

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7373321号
(P7373321)

(45)発行日 令和5年11月2日(2023.11.2)

(24)登録日 令和5年10月25日(2023.10.25)

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 G 9/097(2006.01) G 0 3 G 9/097 3 7 5

請求項の数 7 (全32頁)

(21)出願番号	特願2019-155891(P2019-155891)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和1年8月28日(2019.8.28)	(74)代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(65)公開番号	特開2021-9345(P2021-9345A)	(74)代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
(43)公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)	(74)代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
審査請求日	令和4年7月28日(2022.7.28)	(74)代理人	100136799 弁理士 本田 亜希
(31)優先権主張番号	特願2019-81290(P2019-81290)	(72)発明者	釜江 健太郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(32)優先日	平成31年4月22日(2019.4.22)	(72)発明者	村山 隆二
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2019-128589(P2019-128589)		
(32)優先日	令和1年7月10日(2019.7.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂を含有するトナー粒子の表面にシリカ微粒子Aを有するトナーであって、
前記トナーの個数基準におけるメジアン径(D50)が3.0μm以上6.0μm以下
であり、

前記シリカ微粒子Aは、前記トナーの走査型電子顕微鏡により確認できる、個数基準に
おけるメジアン径が80nm以上500nm以下の粒子であり、

前記トナー中の小粒径側粒子群の走査型電子顕微鏡の画像解析により求められる前記シ
リカ微粒子Aの平均被覆率をS_s(面積%)、前記トナー中の大粒径側粒子群の走査型電
子顕微鏡の画像解析により求められる前記シリカ微粒子Aの平均被覆率をS_l(面積%)
としたとき、

前記平均被覆率S_sが20面積%以上70面積%以下であり、

前記平均被覆率S_lとS_sとが下記式(1)を満たし、

$$S_l / S_s \geq 0.80 \quad (1)$$

前記小粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数をI_s
、前記大粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数をI_l
としたとき、

前記メジアン付着力指数I_sが3.0mN/m以上6.0mN/m以下であり、前記メジ
アン付着力指数I_sとI_lとが下記式(3)を満たすことを特徴とするトナー。

$$0.30 \leq I_s / I_l \leq 0.65 \quad (3)$$

【請求項 2】

前記平均被覆率 S_s と S_l とが下記式 (2) を満たす請求項 1 に記載のトナー。

$$0.30 \leq S_l / S_s \leq 0.70 \quad (2)$$

【請求項 3】

前記トナーは、前記トナー粒子 100 質量部に対して前記シリカ微粒子 A を 4.0 質量部以上 7.0 質量部以下有する請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記メジアン付着力指数 I_s と I_l とが下記式 (4) を満たす請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項 に記載のトナー。

$$0.30 \leq I_s / I_l \leq 0.60 \quad (4)$$

【請求項 5】

前記小粒径側粒子群におけるトナー表面に固着しているシリカ微粒子 A による平均被覆率を B_s (面積%)、前記大粒径側粒子群におけるトナー表面に固着しているシリカ微粒子 A による平均被覆率を B_l (面積%) としたとき、

前記平均被覆率 S_l と S_s と、前記平均被覆率 B_s と B_l とが下記式 (5) および (6) を満たす請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項 に記載のトナー。

$$2.5 \leq B_s \quad (5)$$

$$2.0 \leq (S_s - B_s) + (S_l - B_l) \leq 3.5 \quad (6)$$

【請求項 6】

前記シリカ微粒子 A がヒュームドシリカである請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項 に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナーの個数基準による累積 90% 粒径を D_{90} 、個数基準による累積 10% 粒径を D_{10} としたとき、下記式 (7) で得られるスパン値が 0.2 以上 0.7 以下である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項 に記載のトナー。

$$\text{スパン値} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (7)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、及び、静電印刷方式などに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及するに従い、更なる高速化、高画質化はもちろんのこと、省エネルギー性能など維持費用削減等の付加的な性能の向上も要求されている。

具体的な高画質化対応策としては、ドット再現性を高めるため、小粒径のトナーが求められている。そこで、特許文献 1 では、ドット再現性を高めるため、小粒径かつ粒度分布がシャープなトナーが提案されている。さらに、特許文献 2 では、粒度分布にばらつきがあるトナーに対して、帯電性能や歩留まりを良くするため、ケイ酸微粒子の被覆率をその粒径範囲ごとに調整したトナーが提案されている。

また、具体的な省エネルギー対応策としては、定着工程での消費電力を低下させるために、より低い定着温度で定着できるトナーが求められている。そこで、特許文献 3 では、低温定着を達成するために、定着阻害因子となる無機微粒子の添加量を規定したトナーが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2013 - 088686 号公報

【文献】特開 2006 - 145800 号公報

10

20

30

40

50

【文献】特開 2012 - 203096 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に記載のトナーは、常温常湿環境下における画像出力では、良好な画質が得られる。しかし、粒径によらず、一律のシェル層及び無機微粒子の被覆率を有しているため、表面電荷密度は一定であり、トナー 1 粒当たりの帯電量は、表面積の観点から小さくなっている。それは、高温高湿環境下における微粉側のトナーがより顕著であり、微粉側のトナーは、帯電量が小さいことから電界強度依存性が小さくなる。その結果、現像剤担持体から静電潜像担持体へのトナーの現像性が低下し、画像濃度が低下する場合があった。また、AC 現像システムにおいては、静電潜像担持体からの引き戻しバイアスによる力が弱いため、静電潜像担持体にトナーが付着したままとなり、カブリが発生する場合があった。さらに、長期の画像出力を行うと、トナーに外添されている無機微粒子が、トナー内部に埋め込まれ、トナーの非静電付着力が高まるため、カブリが発生する場合があった。また長期の画像出力を行うと、トナーに外添されている無機微粒子の離脱も発生してトナーの非静電付着力が高まるため、良好な現像が困難となる場合があった。

10

【0005】

特許文献 2 に記載のトナーは、粒径範囲ごとに無機微粒子の被覆率を調整しているため、粒径により表面電荷密度が異なる。しかし、微粉側のトナーの帯電性能を抑える方向に被覆率を調整しているため、現像性の低下による画像濃度低下やカブリが発生する場合があった。

20

【0006】

また、特許文献 3 に記載のトナーは、低温定着性は良化する。しかし、高画質の観点からこの無機微粒子を小径化トナーに適用すると、表面積の観点から被覆率は下がるため、非静電付着力が高くなる。その結果、現像剤担持体から静電潜像担持体へのトナーの現像性が低下し、画像濃度が低下する場合があった。また、AC 現像システムにおいては、静電潜像担持体に付着したトナーの付着力が高まり、静電潜像担持体からの引き戻しバイアスによる力より勝るため、静電潜像担持体にトナーが付着したままとなり、カブリが発生する場合があった。一方、非静電付着力を低くするため、無機微粒子の添加量を多くすると、低温定着性が低下する場合があった。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

結着樹脂を含有するトナー粒子の表面にシリカ微粒子 A を有するトナーであって、

前記トナーの個数基準におけるメジアン径 (D_{50}) が $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $6.0 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記シリカ微粒子 A は、前記トナーの走査型電子顕微鏡観察により確認できる、個数基準におけるメジアン径が 80nm 以上 500nm 以下の粒子であり、

前記トナー中の小粒径側粒子群の走査型電子顕微鏡の画像解析により求められる前記シリカ微粒子 A の平均被覆率を S_s (面積%)、前記トナー中の大粒径側粒子群の走査型電子顕微鏡の画像解析により求められる前記シリカ微粒子 A の平均被覆率を S_l (面積%) としたとき、

40

前記平均被覆率 S_s が 20 面積% 以上 70 面積% 以下であり、

前記平均被覆率 S_l と S_s とが下記式 (1) を満たし、

$$S_l / S_s \geq 0.80 \quad (1)$$

前記小粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数を I_s

、前記大粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数を I_l としたとき、

前記メジアン付着力指数 I_s が 3.0mN/m 以上 6.0mN/m 以下であり、前記メジアン付着力指数 I_s と I_l とが下記式 (3) を満たすことを特徴とするトナー、に関する。

50

$0.30 \frac{I_s}{I_1} 0.65 (3)$

【発明の効果】

【0008】

本発明のトナーは、優れた画質を示した上で、長期の画像出力においても、トナーの非静電付着力が変化せず、優れた低温定着性と現像性とを有し、且つ優れた部材汚染抑制効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明に用いられる表面処理装置の図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明において、数値範囲を表す「 \quad 以上 $\times\times$ 以下」や「 \quad ～ $\times\times$ 」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

【0011】

本発明者等は、低温定着性と現像性が両立されたトナーの検討を進めた。検討において、本発明者等は、現像剤担持体と静電潜像担持体との電場におけるトナーにかかる力を詳細に切り分けた。その結果、電界強度依存性を左右するトナーの帯電量は、表面積に比例するため、粒径の2乗に比例して小さくなることに対して、静電潜像担持体への非静電付着力は、粒径に比例していることから、トナーを小粒径化することにより現像性が低下することは必然であることを見出した。つまり、従来から提案されているトナーの非静電付着力を下げるために、無機微粒子の被覆率を上げるだけでは、現像性は良化するものの、低温定着性が低下するだけであり、トレードオフは脱却できないと考えた。そして、本発明者等は、さらに検討を進め、現像性の低下の主要因と、低温定着性の低下の主要因は、トナーの分布において異なる粒径であることを見出した。具体的には、現像性の低下の主要因は、1粒当たりの帯電量が低い微粉である。一方、低温定着性の低下の主要因は、1粒当たりの質量が大きい粗粉である。そのため、それぞれの粒径ごとに課題の対策を施せば、これらの特性を両立できることを見出した。

