くなり、定着時のワックスのしみだしが不十分となる。反応性樹脂の数平均分子量が20000より大きいと、生成重合体の分子量が高くなるため、低温定着性が低下する。

【0100】

反応性樹脂としては、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等を単独で、または2種以上を重合して得られる重合体が好ましく用いられる。これらの中でも、ポリスチレンを主成分とする反応性樹脂であると、重合性单量体組成物とのなじみが良いため、トナー中の分散が良くなり好ましい。反応性樹脂の好ましい添加量としては、重合性单量体100質量部に対して2~28質量部であり、より好ましくは5~25質量部である。添加量が2質量部未満では、反応性樹脂の添加効果が十分でなく、一方、28質量部を超えると、生成樹脂の分子量が高くなり低温定着性が低下する。

【0101】

本発明の磁性トナーを製造する方法は、一般に上述の磁性粉体、重合性单量体、離型剤

10

20

30

40

50

などのトナー組成物等を適宜加えて、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させた重合性单量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。このとき、高速搅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、重合性单量体中に他の添化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单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。

【0102】

造粒後は、通常の搅拌機を用いて、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搅拌を行えばよい。

10

【0103】

本発明の磁性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分散剤・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は、有害な超微粉を生じがたく、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がたく、洗浄も容易でトナーに悪影響を与えがたいので、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、磷酸亜鉛などのリン酸多価金属塩、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

【0104】

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よいが、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て用いることができる。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速搅拌下、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、重合性单量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微径トナーが発生しがたくなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性单量体を除去するとき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、ほぼ完全に取り除くことができる。

30

【0105】

また、これらの無機分散剤は、重合性单量体 100 質量部に対して、0.2 乃至 2.0 質量部を単独で使用することが望ましいが、超微粒子を発生しがたいもののトナーの微粒化はやや苦手であるので、0.001 乃至 0.1 質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0106】

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などが挙げられる。

40

【0107】

重合温度は 40 以上、一般には 50 乃至 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経済やワックスの類が、相分離により析出しないようかがより完全となる。残存する重合性单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 乃至 150 にまで上げることは可能である。

【0108】

重合トナー粒子は重合反応後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行ない、必要により無機微粉体を混合し表面に付着させることで、本発明の磁性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、粗粉や微分をカットすることも可能である。

50

【0109】

本発明のトナー粒子には、流動性向上剤が外添されていることが画質向上のために好ましい。

【0110】

流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0111】

次に、本発明のトナーを好適に用いることの出来る画像形成装置の一例を図に沿って具体的に説明する。

10

【0112】

図2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-700Vに帯電される。（印加電圧は交流電圧-2.0kVpp、直流電圧-700Vdc）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により転写材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。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、図2に示すように感光体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230μmに維持されている。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。

20

【0113】

本発明の磁性トナーの慣性半径Rwと絶対分子量Mw、THF不溶分の含有量は、以下のように測定した。

【0114】

(1) SEC - MALLS 測定

トナー0.03gをo-ジクロロベンゼン10mlに分散し溶解後、135で24時間振投機で振投し、0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。

40

【0115】

[分析条件]

分離カラム：Shodex (TSK GMHHR-H HT20) × 2

カラム温度：135

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン

移動相流速：1.0ml/min.

試料濃度：約0.3%

注入量：300μl

検出器1：多角度光散乱検出器 Wyatt DAWN EOS

検出器2：示差屈折率検出器 Shodex RI-71

50

【0116】

[測定理論]

$$(L_S) = (dn/dc)^2 \times C \times M_w \times K_{LS} \quad (1)$$

(L_S) ; 検出器の測定電圧値 (v)

(dn/dc) ; 試料 1 gあたりの屈折率の増分 (m_1/g)

C ; 濃度 (g/m_1)

K_{LS} ; 測定電圧と散乱強度 (還元レイリー比) の係数 (装置定数)