【0012】

本発明のトナーは、個数基準におけるメジアン径(D50)が $3.0\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下である。D50が前記範囲である場合、ドット再現性が良くなり、優れた画質が得られる。一方、D50が $3.0\mu\text{m}$ 未満である場合、微粉が多くなる傾向にあるため、長期の画像出力において磁性キャリアへのトナーセントが発生し、現像剤の流動性の低下が生じたり、安定した帯電付与が困難となったりするため、優れた画質が得られにくい。また、D50が $6.0\mu\text{m}$ より大きい場合、粗粉は表面積の観点から1粒当たりの帯電量が大きく、電界強度依存性が大きいため、現像時や転写時の飛び散りが発生しやすく、優れた画質が得られにくい。

【0013】

また、本発明のトナーは、結着樹脂を含有するトナー粒子の表面にシリカ微粒子Aを有し、シリカ微粒子Aは、走査型電子顕微鏡により確認できる、個数基準におけるメジアン径が 80nm 以上 500nm 以下の粒子である。シリカ微粒子Aの粒径が前記範囲である場合、上記トナーとの粒径比が適度となり、良好なスパーサー効果が発現し、非静電付着力を下げるができるため、優れた現像性が得られる。また、シリカ微粒子Aの粒径が前記範囲である場合、シリカ微粒子Aのトナー粒子に対する付着力が適度となるため、シリカ微粒子Aの脱離が抑制される。

【0014】

また、本発明のトナーは、小粒径側の粒子群(小粒径側粒子群)と大粒径側の粒子群(大粒径側粒子群)に分けた際、両粒子群が以下の規定を満たす。小粒径側粒子群と大粒径側粒子群との分離については、後述する。

【0015】

小粒径側粒子群に関して、走査型電子顕微鏡の画像解析により求められるシリカ微粒子

10

20

30

40

50

Aによる平均被覆率 S_s が20面積%以上70面積%以下である。さらに、大粒径側粒子群に関して、走査型電子顕微鏡の画像解析により求められるシリカ微粒子Aによる平均被覆率を S_l としたとき、平均被覆率 S_s と平均被覆率 S_l とが下記式(1)を満たす。

$$S_l / S_s \geq 0.80 \quad (1)$$

平均被覆率 S_s が前記範囲である場合、現像性の低下の主要因である微粉の非静電付着力を低く抑えることができるため、優れた現像性が得られる。また、平均被覆率 S_s と平均被覆率 S_l とが式(1)を満たしている場合、低温定着性の低下の主要因である粗粉において、定着阻害の原因となりやすい、シリカ微粒子Aの被覆率が相対的に低いため、優れた低温定着性が得られる。一方、平均被覆率 S_s が20面積%未満である場合、平均被覆率が低すぎるため、非静電付着力を下げるができないため、優れた現像性及びカブリの抑制効果は得られない。また、平均被覆率 S_s が70面積%より大きい場合、過度にシリカ微粒子Aが多いため、低温定着性の主要因ではない微粉ではあるものの定着阻害を招き、優れた低温定着性が得られない。さらに、シリカ微粒子Aの遊離が発生しやすくなる。また、平均被覆率 S_s と平均被覆率 S_l とが前記式(1)を満たさない場合、微粉側と粗粉側の平均被覆率の差がないため、低温定着性と現像性についてトレードオフ関係を脱却することができず、優れた両立効果は得られない。

10

【0016】

また、本発明のトナーは、平均被覆率 S_s と平均被覆率 S_l とが下記式(2)を満たしていることが、低温定着性と現像性との両立の観点からさらに好ましい。

$$0.30 \leq S_l / S_s \leq 0.70 \quad (2)$$

20

【0017】

また、本発明のトナーは、トナー粒子100質量部に対してシリカ微粒子Aを4.0質量部以上7.0質量部以下有していることが、定着阻害、遊離シリカの量の観点から好ましい。

【0018】

また、本発明のトナーは、上述した小粒径側粒子群と大粒径側粒子群について、以下に規定するメジアン付着力指数を満たすことが好ましい。尚、メジアン付着力指数は、トナーの非静電付着力に関する指標である。

小粒径側粒子群のメジアン付着力指数を I_s (mN/m)、大粒径側粒子群のメジアン付着力指数を I_l (mN/m)としたとき、

30

I_s が3.0mN/m以上6.0mN/m以下であり、

I_s と I_l とが、下記式(3)

$$0.30 \leq I_s / I_l \leq 0.65 \quad (3)$$

を満たすことが好ましい。

メジアン付着力指数が上記の規定を満たす場合、低温定着性と現像性の両立がより良好となる。

メジアン付着力指数 I_s が前記範囲である場合、現像性の低下の主要因である微粉の非静電付着力が小さいことを意味しているため、優れた現像性が得られるようになる。

【0019】

また、 I_s / I_l が、下記式(4)

$$0.30 \leq I_s / I_l \leq 0.60 \quad (4)$$

40

を満たすことがより好ましい。

【0020】

また本発明のトナーは、上述した小粒径側粒子群と大粒径側粒子群について、シリカ微粒子Aによる平均被覆率と、トナー表面に固着しているシリカ微粒子Aによる平均被覆率とが、以下に規定する関係を満たすことが好ましい。尚、トナー表面に固着しているシリカ微粒子Aによる平均被覆率とは、後述するシリカ微粒子Aの分離工程を行った後に、トナー表面に残存するシリカ微粒子Aによる平均被覆率である。小粒径側粒子群の固着したシリカ微粒子Aの平均被覆率を B_s 、大粒径側粒子群の固着したシリカ微粒子Aの平均被覆率を B_l としたとき、当該平均被覆率 B_s 、 B_l と上述の平均被覆率 S_s 、 S_l とが、下

50

記式(5)および(6)を満たすことが好ましい。この場合、耐久後においても優れた現像性を維持することができる。

$$0.25 \quad B_s \quad (5)$$

$$0.20 \quad (S_s - B_s) + (S_l - B_l) \quad 0.35 \quad (6)$$

【0021】

また本発明では前記式(6)を満たすことにより良好なトナー流動性と部材汚染抑制性とを兼ね備えたトナーを提供することができる。トナーに必要な流動性を付与するにはシリカ微粒子Aをある程度自由に動ける状態にしておくことが好ましい。この自由に動けるシリカ微粒子Aがトナー間に入り込みコロの機能を発現することによりトナーに必要な流動性を付与することができる。前記式(6)において、 $(S_s - B_s) + (S_l - B_l)$ はトナー中の自由に動けるシリカ微粒子Aの量を表しており、この値が0.20以上であると優れたトナー流動性を得ることができる。

一方で、 $(S_s - B_s) + (S_l - B_l)$ の値を0.35以下とすることでトナー粒子から離脱するシリカ微粒子Aの量を抑えることができ部材汚染抑制効果を良好に保つことができる。

【0022】

また、本発明のトナーは、シリカ微粒子Aがヒュームドシリカであることが、現像性の観点から好ましい。一般的に、ヒュームドシリカとは、クロロシランの火炎熱分解によって製造される乾式シリカである。一方、乾式で製造されるシリカに対して湿式で製造されるシリカとしては、ゾルゲルシリカが挙げられる。一般的に、ゾルゲルシリカとは、アルカリ触媒が含まれるアルコールの存在下に、原料であるテトラアルコキシシランを供給しつつ、テトラアルコキシシランを反応させて製造されるシリカである。ヒュームドシリカは、高温高湿環境下においても、ゾルゲルシリカより吸湿性を低く抑えることができる。一方、トナー表面の吸湿した水分は、トナーと静電潜像担持体との微小な液架橋による非静電付着力の増加を招くため、非静電付着力の観点からは、極力抑制することが好ましい。そのため、シリカ微粒子Aがヒュームドシリカである場合、トナーの疎水性が高まり、高温高湿環境下における水分吸着量が減少し、非静電付着力を低く抑えることができるため、優れた現像性が得られる。

【0023】

また、本発明のトナーは、個数基準による累積90%粒径をD90、個数基準による累積10%粒径をD10としたとき、下記式(7)で得られるスパン値が0.2以上0.8以下であることが、カブリの抑制及び優れた画質が得られやすいという点から好ましい。また、スパン値が0.2以上0.7以下であることがさらに好ましい。スパン値が前記範囲である場合、粒度分布がシャープであることを意味し、1粒当たりの帯電量がかなり小さくなるような過度に小さい微粉が少ないため、優れた現像性が得られる。また、1粒当たりの帯電量がかなり大きくなるような過度に大きな粗粉が少ないため、現像時や転写時の飛び散りを抑制し、優れた画質が得られる。

$$\text{スパン値} = (D90 - D10) / D50 \quad (7)$$

【0024】

また、本発明のトナーは、ポリオレフィン系を幹、スチレンアクリル系ポリマーを枝とするグラフト重合体を含有していることが好ましい。トナーが本重合体を含有している場合、図1で表される表面処理装置(熱球形化処理装置)を用いて、熱風により表面処理を行った際に、離型剤がドライビングフォースとなりトナー粒子表面に配向する。そして、本重合体はメインバインダーより高Tgであるため、シェルが硬いコアシェル構造を形成することができる。そのため、非静電付着力を低く抑えることができるため、優れた現像性が得られる。また、スチレンアクリル系ポリマーが、シクロアルキル(メタ)アクリレート由来にユニットを有していることが、現像性の観点からさらに好ましい。上記ユニットを有している場合、トナーの疎水性が高まり、高温高湿環境下における水分吸着量が減少し、非静電付着力を低く抑えることができるため、優れた現像性が得られる。

【0025】

10

20

30

40

50

また、本発明のトナーは、例えば、図1で表される表面処理装置を用いて、熱風により表面処理を行うことが、カブリの抑制の観点から好ましい。図1で表される表面処理装置により、トナー粒子は空気中の疎水場で熱風処理されるため、トナーの構成材料である離型剤が、トナー粒子表面近傍付近まで移行するため、トナー表面の疎水性が高まり、高温高湿環境下における水分吸着量が減少し、非静電付着力を低く抑えることができるため、優れた現像性が得られる。

【0026】

<結着樹脂>

本発明におけるトナー粒子は、結着樹脂として、下記の重合体などを用いることが可能である。ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、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-p-クロロスチレン共重合体、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-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。その中でも、ポリエステルを主成分としていることが、低温定着性の観点から好ましい。

【0027】

ポリエステルに用いられるモノマーとしては、多価アルコール（2価もしくは3価以上のアルコール）と、多価カルボン酸（2価もしくは3価以上のカルボン酸）、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとが用いられる。ここで、「歪み硬化性」を発現させるため、分岐ポリマーを作成するためには、非晶性樹脂の分子内において部分架橋することが有効であり、そのためには、3価以上の多官能化合物を使用することが好ましい。従って、ポリエステルの原料モノマーとして、3価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、及び/又は3価以上のアルコールを含むことが好ましい。

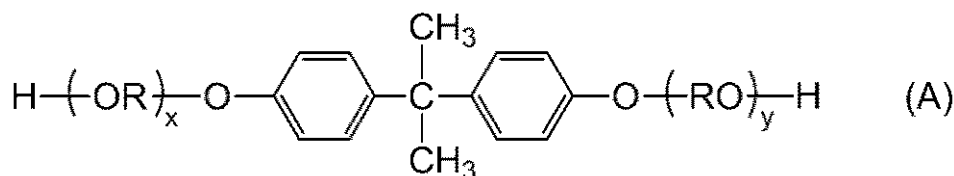
【0028】

ポリエステルに用いられる多価アルコールモノマーとしては、以下の多価アルコールモノマーを使用することができる。

【0029】

2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また式(A)で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

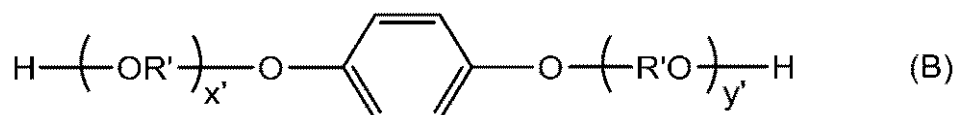
【化1】



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0以上10以下である。)

式(B)で示されるジオール類；

【化2】



10

20

30

40

50

(式中、R' は $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、または $-CH_2C(CH_3)_2-$ を示し、x' および y' は 0 以上の整数であり、かつ、 $x+y$ の平均値は 0 ~ 10 である。)

が挙げられる。

【0030】

3 価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。これらのうち、好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが用いられる。

これらの 2 価のアルコール及び 3 価以上のアルコールは、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0031】

ポリエステルに用いられる多価カルボン酸モノマーとしては、以下の多価カルボン酸モノマーを使用することができる。

【0032】

2 価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n - オクテニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、n - ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0033】

3 価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸無水物又はこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうち、特に 1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。これらの 2 価のカルボン酸等及び 3 価以上のカルボン酸は、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

【0034】

本発明のポリエステルの製造方法については、特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、前述のアルコールモノマー及びカルボン酸モノマーを同時に仕込み、エステル化反応またはエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合し、ポリエステル樹脂を製造する。また、重合温度は、特に制限されないが、180 以上 290 以下の範囲が好ましい。ポリエステルの重合に際しては、例えば、チタン系触媒、スズ系触媒、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。特に、本発明の非晶性樹脂は、スズ系触媒を使用して重合されたポリエステルがより好ましい。

【0035】

また、ポリエステルの酸価は 5 mg KOH/g 以上 20 mg KOH/g 以下であり、水酸基価は 20 mg KOH/g 以上 70 mg KOH/g 以下であることが、高温高湿環境下における水分吸着量が抑えられ、非静電付着力を低く抑えることができるため、カブリの抑制の観点から好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

また、非晶性樹脂は、低分子量の樹脂と高分子量の樹脂を混ぜ合わせて使用しても良い。高分子量の樹脂と低分子量の樹脂の含有比率は質量基準で40/60以上85/15以下であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性との観点から好ましい。

【 0 0 3 7 】

< 離型剤 >

トナーに用いられるワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如きアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

【 0 0 3 8 】

これらのワックスの中でも、低温定着性、定着分離性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス、もしくはカルナバワックスの如き脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。本発明においては、耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

ワックスは、結着樹脂100質量部あたり3質量部以上8質量部以下で使用されることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時の吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては45以上140以下であることが好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内であるとトナーの保存性と耐ホットオフセット性を両立できるため好ましい。

【 0 0 4 1 】

< 着色剤 >

トナー粒子は、着色剤を含有していてもよい。着色剤としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン

10

20

30

40

50

着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0043】

マゼンタトナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282; C.I.ピグメントバイオレット19; C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

10

【0044】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121; C.I.ディスパースレッド9; C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27; C.I.ディスパースバイオレット1のような油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40; C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28のような塩基性染料。

20

【0045】

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15:2、15:3、15:4、16、17; C.I.バットブルー6; C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料。

シアントナー用染料としては、C.I.ソルベントブルー70が挙げられる。

【0046】

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185; C.I.バットイエロー1、3、20。

30

イエロートナー用染料としては、C.I.ソルベントイエロー162が挙げられる。

【0047】

これらの着色剤は、単独または混合して、さらには固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、及びトナーへの分散性の点から選択される。

【0048】

着色剤の含有量は、樹脂成分の総量に対して0.1質量部以上30.0質量部以下であることが好ましい。

40

【0049】

<無機微粒子>

トナーは、必要に応じてシリカ微粒子A以外の無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子は、トナー粒子に内添してもよいし外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。

外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムのような無機微粒子が好ましい。無機微粒子は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物のような疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下

50

の無機微粒子が好ましい。

トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーのような公知の混合機を用いることができる。

【0050】

<現像剤>

トナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、また、長期にわたり安定した画像を供給するために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることもできる。

【0051】

磁性キャリアとしては、例えば、酸化鉄；鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、及び希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、それらの酸化物粒子；フェライトなどの磁性体；磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）；など、一般に公知のものを使用できる。

10

【0052】

トナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、トナー濃度は、2質量%以上15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは4質量%以上13質量%以下である。

【0053】

<トナーの製造方法>

トナー粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、離型剤やポリオレフィンにスチレンアクリル系ポリマーがグラフト重合している重合体の分散性の観点から粉碎法が好ましい。その理由は、水系媒体中でトナー粒子を製造すると、疎水性の高い離型剤やポリオレフィンにスチレンアクリル系ポリマーがグラフト重合している重合体はトナー粒子の内部に局在化する傾向にある。そのため、上述した熱処理装置によるコアシェル構造を形成しにくくなるためである。

20

【0054】

以下、粉碎法でのトナー製造手順について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、例えば、結着樹脂、離型剤、着色剤、結晶性ポリエステル、必要に応じて荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。

30

【0055】

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。その溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンパリイミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（プス社製）、ニーデックス（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。更に、溶融混練することによって得られる樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

40

【0056】

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

【0057】

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級

50

方式のターボブレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級する。

【0058】

その後、加熱によるトナー粒子の表面処理を行い、トナーの円形度を増加させる。例えば、図1で表される熱球形化処理装置を用いて、熱風により表面処理を行うこともできる。

【0059】

原料定量供給手段1により定量供給された混合物は、圧縮気体流量調整手段2により調整された圧縮気体によって、原料供給手段の鉛直線上に設置された導入管3に導かれる。導入管3を通過した混合物は、原料供給手段の中央部に設けられた円錐状の突起状部材4により均一に分散され、放射状に広がる8方向の供給管5に導かれ熱処理が行われる処理室6に導かれる。

10

【0060】

このとき、処理室6に供給された混合物は、処理室6内に設けられた混合物の流れを規制するための規制手段9によって、その流れが規制される。このため処理室6に供給された混合物は、処理室6内を回転しながら熱処理された後、冷却される。

【0061】

供給された混合物を熱処理するための熱風は、熱風供給手段7から供給され、分配部材12により均一に分配され、熱風供給手段出口11の方向に向けて、熱風を回転させるための回転部材13により、処理室6内に熱風を螺旋状に回転させて導入される。その構成としては、熱風を回転させるための回転部材13が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の回転を制御することができる。処理室6内に供給される熱風は、熱風供給手段7の出口部における温度が100乃至300であることが好ましい。熱風供給手段7の出口部における温度が上記の範囲内であれば、混合物を加熱しすぎることによるトナー粒子の融着や合一を防止しつつ、トナー粒子を均一に球形化処理することが可能となる。

20

【0062】

更に熱処理された熱処理トナー粒子は冷風供給手段8-1、8-2、8-3から供給される冷風によって冷却される。冷風供給手段8-1、8-2、8-3から供給される温度は-20乃至30であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱処理トナー粒子を効率的に冷却することができ、混合物の均一な球形化処理を阻害することなく、熱処理トナー粒子の融着や合一を防止することができる。冷風の絶対水分量は、 0.5 g/m^3 以上 15.0 g/m^3 以下であることが好ましい。

30

【0063】

次に、冷却された熱処理トナー粒子は、処理室6の下端にある回収手段10によって回収される。なお、回収手段10の先にはブロー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