【0117】

(dn/dc) は本発明はポリスチレンの文献値から $0.068 m_1/g$ とした。

【0118】

SEC - MALLS では、SECカラムの分子篩いにより分子サイズで分離され、 M_w (絶対分子量) と C (濃度) が刻々変化し溶出されてくるため別途濃度検出器をMALLSと組み合わせ測定する必要がある。その信号強度を濃度 C に換算し分子量 M_w を求める。本発明では、濃度検出器として示差屈折率検出器 (RI) を使用し、RI検出器の信号強度 (RI) を濃度 C に換算し用いる。

$$(RI) = (dn/dc) \times C \times K_{RI} \quad (2)$$

K_{RI} ; 測定電圧と屈折率の係数 (RI定数 ポリスチレン標準にて校正)

【0119】

分子サイズ (慣性半径) は Debye-Piolt により算出した。

【0120】

(2) THF不溶分量

ポリエステル樹脂又はトナーを秤量し、円筒ろ紙 (例えばNo. 86R サイズ $28 \times 10 \text{ mm}$ 東洋ろ紙社製) に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒として THF 200 m_1 を用いて、16時間抽出する。このとき、THF の抽出サイクルが約 4 ~ 5 分に1回になるような還流速度で抽出を行う。抽出終了後、円筒ろ紙を取り出し、秤量することによってポリエステル樹脂又はトナーの不溶分を得る。

【0121】

トナーが樹脂成分以外の磁性体又は顔料の如き、THF 不溶分を含有している場合、円筒ろ紙に入れたトナーの質量を $W_1 g$ とし、抽出された THF 可溶樹脂成分の質量を $W_2 g$ とし、トナーに含まれている樹脂成分以外の THF 不溶成分の質量を $W_3 g$ とすると、トナー中の樹脂成分の THF 不溶分の含有量は下記式から求められる。

$$\text{THF 不溶分 (質量\%)} = [(W_1 - (W_3 + W_2)) / (W_1 - W_3)] \times 100$$

【実施例】

【0122】

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。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0123】

(疎水性磁性酸化鉄の製造例 1)

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して $1.0 \sim 1.1$ 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。該水溶液を pH 8 に維持しながら、空気を吹き込み、 $80 \sim 90$ 度で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。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 $0.9 \sim 1.2$ 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH = 8 に維持して、空気を吹込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期に pH を約 6 に調整し、酸化反応を終了した。生成した酸化鉄粒子を洗浄、濾過して一旦取り出し、乾燥せずに別の水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 n -ヘキシリトリメトキシランカップリング剤を磁性酸化鉄 100 部に対し 2 部添加し、十分攪拌した。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集している粒子を解碎処理し、平均粒径が $0.19 \mu\text{m}$ の疎水性磁性酸化鉄 1 を得た。

【0124】

10

20

30

40

50

(疎水性磁性粉体の製造例 2)

疎水性磁性粉体の製造例 1 と同様に、酸化反応を進め、酸化反応終了後に生成した磁性粉体を洗浄、濾過、乾燥し、凝集している粒子を解碎し、平均粒径が 0 . 1 9 μm の磁性粉体を得た。

【 0 1 2 5 】

上記磁性粉体を、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、攪拌しながら n - ヘキシリルトリメトキシシランカップリング剤を磁性粉体 1 0 0 部に対し 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碎処理して、平均粒径が 0 . 1 9 μm の疎水性磁性粉体 2 を得た。

10

【 0 1 2 6 】

< 磁性トナー 1 の製造 >

イオン交換水 7 2 0 部に 0 . 1 M - Na₃PO₄ 水溶液 4 5 0 部を投入し 6 0 に加温した後、1 . 0 M - CaCl₂ 水溶液 6 7 . 7 部を添加して分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【 0 1 2 7 】

スチレン	7 9 部
------	-------

n - プチルアクリレート	2 1 部
---------------	-------

ジビニルベンゼン	0 . 5 部
----------	---------

反応性樹脂（スチレンマクロモノマー、Mn = 5 7 0 0 ）	1 0 部
----------------------------------	-------

20

飽和ポリエステル樹脂（プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、酸価 = 8 mg KOH / g、Tg = 6 5 、Mn = 6 0 0 0 、Mw = 1 0 0 0 0 ）	6 部
---	-----