【0064】

また、粉体粒子供給口14は、供給された混合物の回転方向と熱風の回転方向が同方向になるように設けられており、熱球形化処理装置の回収手段10は、回転された粉体粒子の回転方向を維持するように、処理室の外周部に設けられている。さらに、冷風供給手段8-1、8-2、8-3から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体粒子供給口14から供給されるトナー粒子の回転方向、冷風供給手段8-1、8-2、8-3から供給された冷風の回転方向、熱風供給手段7から供給された熱風の回転方向がすべて同方向である。そのため、処理室6内で乱流が起こらず、装置内の旋回流が強化され、トナー粒子に強力な遠心力がかかり、トナーの分散性が更に向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃ったトナー粒子を得ることができる。

40

【0065】

尚、トナー粒子の平均円形度は、0.960以上0.980以下であると、非静電付着

50

力を低く抑えることができるため、カブリの抑制の観点から好ましい。

【0066】

その後、トナー粒子を微粉側と粗粉側に二分する。例えば、慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業（株）製）を用いて二分する。その後、二分された熱処理トナー粒子それぞれの表面に、所望量のシリカ微粒子Aを外添処理する。外添処理する方法としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン株式会社製）等の混合装置を外添機として用いて、攪拌・混合する方法が挙げられる。その際、必要に応じて、流動化剤等を外添処理しても良い。

【0067】

トナー及び原材料の各種物性の測定法について以下に説明する。

<トナーの個数基準におけるメジアン径（D50）、平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_l 、シリカ微粒子Aの個数基準におけるメジアン径の測定>

トナーの個数基準におけるメジアン径（D50）、平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_l 、シリカ微粒子Aの個数基準におけるメジアン径は走査型電子顕微鏡による二次電子像の観察と、続く画像処理により求めることができる。

【0068】

トナーの個数基準におけるメジアン径（D50）、平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_l 、シリカ微粒子Aの個数基準におけるメジアン径の測定は、走査電子顕微鏡（SEM）、S-4800（日立製作所社製）を用いて行った。シリカ微粒子Aに由来する部分の面積割合は、加速電圧2.0kVのときの、主に輝度の高い部分の画像処理から算出される。

【0069】

具体的には、電子顕微鏡観察用の試料台上にカーボンテープでトナーを一層になるように固定し、白金による蒸着を行い、以下の条件にて、走査電子顕微鏡S-4800（日立製作所社製）で観察した。フラッシング操作を行ってから観察を行う。

```
SignalName = SE(U, LA80)
AcceleratingVoltage = 2000 Volt
EmissionCurrent = 10000 nA
WorkingDistance = 6000 um
LensMode = High
Condenser1 = 5
ScanSpeed = Slow4 (40秒)
Magnification = 50000
DataSize = 1280 x 960
ColorMode = Grayscale
```

【0070】

二次電子像は、走査電子顕微鏡S-4800の制御ソフト上で‘コントラスト5、ブライトネス-5’に明るさを調整し、キャプチャスピード/積算枚数‘Slow4を40秒’、画像サイズ1280x960pixelsの8bitの256階調グレースケール画像としてトナーの投影像を得た。画像上のスケールから、1pixelの長さは0.02 μ m、1pixelの面積は0.0004 μ m²となる。

【0071】

続いて、得られた二次電子による投影像を用いて、トナー100粒について投影面積円相当径とシリカ微粒子Aに由来する部分の面積割合（面積%）、シリカ微粒子Aの投影面積円相当径を算出した。解析するトナー100粒の選択方法の詳細は後述する。シリカ微粒子Aに由来する部分の面積%は、画像処理ソフトImage-Pro Plus 5.1 J（Media Cybernetics社製）を使用した。

【0072】

次に、トナー粒群の部分を抽出し、抽出されたトナー1粒のサイズをカウントした。具体的には、まず、解析するトナー粒群を抽出するため、トナー粒群と背景部分を分離する

10

20

30

40

50

。Image-Pro Plus 5.1」の「測定」-「カウント/サイズ」を選択する。「カウント/サイズ」の「輝度レンジ選択」で、輝度レンジを50～255の範囲に設定して、背景として写りこんでいる輝度の低いカーボンテープ部分を除外し、トナー粒群の抽出を行った。カーボンテープ以外の方法でトナー粒群を固定した際には、必ずしも背景が輝度の低い領域とならない、あるいは、部分的にトナー粒群と同じような輝度となる可能性は皆無ではない。しかし、トナー粒群と背景の境界については、二次電子観察像から容易に区別できる。抽出を行う際、「カウント/サイズ」の抽出オプションで、「4連結」を選択し、平滑度「5」を入力、「穴埋める」にチェックを入れ、画像の全ての境界（外周）上に位置するトナー粒や他のトナー粒と重なっているトナー粒については、計算から除外するものとした。次に「カウント/サイズ」の測定項目で、面積とフェレ径（平均）を選択し、面積の選別レンジを最小100 pixel、最大10000 pixelとして、画像解析するトナー各粒を抽出した。抽出されたトナー粒群からトナー1粒を選択し、その粒子に由来する部分の大きさ $j a_1$ （pixel数）を求めた。得られた $j a_1$ より下記式を用いて、投影面積円相当径 d_1 を得た。

$$d_1 = \{ (4 \times j a_1 \times 0.3088) / 3.14 \}^{0.5}$$

【0073】

次に、Image-Pro Plus 5.1」の「カウント/サイズ」の「輝度レンジ選択」で、輝度レンジを140～255の範囲に設定して、トナー1粒上の輝度の高い部分の抽出を行った。面積の選別レンジを最小1 pixel、最大200 pixelとすることで、シリカ微粒子Aに由来する輝度の高い部分を抽出することができる。

【0074】

そして、 $j a_1$ を求める際に選択したトナー粒について、トナー表面のシリカ微粒子Aに由来する部分の大きさ $m a_1$ （pixel数）を求めた。各トナー1粒においては、シリカ微粒子Aに由来の抽出部分は、ある大きさをもって点在することになるが、 $m a_1$ はその総面積である。得られた $m a_1$ より下記式を用いて、シリカ微粒子Aの被覆率 s を得た。

$$s = (m a_1 / j a_1) \times 100$$

また、シリカ微粒子Aの1粒に由来する部分の大きさ $n a_1$ を求めた。得られた $n a_1$ を用いて、下記式から投影面積円相当径 r_1 を求めた。

$$r_1 = \{ (4 \times n a_1 \times 0.0003088) / 3.14 \}^{0.5}$$

【0075】

次いで、抽出された粒子群の各粒子に対して、選択されるトナー粒の数が100となるまで同様の処理を行った。一視野中のトナー粒の数が100に満たない場合には、別視野のトナー投影像について同様の操作を繰り返した。

【0076】

得られたトナー100粒について、投影面積円相当径について昇順に並べ、50個目にあたるトナー粒の投影面積円相当径を、本発明のトナーの個数基準におけるメジアン径（D50）とした。また同様に、トナー100粒における、すべてのシリカ微粒子Aの投影面積円相当径について昇順に並べ、半分にあたるシリカ微粒子A粒の投影面積円相当径を、本発明のシリカ微粒子Aの個数基準におけるメジアン径（D50）とした。尚、シリカ微粒子A以外の外添剤が存在する場合には、形状やサイズ（50nm以上の粒子）からシリカ微粒子Aを特定した。

【0077】

さらに、投影面積円相当径が昇順に並べた1個目から50個目にあたるトナー粒の被覆率 s の平均値を、小粒径側粒子群の走査型電子顕微鏡の画像解析により求められるシリカ微粒子Aの平均被覆率 S_s とした。同様に、投影面積円相当径が昇順に並べた51個目から100個目にあたるトナー粒の被覆率 s の平均値を、大粒径側粒子群の走査型電子顕微鏡の画像解析により求められるシリカ微粒子Aの平均被覆率 S_l とした。

【0078】

<トナーの平均円形度の測定方法>

10

20

30

40

50

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

【0079】

フロー式粒子像分析装置「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に送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を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画素の画像処理像度（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等が計測される。

10

【0080】

次に、上記投影面積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C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。

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

【0081】

粒子像が円形の時に円形度は1.000になり、粒子像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、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。

20

【0082】

具体的な測定方法は、以下の通りである。

まず、ガラス製の容器中に予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。

【0083】

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以下となる様に適宜冷却する。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（「VS-150」（ヴェルヴォクリア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に該コンタミノンNを約2mL添加する。

30

【0084】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載したフロー式粒子像分析装置を用い、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。上記手順に従い調製した分散液をフロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モード、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。

【0085】

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1.98μm以上39.96μm以下とし、トナーの平均円形度を求める。

40

【0086】

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時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

【0087】

<メジアン付着力指数 I_s 及びメジアン付着力指数 I_l の測定>

50

トナーの付着力を測定する方法は、トナーの付着している物体からトナーを分離するために必要な力を見積もる方法が一般的である。トナーを分離させる方法としては、遠心力、振動、衝撃、空気圧、電界、磁界等を用いた方法が知られている。この内、遠心力を利用した方法は定量化が容易で、かつ測定精度が高い。このため、本発明ではトナーの付着力を測定する方法として、遠心力を利用した遠心法を用いた。以下、遠心法によるトナー付着力測定方法について説明する。

【0088】

メジアン付着力指数 I_s 及びメジアン付着力指数 I_L は、遠心法付着力測定装置「NS-C100型」（ナノサイズ社製）を用い、操作マニュアルに従い、測定した。尚、本装置は大別して画像解析部、及び遠心分離部より構成される。画像解析部は金属顕微鏡、画像解析装置、映像モニターにより構成される。遠心分離部は高速遠心機、サンプルセル（材質はアルミA5052）によりなる。サンプルセルは、トナーを付着させた試料面を有する試料基板と、試料基板から分離したトナーを付着させる付着面を有する受け基板と、試料基板の試料面と受け基板の付着面の間に設けられたスペーサーから構成される。遠心分離部は、測定セルを回転させるロータと、保持部材を備えている。ロータは、自身の回転中心軸に対して垂直な断面で穴形状であり保持部材を設置する試料設置部を有している。保持部材は、棒状部と、棒状部に設けられ測定セルを保持するセル保持部、測定セルをセル保持部から押し出すための穴部を備えている。セル保持部は、測定セルを設置したときに、測定セルの垂直方向がロータの回転中心軸に垂直となるように構成される。

【0089】

具体的には、試料基板にトナーを付着させたサンプルセルと保持部材をロータの試料設置部に設置したときに、試料基板が受け基板とロータの回転中心軸の間になるように、保持部材のセル保持部に設置する。保持部材を、測定セルの垂直方向がロータの回転中心軸に垂直となるように、ロータの試料設置部に設置する。遠心分離装置を稼働してロータを一定の回転数で回転させる。その後、サンプルセルを取り出し、画像解析部にセットし、トナーの分離状態を記録する。この画像解析結果から、分離されたトナーの投影面積円相当径 d を算出する。試料基板に付着したトナーは回転数に応じた遠心力を受け、トナーの受ける遠心力がトナーと試料面間の付着力よりも大きい場合は、トナーが試料面から分離し、付着面に付着する。トナーが試料基板から分離した時点でのトナーに係る遠心力が、付着力に等しくなるため、その際の遠心力を算出し、付着力とみなした。

【0090】

トナーの受ける遠心力 F_r は、トナーの質量 m 、ロータの回転数 f (rpm)、ロータの中心軸から試料基板のトナー付着面までの距離 r を用いて下記式より求められる。

$$F_r = m \times r \times (2 \pi f / 60)^2$$

【0091】

トナーの質量 m は、トナーの真比重 ρ 、投影面積円相当径 d を用いて下記式より求められる。

$$m = (\rho / 6) \times \pi \times d^3$$

【0092】

上記式より、トナーの受ける遠心力 F_r は、下記式から求められる。

$$F_r = (\pi^3 / 5400) \times \rho \times d^3 \times r \times f^2$$

【0093】

トナー300粒において、粒径と付着力 F (遠心力 F_r) を算出する。付着力は一般的に粒径が小さくなるほど小さくなるため、粒径の依存性を排除するために、付着力 F を粒径 d で割ることにより規格化を行い、メジアン付着力指数 (I) を算出する。

【0094】

次に、得られたトナー300粒について、投影面積円相当径 d が、 D_{50} (<トナーの個数基準におけるメジアン径 (D_{50})、平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_L の測定> において特定した値を用いる。) 以下の粒子群 (小粒径側粒子群) と、 D_{50} より大きい粒子群 (大粒径側粒子群) に2分する。

10

20

30

40

50

【0095】

さらに、D50以下の粒子群のトナーにおいて、付着力指数が昇順に並べた際のメジアン付着力指数を、本発明のトナーのD50以下の粒径の小粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数 I_s とした。同様に、D50より大きい粒子群のトナーにおいて、付着力指数が昇順に並べた際のメジアン付着力指数を、本発明のトナーのD50より大きい粒径の大粒径側粒子群の遠心法付着力測定装置により求められるメジアン付着力指数 I_l とした。

【0096】

<平均被覆率の測定方法>

本発明では、固着されているシリカ微粒子を次の様に測定しかつ定義する。イオン交換水20g、界面活性剤であるコンタミン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）0.4gを30ccのガラスバイアル（例えば、日電理化学硝子株式会社製、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。このバイアルにトナー1.0gを添加し、トナーが自然に沈降するまで静置して処理前分散液を作製する。この分散液を、振とう速度：46.7cm/秒、振とうの幅：4.0cm、で5分間振とうした場合でも剥がれないシリカ微粒子を固着されているとする。シリカ微粒子が残存したトナーと脱離したシリカ微粒子の分離は遠心分離機を用いて行う。遠心分離工程は3700rpmで30min行った。シリカ微粒子が残存したトナーを採取し、乾燥させ分離後のトナーを得た。

【0097】

乾燥させたトナーを用いる以外は平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_l の測定と同様にして、固着したシリカ微粒子Aに基づく、小粒径側粒子群の平均被覆率 S_{st} と大粒径側粒子群の平均被覆率 S_{lt} を測定する。この際の小粒径側粒子群と大粒径側粒子群とは、<トナーの個数基準におけるメジアン径（D50）、平均被覆率 S_s 及び平均被覆率 S_l 、シリカ微粒子Aの個数基準におけるメジアン径の測定>において特定したD50を用い、D50以下の粒子群（小粒径側粒子群）とD50より大きい粒子群（大粒径側粒子群）とする。

小粒径側粒子群の平均被覆率 B_s （%）、大粒径側粒子群の平均被覆率 B_l （%）は、下記式から求められる。

$$B_s = S_{st} / S_s \times 100$$

$$B_l = S_{lt} / S_l \times 100$$

【実施例】

【0098】

<非晶性樹脂1の製造例>

- ・ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：73.8質量部（0.19モル；多価アルコール総モル数に対して100.0mol%）
- ・テレフタル酸：12.5質量部（0.08モル；多価カルボン酸総モル数に対して48.0mol%）
- ・アジピン酸：7.8質量部（0.05モル；多価カルボン酸総モル数に対して34.0mol%）
- ・チタンテトラブトキシド（エステル化触媒）：0.5質量部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を投入した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、2時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、1時間維持した後、160まで冷却し、大気圧に戻した（第1反応工程）。

【0099】

- ・トリメリット酸：5.9質量部（0.03モル；多価カルボン酸総モル数に対して18.0mol%）

・tert-ブチルカテコール（重合禁止剤）：0.1質量部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、温度200に維持したまま、15時間反応させた。ASTM D36-86に従って測定した軟化点が120の温度に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め、非晶性樹脂1を得た（第2反応工程）。得られた非晶性樹脂1は、ピーク分子量Mp10000、軟化点Tm110、ガラス転移温度Tg60であった。

【0100】

<ポリオレフィンを幹、スチレンアクリル系ポリマーを枝とするグラフト重合体の製造例>

・低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製ビスコール660P）：10.0質量部（0.02モル；構成モノマーの総モル数に対して2.4mol%）

・キシレン：25.0質量部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を投入した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に175の温度まで昇温した。

・スチレン：

68.0質量部（0.65モル；構成モノマーの総モル数に対して76.4mol%）

・メタクリル酸シクロヘキシル：

5.0質量部（0.03モル；構成モノマーの総モル数に対して3.5mol%）

・アクリル酸ブチル：

12.0質量部（0.09モル；構成モノマーの総モル数に対して11.0mol%）

・メタクリル酸：

5.0質量部（0.06モル；構成モノマーの総モル数に対して6.8mol%）

・キシレン：10.0質量部

・ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート：0.5質量部

その後、上記材料を3時間かけて滴下し、さらに30分間攪拌した。次いで、溶剤を除去して、ポリオレフィンを幹、スチレンアクリル系ポリマーを枝とするグラフト重合体を得た。得られた重合体は、ピーク分子量Mp6000、軟化点125、ガラス転移温度Tg68であった。

【0101】

<トナー1の製造例>

・非晶性樹脂1

100部

・ポリオレフィンを幹、スチレンアクリル系ポリマーを枝とするグラフト重合体

4部

・フィッシュアトプロシュワックス（最大吸熱ピークのピーク温度90）

4部

・カーボンブラック

10部

上記材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、三井鉱山（株）製）を用いて、回転数1500rpm、回転時間5minで混合した後、温度130に設定した二軸混練機（PCM-30型、株式会社池貝製）にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機（T-250、ターボ工業（株）製）を用い、ローター回転数10000rpmにて微粉碎した。さらにファカルティ（F-300、ホソカワミクロン社製）を用い、分級を行い、トナー粒子1を得た。運転条件は、分級ローター回転数を6000rpm、分散ローター回転数を7200rpmとした。

【0102】

得られたトナー粒子1を用い、図1で示す表面処理装置によって熱処理を行い、熱処理トナー粒子を得た。運転条件はフィード量=5kg/hrとし、熱風温度C=160、熱風流量=6m³/min、冷風温度E=-5、冷風流量=4m³/min、ブローワー風量=20m³/min、インジェクションエア流量=1m³/minとした。得られた熱処理トナー粒子を、慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業（株）製）を用い、大粒径側と小粒径側に、個数基準にて均等に二分した。運転条件はフィード量=5kg/hrとし、F分級エッジ（微粉分級エッジ）を10~15mm、G分級エッジ（粗

10

20

30

40

50

粉分級エッジ)を最大にして閉じ、熱処理トナー粒子がF粒子(小粒径側トナー粒子)とM粒子(大粒径側トナー粒子)に均等に二分されるように調整した。

【0103】

- ・ F粒子 100部
 - ・ シリカ微粒子A：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したヒュームドシリカ
(個数基準におけるメジアン径(D50)が120nm) 8部
 - ・ 小粒径無機微粒子：イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子
(個数基準におけるメジアン径(D50)が10nm) 1部
- 上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で回転数1900rpm、回転時間15minで混合し、Fトナー(小粒径側トナー)を得た。

10

【0104】

- ・ M粒子 100部
 - ・ シリカ微粒子A：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したヒュームドシリカ
(個数基準におけるメジアン径(D50)が120nm) 4部
 - ・ 小粒径無機微粒子：イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子
(個数基準におけるメジアン径(D50)が10nm) 1部
- 上記材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、三井三池化工機(株)製)で回転数1900rpm、回転時間5minで混合し、Mトナー(大粒径側トナー)を得た。