負荷電制御剤（ジアルキルサリチル酸アルミ錯化合物）	1 部
---------------------------	-----

疎水性磁性酸化鉄 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 1 2 8 】

この単量体組成物を 6 0 に加温し、そこにスチレン変性パラフィンワックス（DSC における吸熱ピークの極大値 7 4 ）1 0 部を添加混合溶解し、これに重合開始剤 t - ブチル - オキシ 2 - エチルヘキサノエート 4 部を溶解して重合性単量体組成物とした。

30

【 0 1 2 9 】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、6 0 , N₂ 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、8 0 で 8 時間反応させた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて分散剤を溶解し、分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥してトナー粒子 1 を得た。

【 0 1 3 0 】

このトナー粒子 1 0 0 部と、一次粒径 1 2 nm のシリカにヘキサメチルジシラザンで処理をした後シリコーンオイルで処理し、処理後の BET 値が 1 2 0 m² / g の疎水性シリカ微粉体 1 . 0 部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））を用い混合し、磁性トナー 1 を調製した。磁性トナー 1 の物性を表 1 に示す。

40

【 0 1 3 1 】

< 磁性トナー 2 の製造 >

反応性樹脂を添加しないこと以外は磁性トナー 1 の製造と同様にして、磁性トナー 2 を得た。磁性トナー 2 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

< 磁性トナー 3 の製造 >

反応性樹脂の量を 2 5 部としたこと以外は磁性トナー 1 の製造と同様にして、磁性トナー 3 を得た。磁性トナー 3 の物性を表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

50

<磁性トナー4の製造>

-メチルスチレンダイマー0.5部を、単量体組成物中にさらに添加したこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー4を得た。磁性トナー4の物性を表1に示す。

【0134】

<磁性トナー5の製造>

疎水性磁性酸化鉄1を疎水性磁性酸化鉄2に変えたこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー5を得た。磁性トナー5の物性を表1に示す。

【0135】

<磁性トナー6の製造>

スチレン変性パラフィンワックスの量を40部としたこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー6を得た。磁性トナー6の物性を表1に示す。

【0136】

<磁性トナー7の製造>

スチレン変性パラフィンワックスをポリエチレンワックス(DSCにおける吸熱ピークの極大値135)に変えたこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー7を得た。磁性トナー7の物性を表1に示す。

【0137】

<磁性トナー8の製造>

反応性樹脂の量を30部としたこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー8を得た。磁性トナー8の物性を表1に示す。

【0138】

<磁性トナー9の製造>

反応性樹脂の量を0.3部とし、t-ドデシルメルカプタン1.0部をさらに添加したこと以外は磁性トナー1の製造と同様にして、磁性トナー9を得た。磁性トナー9の物性を表1に示す。

【0139】

<磁性トナー10の製造>

イオン交換水720部に0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し60に加温した後、1.0M-CaCl₂水溶液67.7部を添加して分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【0140】

スチレン	79部
------	-----

n-ブチルアクリレート	21部
-------------	-----

ジビニルベンゼン	0.5部
----------	------

反応性樹脂(スチレンマクロモノマー、Mn=5700)	10部
----------------------------	-----

飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、酸価=8mgKOH/g、Tg=65、Mn=6000、Mw=10000)

0)	6部
----	----

疎水性磁性酸化鉄1	90部
-----------	-----

上記处方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。

【0141】

この単量体組成物を60に加温し、これに重合開始剤t-ブチル-オキシ2-エチルヘキサノエート4部を溶解して重合性単量体組成物とした。

【0142】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60, N₂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、80で8時間反応させた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて分散剤を溶解し、分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥して酸化鉄含有樹脂粒子を得た。

【 0 1 4 3 】

次に、

上記酸化鉄含有樹脂粒子	100部
負荷電制御剤（モノアゾ染料系のFe化合物）	1部
スチレン変性パラフィンワックス	3部
(DSCにおける吸熱ピークの極大値74)	

上記材料をブレンダーにて混合し、110に加熱した2軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径7.9 μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子100部に対して磁性トナー1の製造で使用したシリカ1.0部を加え、ヘンシェルミキサーを用い混合し磁性トナー10を調製した。磁性トナー10の物性を表1に示す。
10

【 0 1 4 4 】

【表1】

磁性 トナー	トナーの 平均粒径	平均 円形度	モード 円形度	磁性トナーの物性			MAX 添加部数	吸熱比°/c 温度
				Rw/Mw × 10 ⁴	THF 不溶分	B/A		
1	6.3	0.986	1.00	1.7	48%	0.0001	83	10 74°C
2	5.7	0.976	1.00	0.22	37%	0.0001	75	10 74°C
3	7.8	0.979	1.00	4.3	72%	0.0001	82	10 74°C
4	6.1	0.988	1.00	1.1	3.5%	0.0001	79	10 74°C
5	5.5	0.975	1.00	1.8	47%	0.002	97	10 74°C
6	6.1	0.981	0.98	2.3	28%	0.0006	32	40 74°C
7	6.5	0.971	1.00	1.6	44%	0.0001	84	10 135°C
8	8.4	0.984	1.00	5.4	86%	0.0001	80	10 74°C
9	5.3	0.971	1.00	0.08	13.8%	0.0001	83	10 74°C
10	7.9	0.959	0.98	1.6	47%	0.017	100	10 74°C

【0145】

<実施例1>

画像形成装置として、LBP-1760を改造し、概ね図2に示される構造のものを用いた。

【0146】

静電荷像担持体（感光体ドラム100）の電位は、暗部電位V_d=-650V、明部電

位 $V_L = -130V$ とした。また、静電荷像担持体 100 と現像スリーブ 102 との間隙は $270 \mu m$ とし、トナー担持体として下記の構成の層厚約 $7 \mu m$ 、JIS 中心線平均粗さ (RA) $1.0 \mu m$ の樹脂層を、表面をプラストした直径 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 $85mT$ (850 ガウス)、トナー規制部材として厚み $1.0 mm$ 、自由長 $0.5 mm$ のウレタン製ブレードを $39.2 N/m$ ($40 g/cm$) 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 $7 \mu m$)	90 部
カーボンブラック	10 部

【0147】

10

次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -450V$ 、重畠する交流バイアス成分 $V_{p-p} = 1600V$ 、 $F = 2200Hz$ を用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速 ($94 mm/sec$) に対して順方向に 110% のスピード ($103 mm/sec$) とした。また、転写バイアスは直流 $1.5 kV$ とした。

【0148】

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 $30 mm$ であった。また、定着温度は 180 、ニップ幅を $7 mm$ に設定した (定着性の評価については後述)。

【0149】

20

磁性トナー 1 をカートリッジに $100 g$ 充填し、常温常湿環境下 (23 , $60\% RH$) 及び低温低湿環境下 (15 , $10\% RH$) において、印字率 2% の横線のみからなる画像パターンで 1000 枚の画出し試験を行った。なお、転写材としては $90 g/m^2$ の紙を使用した。

【0150】

その結果、トナー 1 は初期、及び、 1000 枚の画出し後において高い転写性を示し、ゴーストも無く、非画像部へのカブリのない良好な画像が得られた。また、低温定着性、耐オフセット性にも優れ、幅広い定着温度幅を取ることができた。常温常湿環境下での評価結果を表 2 に、高温高湿環境下での評価結果を表 3 に示す。

【0151】

30

本発明の実施例、ならびに、比較例中に記載の評価項目とその判断基準について述べる。

【0152】

(定着性)

LBP-1760 の改造機を用い、常温常湿環境下において定着試験を行った。このときの画像面積比率は 25% であり、単位面積当たりのトナー載り量は、 $0.7 mg/cm^2$ に設定した。定着開始温度の測定は、定着器の設定温度を $130 \sim 230$ 迄の温度範囲で 5 おきに温度調節して、各々の温度で定着画像を出力し、得られた定着画像を $4.9 kPa$ ($50 g/cm^2$) の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の濃度低下率が 10% 以下となる定着温度を定着開始温度とした。また、オフセット温度については画像上及び紙裏の汚れを目視で評価した。 130 から設定温度を上げていき、一層オフセットが発生しなくなる直前の温度を一層オフセット温度、さらに温度を上げていき、高温オフセットの発生した温度を高温オフセット温度とした。