【0105】

得られたFトナーとMトナーを均一に混合し、トナー1を得た。トナー1の個数基準におけるメジアン径(D50)は4.5 μ m、スパン値は0.5、平均円形度0.968、平均被覆率 S_s は45面積%、平均被覆率 S_l は23面積%、メジアン付着力指数 I_s は4.5mN/m、メジアン付着力指数 I_l は8.0mN/mであった。また固着したシリカ微粒子Aによる平均被覆率 B_s は85%、平均被覆率 B_l は45%であった。トナー1の物性を表3-1、3-2に示す。

20

【0106】

<トナー2～37の製造例>

トナー1の製造例において、ポリオレフィンを幹、スチレンアクリル系ポリマーを枝とするグラフト重合体の使用の有無、機械式粉碎機の運転条件、ファカルティF-300の運転条件、表面処理装置を表1に記載のように変更し、外添処方/条件を表2-1、表2-2に記載のように変更した以外は同様の操作を行い、トナー2～37を得た。トナー2～37の物性を表3-1、3-2に示す。

30

尚、表2-1、2-2において、シリカ微粒子Aはいずれもヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカ微粒子である。また、小粒径無機微粒子として使用したシリカ微粒子は、ヘキサメチルジシラザンで表面処理したヒュームドシリカであり、大粒径無機微粒子として使用した酸化チタン微粒子は、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタンである。

【0107】

40

50

【表 1】

表1

	処方	製法			表面処理 装置
		機械式粉砕機 運転条件	ファカルティ 運転条件		
			グラフト重合体 の有無	ローター回転数 [rpm]	
1	有	10000	6000	7200	使用
2	有	10000	6000	7200	使用
3	有	10000	6000	7200	使用
4	有	10000	6000	7200	使用
5	有	10000	6000	7200	使用
6	無	10000	6000	7200	使用
7	無	10000	6000	7200	不使用
8	無	10000	8000	7200	不使用
9	無	10000	9500	7200	不使用
10	無	10000	9500	7200	不使用
11	無	10000	9500	7200	不使用
12	無	10000	9500	7200	不使用
13	無	10000	9500	7200	不使用
14	無	10000	9500	7200	不使用
15	無	10000	9500	7200	不使用
16	無	10000	9500	7200	不使用
17	無	10000	9500	7200	不使用
18	無	10000	9500	7200	不使用
19	無	10000	9500	7200	不使用
20	無	10000	9500	7200	不使用
21	無	10000	9500	7200	不使用
22	無	10000	9500	7200	不使用
23	無	10000	9500	7200	不使用
24	無	10000	9500	7200	不使用
25	無	10000	9500	7200	不使用
26	無	12000	9500	7200	不使用
27	無	9000	9500	7200	不使用
28	無	10000	11000	7200	不使用
29	無	10000	9500	7200	不使用
30	無	10000	9500	7200	不使用
31	無	10000	9500	7200	不使用
32	無	10000	9500	7200	不使用
33	無	10000	9500	7200	不使用
34	無	10000	9500	7200	不使用
35	無	10000	9500	7200	不使用
36	無	12300	9500	7200	不使用
37	無	8700	9500	7200	不使用

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表2-1

トナー	トナー 粒子	FTナー(小粒径側トナー)の外添処方/条件									
		小粒径無機微粒子				大粒径 無機微粒子		シリカ微粒子A			
		酸化チタン 微粒子		シリカ 微粒子		酸化チタン 微粒子		種類	粒径 [nm]	部	外添 時間 [min]
		粒径 [nm]	部	粒径 [nm]	部	粒径 [nm]	部				
1	1	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	15.0
2	2	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	15.0
3	3	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	15.0
4	4	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	9.0
5	5	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	10.0
6	6	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	10.0
7	7	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	10.0
8	8	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	10.0
9	9	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	8.0	10.0
10	10	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	8.0	10.0
11	11	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	8.5	10.0
12	12	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	9.0	10.0
13	13	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	7.5	10.0
14	14	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	7.0	10.0
15	15	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	9.5	10.0
16	16	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	6.5	10.0
17	17	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	11.0	10.0
18	18	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	11.8	10.0
19	19	10	1.0	20	2.0	-	-	ゾルゲル	120	11.8	10.0
20	20	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	4.7	10.0
21	21	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	4.2	10.0
22	22	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0
23	23	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	4.0	10.0
24	24	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	80	12.5	10.0
25	25	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	500	12.5	10.0
26	26	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0
27	27	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0
28	28	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0
29	29	10	1.0	-	-	120	11.8	-	-	-	(10.0)
30	30	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0
31	31	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	11.8	10.0
32	32	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	13.5	10.0
33	33	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.5	10.0
34	34	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	75	12.5	10.0
35	35	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	510	12.5	10.0
36	36	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0
37	37	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	12.5	10.0

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

表2-2

トナー	トナー 粒子	Mトナー(大粒径側トナー)の外添処方/条件										
		小粒径無機微粒子				大粒径 無機微粒子		シリカ微粒子A				
		酸化チタン 微粒子		シリカ 微粒子		酸化チタン 微粒子		製法	粒径 [nm]	部	外添 時間 [min]	
		粒径 [nm]	部	粒径 [nm]	部	粒径 [nm]	部					
1	1	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	5.0	
2	2	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	3.0	
3	3	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	6.0	
4	4	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	5.0	
5	5	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	10.0	
6	6	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	10.0	
7	7	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	10.0	
8	8	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	10.0	
9	9	10	1.0	-	-	-	-	ヒュームド	120	4.0	10.0	
10	10	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	4.0	10.0	
11	11	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.5	10.0	
12	12	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0	
13	13	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	4.5	10.0	
14	14	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	5.0	10.0	
15	15	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	2.5	10.0	
16	16	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	5.5	10.0	
17	17	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0	
18	18	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
19	19	10	1.0	20	2.0	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
20	20	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.3	10.0	
21	21	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0	
22	22	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
23	23	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0	
24	24	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	80	3.2	10.0	
25	25	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	500	3.2	10.0	
26	26	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
27	27	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
28	28	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
29	29	10	1.0	-	-	120	3.2	-	-	-	(10.0)	
30	30	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.0	10.0	
31	31	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	11.8	10.0	
32	32	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.5	10.0	
33	33	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	2.5	10.0	
34	34	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	75	3.2	10.0	
35	35	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	510	3.2	10.0	
36	36	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	
37	37	10	1.0	-	-	-	-	ゾルゲル	120	3.2	10.0	

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 1】

表3-1

トナー	メジアン径 [μm]	スパン 値	円形度	シリカ 微粒子Aの メジアン径 [nm]	S_s [面積%]	S_l [面積%]	S_l/S_s	I_s [mN/m]	I_l [mN/m]	I_s/I_l
1	4.5	0.5	0.968	120	45	23	0.51	4.5	8.0	0.56
2	4.5	0.5	0.968	120	45	25	0.56	4.5	7.7	0.58
3	4.5	0.5	0.968	120	45	22	0.49	4.5	8.0	0.56
4	4.5	0.5	0.968	120	49	23	0.47	3.7	8.0	0.46
5	4.5	0.5	0.968	120	48	20	0.42	3.8	8.5	0.45
6	4.5	0.5	0.968	120	48	20	0.42	3.9	8.7	0.45
7	4.5	0.5	0.955	120	48	20	0.42	4.0	8.9	0.45
8	4.5	0.7	0.955	120	48	20	0.42	4.0	8.9	0.45
9	4.5	0.8	0.955	120	48	20	0.42	4.1	9.1	0.45
10	4.5	0.8	0.955	120	48	20	0.42	4.3	9.4	0.46
11	4.5	0.8	0.955	120	50	18	0.36	3.5	10.4	0.34
12	4.5	0.8	0.955	120	52	17	0.33	3.2	11.0	0.29
13	4.5	0.8	0.955	120	46	22	0.48	5.1	9.3	0.55
14	4.5	0.8	0.955	120	44	24	0.55	5.9	9.1	0.65
15	4.5	0.8	0.955	120	54	16	0.30	2.9	11.5	0.25
16	4.5	0.8	0.955	120	42	26	0.62	6.3	8.9	0.71
17	4.5	0.8	0.955	120	58	18	0.31	2.5	11.0	0.23
18	4.5	0.8	0.955	120	61	19	0.31	2.4	11.2	0.21
19	4.5	0.8	0.955	120	61	19	0.31	2.4	11.2	0.21
20	4.5	0.8	0.955	120	30	20	0.67	8.0	10.1	0.79
21	4.5	0.8	0.955	120	26	17	0.65	8.2	10.3	0.80
22	4.5	0.8	0.955	120	65	18	0.28	2.4	11.2	0.21
23	4.5	0.8	0.955	120	24	17	0.71	8.2	10.3	0.80
24	4.5	0.8	0.955	80	59	17	0.29	6.1	20.8	0.29
25	4.5	0.8	0.955	500	55	15	0.27	6.1	21.2	0.29
26	3.1	0.8	0.955	120	55	15	0.27	6.1	21.3	0.29
27	5.9	0.8	0.955	120	67	19	0.28	2.5	11.2	0.22
28	4.5	0.9	0.955	120	55	15	0.27	6.1	21.3	0.29
29	4.5	0.8	0.955	-	0	0	-	11.2	29.3	0.38
30	4.5	0.8	0.955	120	17	17	1.00	10.1	10.3	0.98
31	4.5	0.8	0.955	120	61	59	0.97	2.0	2.1	0.95
32	4.5	0.8	0.955	120	71	20	0.28	2.0	9.5	0.21
33	4.5	0.8	0.955	120	19	14	0.74	8.7	10.7	0.81
34	4.5	0.8	0.955	75	50	14	0.28	6.2	21.2	0.29
35	4.5	0.8	0.955	510	54	14	0.26	6.2	21.4	0.29
36	2.9	0.8	0.955	120	54	14	0.26	6.1	21.3	0.29
37	6.1	0.8	0.955	120	69	20	0.29	2.5	11.2	0.22