40

【0153】

(画像濃度)

画像濃度はベタ画像部を形成し、このベタ画像をマクベス反射濃度計 (マクベス社製) にて測定を行った。

【0154】

(転写効率)

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

50

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、未使用的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。

【0155】

【数2】

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

【0156】

上記の計算結果から得られた転写効率を以下の基準で判断した。

- A : 転写効率が96%以上。
- B : 転写効率が92%以上、96%未満。
- C : 転写効率が89%以上、92%未満。
- D : 転写効率が89%未満。

【0157】

(カブリ)

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL T C - 6 D S 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。

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

【0158】

なお、カブリの判断基準は以下の通り。

- A : 非常に良好(1.5%未満)
- B : 良好(1.5%以上乃至2.5%未満)
- C : 普通(2.5%以上乃至4.0%未満)
- D : 悪い(4%以上)

【0159】

(ゴースト)

ゴーストの判断基準は、図1に示す画像を出力し、以下の基準により目視で判断したものである。

- A : ゴーストは発生していない。
- B : 軽微なゴーストが発生しているものの、良好な画像。
- C : ゴーストは発生しているものの、実用的には問題の無い画質。
- D : ゴーストが悪く、実用上好ましくない画像。

【0160】

<参考例1、2実施例2乃至5>

トナーとして、磁性トナー2~7を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価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なく、印字1000枚までいずれも大きな問題のない結果が得られた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0161】

<比較例1~3>

トナーとして、磁性トナー8~10を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価及び耐久性評価を行った。その結果、耐久試験と共に転写効率の低下、ゴーストの悪化が生じた。また、磁性トナー9、10については、比較的高温領域においても一層オフセットが発生していた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0162】

10
A : 転写効率が96%以上。

B : 転写効率が92%以上、96%未満。

C : 転写効率が89%以上、92%未満。

D : 転写効率が89%未満。

20
【0158】

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 (\%)

【0158】

なお、カブリの判断基準は以下の通り。

- A : 非常に良好(1.5%未満)
- B : 良好(1.5%以上乃至2.5%未満)
- C : 普通(2.5%以上乃至4.0%未満)
- D : 悪い(4%以上)

【0159】

(ゴースト)

ゴーストの判断基準は、図1に示す画像を出力し、以下の基準により目視で判断したものである。

- A : ゴーストは発生していない。
- B : 軽微なゴーストが発生しているものの、良好な画像。
- C : ゴーストは発生しているものの、実用的には問題の無い画質。
- D : ゴーストが悪く、実用上好ましくない画像。

【0160】

<参考例1、2実施例2乃至5>

トナーとして、磁性トナー2~7を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価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なく、印字1000枚までいずれも大きな問題のない結果が得られた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0161】

<比較例1~3>

トナーとして、磁性トナー8~10を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価及び耐久性評価を行った。その結果、耐久試験と共に転写効率の低下、ゴーストの悪化が生じた。また、磁性トナー9、10については、比較的高温領域においても一層オフセットが発生していた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0162】

30
A : ゴーストは発生していない。

B : 軽微なゴーストが発生しているものの、良好な画像。

C : ゴーストは発生しているものの、実用的には問題の無い画質。

D : ゴーストが悪く、実用上好ましくない画像。

【0160】

<参考例1、2実施例2乃至5>

トナーとして、磁性トナー2~7を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価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なく、印字1000枚までいずれも大きな問題のない結果が得られた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0161】

<比較例1~3>

トナーとして、磁性トナー8~10を使用し、実施例1と同様の条件で画出し試験、定着性評価及び耐久性評価を行った。その結果、耐久試験と共に転写効率の低下、ゴーストの悪化が生じた。また、磁性トナー9、10については、比較的高温領域においても一層オフセットが発生していた。常温常湿環境下での評価結果を表2に、高温高湿環境下での評価結果を表3に示す。