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

表3-2

トナー	S _s [面積%]	S _i [面積%]	B _s [面積%]	B _i [面積%]	(S _s -B _s) + (S _i -B _i)
1	45	23	38	11	19
2	45	25	38	10	22
3	45	23	38	12	18
4	45	23	29	10	29
5	48	20	26	14	28
6	48	20	26	14	28
7	48	20	26	14	28
8	48	20	26	14	28
9	48	20	26	14	28
10	48	20	24	13	31
11	50	18	23	13	32
12	52	17	21	12	36
13	46	22	25	13	30
14	44	24	24	14	30
15	54	16	22	11	37
16	42	26	25	16	27
17	58	18	23	13	40
18	61	19	24	13	43
19	61	19	21	12	47
20	30	20	20	14	16
21	26	17	17	12	14
22	65	18	23	13	47
23	24	17	16	12	13
24	59	17	21	12	43
25	55	15	17	10	43
26	55	15	19	11	40
27	67	19	23	13	50
28	55	15	19	11	40
29	0	0	-	-	-
30	17	17	14	14	6
31	61	59	24	21	75
32	71	20	25	14	52
33	19	14	13	11	9
34	50	14	20	11	33
35	54	14	22	11	35
36	54	14	22	11	35
37	69	20	24	14	51

10

20

30

40

【 0 1 1 2 】

< 磁性コア粒子 1 の製造例 >

・ 工程 1 (秤量・混合工程) :

F e₂O₃ 6 2 . 7 部M n C O₃ 2 9 . 5 部M g (O H)₂ 6 . 8 部S r C O₃ 1 . 0 部

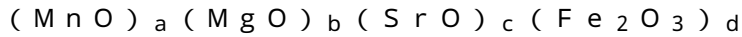
上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径 1 / 8 インチのステンレスビーズを用いた乾式振動ミルで 5 時間粉碎・混合した。

50

【 0 1 1 3 】

・工程 2 (仮焼成工程) :

得られた粉砕物をローラーコンパクターにて、約 1 mm 角のペレットにした。このペレットを目開き 3 mm の振動篩にて粗粉を除去し、次いで目開き 0 . 5 mm の振動篩にて微粉を除去した後、バーナー式焼成炉を用いて、窒素雰囲気下 (酸素濃度 0 . 0 1 体積 %) で、温度 1 0 0 0 で 4 時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。得られた仮焼フェライトの組成は、下記の通りである。



上記式において、 $a = 0 . 2 5 7$ 、 $b = 0 . 1 1 7$ 、 $c = 0 . 0 0 7$ 、 $d = 0 . 3 9 3$ である。

10

【 0 1 1 4 】

・工程 3 (粉砕工程) :

得られた仮焼フェライトをクラッシャーで 0 . 3 mm 程度に粉砕した後に、直径 1 / 8 インチのジルコニアビーズを用い、仮焼フェライト 1 0 0 部に対し、水を 3 0 部加え、湿式ボールミルで 1 時間粉砕した。得られたスラリーを、直径 1 / 1 6 インチのアルミナビーズを用いた湿式ボールミルで 4 時間粉砕し、フェライトスラリー (仮焼フェライトの微粉砕品) を得た。

【 0 1 1 5 】

・工程 4 (造粒工程) :

フェライトスラリーに、仮焼フェライト 1 0 0 部に対して分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム 1 . 0 部、バインダーとしてポリビニルアルコール 2 . 0 部を添加し、スプレードライヤー (製造元 : 大川原化工機) で、球状粒子に造粒した。得られた粒子を粒度調整した後、ロータリーキルンを用いて、6 5 0 で 2 時間加熱し、分散剤やバインダーの有機成分を除去した。

20

【 0 1 1 6 】

・工程 5 (焼成工程) :

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下 (酸素濃度 1 . 0 0 体積 %) で、室温から温度 1 3 0 0 まで 2 時間で昇温し、その後、温度 1 1 5 0 で 4 時間焼成した。その後、4 時間をかけて、温度 6 0 まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度 4 0 以下で取り出した。

30

【 0 1 1 7 】

・工程 6 (選別工程) :

凝集した粒子を解砕した後に、磁力選鉱により低磁力品をカットし、目開き 2 5 0 μ m の篩で篩分して粗大粒子を除去し、体積分布基準の 5 0 % 粒径 (D_{50}) 3 7 . 0 μ m の磁性コア粒子 1 を得た。

【 0 1 1 8 】

< 被覆樹脂 1 の調製 >

シクロヘキシルメタクリレート 2 6 . 8 部

メチルメタクリレート 0 . 2 部

メチルメタクリレートマクロモノマー 8 . 4 部

(片末端にメタクリロイル基を有する重量平均分子量 5 0 0 0 のマクロモノマー)

トルエン 3 1 . 3 部

メチルエチルケトン 3 1 . 3 部

40

上記材料を、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに入れ、窒素ガスを導入して十分に窒素雰囲気にした。その後、8 0 まで加温し、アゾビスイソブチロニトリル 2 . 0 部を添加して 5 時間還流し重合させた。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂 1 を得た。

【 0 1 1 9 】

次いで、3 0 部の被覆樹脂 1 を、トルエン 4 0 部及びメチルエチルケトン 3 0 部に溶解

50

させて、重合体溶液 1 (固形分 30 質量%) を得た。

【 0 1 2 0 】

< 被覆樹脂溶液 1 の調製 >

重合体溶液 1 (樹脂固形分濃度 30%) 33.3 質量%

トルエン 66.4 質量%

カーボンブラック Regal 330 (キャボット製) 0.3 質量%

(一次粒径 25 nm、窒素吸着比表面積 94 m² / g、DBP 吸油量 75 mL / 100 g)

上記材料を混合し、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで 1 時間分散を行った。得られた分散液を、5.0 μm のメンブランフィルターで濾過し、被覆樹脂溶液 1 を得た。

10

【 0 1 2 1 】

< 磁性キャリア 1 の製造例 >

(樹脂被覆工程) :

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに、磁性コア粒子 1 及び被覆樹脂溶液 1 を投入した (被覆樹脂溶液の投入量は、100 部の磁性コア粒子 1 に対して樹脂成分として 2.5 部になる量)。投入後、回転速度 30 rpm で 15 分間攪拌し、溶媒が一定以上 (80 質量%) 揮発した後、減圧混合しながら 80 まで昇温し、2 時間かけてトルエンを留去した後冷却した。得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 70 μm の篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の 50% 粒径 (D₅₀) 38.2 μm の磁性キャリア 1 を得た。

20

【 0 1 2 2 】

< 二成分系現像剤 1 の製造例 >

92.0 部の上記磁性キャリア 1 と 8.0 部の上記トナー 1 を V 型混合機 (V - 20、セイシン企業製) により混合し、二成分系現像剤 1 を得た。

【 0 1 2 3 】

< 二成分系現像剤 2 ~ 37 の製造例 >

二成分系現像剤 1 の製造例において、トナー 1 をトナー 2 ~ 37 に変更した以外は同様の操作を行い、二成分系現像剤 2 ~ 37 を得た。

【 0 1 2 4 】

< 実施例 1 >

上記二成分系現像剤 1 を用いて、以下の評価を行った。

画像形成装置として、imageRUNNER ADVANCE C5560 (キヤノン (株) 製) の改造機を用い、ブラック位置の現像剤に二成分系現像剤 1 を入れた。装置の改造点としては、定着温度、プロセススピード、現像剤担持体の直流電圧 V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D、及び、レーザーパワーを自由に設定できるように変更した。画像出力評価は、所望の画像比率の FFh 画像 (ベタ画像) を出力し、FFh 画像のトナーの載り量が所望になるように V_{DC}、V_D、及びレーザーパワーを調整して、後述の評価を行った。FFh とは、256 階調を 16 進数で表示した値であり、00h が 256 階調の 1 階調目 (白地部) であり、FFh が 256 階調の 256 階調目 (ベタ部) である。

30

【 0 1 2 5 】

以下の耐久試験を行った後、以下の各評価方法に基づいて二成分系現像剤を評価した。評価結果を表 4 に示す。

[耐久試験]

紙 : GFC - 081 (81.0 g / m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

評価画像 : 00h 画像

試験環境 : 高温高湿環境 (温度 30 / 湿度 80% RH (以下 H / H))

定着温度 : 160

プロセススピード : 377 mm / sec

上記評価画像を 600000 枚出力し、耐久試験を行った。

【 0 1 2 6 】

40

50

[カブリ]

紙：CS - 680 (68.0 g/m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

評価画像：全面に00h画像

V b a c k : 150V

(現像剤担持体の直流電圧V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧V_D、及びレーザーパワーにより調整)

試験環境：高温高湿環境(温度30 /湿度80%RH(以下H/H))

定着温度：170

プロセススピード：377mm/sec

リフレクトメータ(REFLECTOMETER MODEL TC-6DS:東京電色製)を用い、通紙前の評価紙の平均反射率D_s(%)を測定する。次に、通紙後の評価紙の平均反射率D_r(%)を測定する。そして、下記式を用いてカブリの値を算出した。得られたカブリの値を下記の評価基準に従って評価した。

カブリ(%) = D_r(%) - D_s(%)