【0162】

40
A : ゴーストは発生していない。

B : 軽微なゴーストが発生しているものの、良好な画像。

C : ゴーストは発生しているものの、実用的には問題の無い画質。

D : ゴーストが悪く、実用上好ましくない画像。

【0162】

【表2】

常温常湿環境下での評価結果

用いた 磁性トレー	定着温度(°C)			初期			画出し耐久後		
	定着開始 温度	一層オ フセット温度	高温 オフセット温度	画像濃度	カブリ	転写効率 (%)	画像濃度	カブリ	転写効率 (%)
1	140	135	225	1.48	A	A	1.48	A	A
2	150	165	215	1.51	A	A	1.50	A	A
3	170	155	230	1.46	A	A	1.36	A	B
4	145	160	190	1.42	A	A	1.38	B	A
5	145	155	220	1.35	C	B	1.33	C	B
6	135	135	215	1.38	A	A	1.30	A	B
7	150	155	230	1.37	A	A	1.37	A	A
8	185	160	>230	1.47	A	A	1.33	B	C
9	160	185	195	1.44	A	A	1.39	B	C
10	150	175	210	1.39	C	B	1.35	C	D

【0163】

【表3】

	用いた 磁性トナー	初期				画出し耐久後		
		画像濃度	カブリ	転写効率 (%)	ゴースト	画像濃度	カブリ	転写効率 (%)
実施例1	1	1.47	A	A	A	1.45	A	A
参考例1	2	1.50	A	A	A	1.50	A	A
参考例2	3	1.42	A	A	A	1.31	A	C
実施例2	4	1.42	A	B	B	1.35	B	B
実施例3	5	1.35	C	B	B	1.32	C	C
実施例4	6	1.37	A	B	B	1.30	A	C
実施例5	7	1.37	A	A	A	1.36	B	A
比較例1	8	1.46	A	B	B	1.29	B	D
比較例2	9	1.43	A	A	B	1.38	B	C
比較例3	10	1.36	C	C	B	1.27	C	D

高温高湿環境下での評価結果

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】ゴーストの概念図である。

【図2】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。

【符号の説明】

【0165】

100 感光体(像担持体、被帯電体)

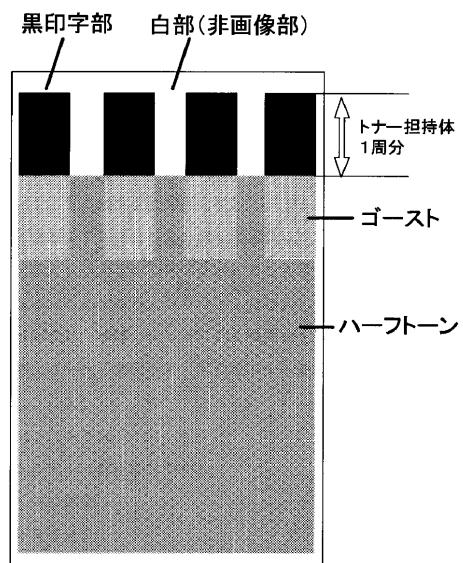
102 現像スリーブ(磁性トナー担持体)

114 転写ローラー(転写部材)

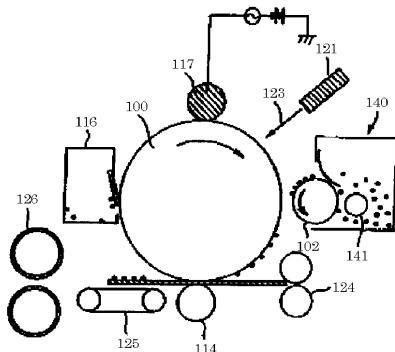
50

- 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
 1 2 5 搬送部材
 1 2 6 定着装置
 1 4 0 現像装置
 1 4 1 搅拌部材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2004-264629 (JP, A)

特開2004-240171 (JP, A)

特開2003-043736 (JP, A)

特開2001-281931 (JP, A)

特開平03-136065 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 08