(評価基準)

A : カブリ0.3%未満 (非常に優れている)

B : カブリ0.3%以上、0.5%未満 (優れている)

C : カブリ0.5%以上、0.8%未満 (良好である)

D : カブリ0.8%以上、1.2%未満 (問題ないレベルである)

E : カブリ1.2%以上 (許容できない)

【0127】

[現像性]

紙：GFC - 081 (81.0 g/m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

V c o n t r a s t : 350V

(現像剤担持体の直流電圧V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧V_D、及びレーザーパワーにより調整)

評価画像：紙の中心に2cm×5cmのFFh画像を配置

試験環境：常温常湿環境：温度23 /湿度50%RH(以下「N/N」)

定着温度：170

プロセススピード：377mm/sec

X-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ：X-Rite社製)を用い、中心部の画像濃度を測定する。得られた画像濃度の値を下記の評価基準に従って評価した。

(評価基準)

A : 画像濃度の値が1.35以上 (非常に優れている)

B : 画像濃度の値が1.30以上、1.35未満 (優れている)

C : 画像濃度の値が1.25以上、1.30未満 (良好である)

D : 画像濃度の値が1.20以上、1.25未満 (問題ないレベルである)

E : 画像濃度の値が1.20未満 (許容できない)

【0128】

[低温定着性]

紙：GFC - 081 (81.0 g/m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

紙上のトナーの載り量：0.30mg/cm²

(現像剤担持体の直流電圧V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧V_D、及びレーザーパワーにより調整)

評価画像：上記A4用紙の中心に2cm×5cmの画像を配置

試験環境：低温低湿環境：温度15 /湿度10%RH(以下「L/L」)

定着温度：150

プロセススピード：377mm/sec

X-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ：X-Rite社製)を用い、まず、中心部の画像濃度を測定する。次に、画像濃度を測定した部分に対し、4.9kPa(5

10

20

30

40

50

0 g / c m²) の荷重をかけてシルボン紙により定着画像を摺擦 (5 往復) し、画像濃度を再度測定する。そして、下記式を用いて摺擦前後での画像濃度の低下率を算出した。得られた画像濃度の低下率を下記の評価基準に従って評価した。

画像濃度の低下率 (%) =

(摺擦前の画像濃度 - 摺擦後の画像濃度) / 摺擦前の画像濃度 × 1 0 0

(評価基準)

- A : 画像濃度の低下率 5 . 0 % 未満 (非常に優れている)
 B : 画像濃度の低下率 5 . 0 % 以上、8 . 0 % 未満 (優れている)
 C : 画像濃度の低下率 8 . 0 % 以上、1 0 . 0 % 未満 (良好である)
 D : 画像濃度の低下率 1 0 . 0 % 以上、1 3 . 0 % 未満 (問題ないレベルである)
 E : 画像濃度の低下率 1 3 . 0 % 以上 (許容できない)

10

【 0 1 2 9 】

[画質]

紙 : G F C - 0 8 1 (8 1 . 0 g / m²) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社)

V c o n t r a s t : 3 0 0 V

(現像剤担持体の直流電圧 V_{DC}、静電潜像担持体の帯電電圧 V_D、及びレーザーパワーにより調整)

評価画像 : 1 ドット、1 スペースの縦線画像を配置

試験環境 : 常温常湿環境 : 温度 2 3 / 湿度 5 0 % R H (以下「 N / N 」)

定着温度 : 1 7 0

20

プロセススピード : 3 7 7 m m / s e c

パーソナル I A S (イメージ・アナリシス・システム) (Q E A 社製) を用いて B l u r の値 (I S O 1 3 6 6 0 で定義されたラインのぼやけ方を表す数値) を測定した。得られた B l u r の値を下記の評価基準に従って評価した。

(評価基準)

- A : B l u r の値 3 5 μ m 未満 (非常に優れている)
 B : B l u r の値 3 5 μ m 以上 3 8 μ m 未満 (優れている)
 C : B l u r の値 3 8 μ m 以上 4 1 μ m 未満 (良好である)
 D : B l u r の値 4 1 μ m 以上 4 4 μ m 未満 (問題ないレベルである)
 E : B l u r の値 4 4 μ m 以上 (許容できない)

30

【 0 1 3 0 】

[トナー流動性]

トナーの流動性評価として凝集度を用い、下記の基準にて評価を行った。測定装置としては、「パウダータスター」(ホソカワミクロン (株) 製) を用い、パウダータスターの振動台上に下から、目開き 3 8 μ m (4 0 0 メッシュ) の篩、目開き 7 5 μ m (2 0 0 メッシュ) の篩、目開き 1 5 0 μ m (1 0 0 メッシュ) の篩の順に重ねてセットした。測定は、温度 2 3 、相対湿度 6 0 % の環境下で、以下の様にして行った。

(1) 振動台の振幅を 0 . 5 m m に調整した。

(2) 予め温度 2 3 、相対湿度 6 0 % の環境下において 2 4 時間静置したトナー 5 g を精秤し、最上段の目開き 1 5 0 μ m の篩上に静かにのせた。

40

(3) 篩を 3 0 秒間振動させた後、各篩上に残ったトナーの質量を測定して、下式にもとづき凝集度を算出した。

凝集度 (%) = { (目開き 1 5 0 μ m の篩上の試料質量 (g)) / 5 (g) } × 1 0 0 + { (目開き 7 5 μ m の篩上の試料質量 (g)) / 5 (g) } × 1 0 0 × 0 . 6 + { (目開き 3 8 μ m の篩上の試料質量 (g)) / 5 (g) } × 1 0 0 × 0 . 2

(評価基準)

- A : 凝集度が 2 0 % 未満 (非常に優れている)
 B : 凝集度が 2 0 % 以上 3 0 未満 (優れている)
 C : 凝集度が 3 0 % 以上 3 5 % 未満 (良好である)
 D : 凝集度が 3 5 % 以上 4 5 % 未満 (問題ないレベルである)

50

E：凝集度が45%以上 (許容できない)

【0131】

[汚染性]

先ず、画像評価用マシンにて、低温低湿(L/L)環境下、A3紙全面に80hのベタ画像を出力し、その出力画像の決められた位置の9点(紙面上端側3点、下端側3点、中間位置3点)の平均画像濃度dsを求めた。また、この際の現像剤担持体の直流電圧VDC、静電潜像担持体の帯電電圧VD、レーザーパワー、転写電流を確認し、記録しておく。

次いで、耐久評価用マシンにて、高温高湿(H/H)環境下において、ベタ画像(FFh 印字率50%横帯)を1000枚出力する耐久試験を行った。

10

上記耐久試験を行った後、帯電ローラを画像評価用マシンに移し、L/L環境下、現像剤担持体の直流電圧VDC、静電潜像担持体の帯電電圧VD、レーザーパワー、転写電流を耐久試験前の画像出力条件と同じ設定として、画像を出力した。得られた画像について、上記した位置の9点の平均画像濃度deを求める。

得られたde、dsを用いて下記式より濃度差を求め、以下の基準によって判断した。

濃度差 = | ds - de |

<評価基準>

- A：濃度差が0.10未満 (非常に優れている)
- B：濃度差が0.10以上、0.15未満 (優れている)
- C：濃度差が0.15以上、0.25未満 (良好である)
- D：濃度差が0.25以上、0.30未満 (問題ないレベルである)
- E：濃度差が0.30以上 (許容できない)

20

【0132】

<実施例2~11、13、14、参考例12、15~28、及び、比較例1~9>

二成分系現像剤2~37を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表4に示す。

なお、二成分系現像剤2~28を用いた場合は実施例2~11、参考例12、実施例13及び14、参考例15~28に対応し、二成分系現像剤29~37を用いた場合は比較例1~9に対応する。

【0133】

30

40

50

【表 4】

表4

	低温定着性 [%]			カブリ性 [%]		現像性 [-]		画質性 [μm]		流動性 [-]		汚染 [-]		
	摩擦前 画像 濃度	摩擦後 画像 濃度	低下率		カブリ		濃度		Blur		凝集度		濃度 変化	
実施例1	A	1.35	1.35	0%	A	0.1%	A	1.41	A	31 μm	C	32	A	0.09
実施例2	A	1.35	1.35	0%	A	0.1%	A	1.42	A	31 μm	B	25	B	0.11
実施例3	A	1.35	1.35	0%	A	0.1%	A	1.41	A	31 μm	C	33	A	0.07
実施例4	A	1.35	1.35	0%	A	0.1%	A	1.39	A	31 μm	A	14	B	0.13
実施例5	A	1.35	1.35	0%	A	0.0%	A	1.38	A	31 μm	A	18	B	0.13
実施例6	A	1.35	1.35	0%	A	0.1%	A	1.36	A	31 μm	A	18	B	0.12
実施例7	A	1.35	1.35	0%	A	0.2%	A	1.35	A	31 μm	A	18	B	0.13
実施例8	A	1.35	1.35	0%	B	0.3%	B	1.33	A	34 μm	A	17	B	0.12
実施例9	A	1.35	1.35	0%	B	0.4%	B	1.31	B	35 μm	A	15	B	0.13
実施例10	A	1.35	1.35	0%	C	0.5%	C	1.29	B	35 μm	A	13	B	0.14
実施例11	A	1.35	1.35	0%	B	0.4%	B	1.30	B	37 μm	A	15	B	0.15
参考例 12	A	1.35	1.35	0%	B	0.3%	B	1.31	C	38 μm	A	12	C	0.25
実施例13	A	1.35	1.35	0%	C	0.6%	C	1.26	B	35 μm	A	16	B	0.14
実施例14	A	1.35	1.35	0%	C	0.7%	C	1.25	B	35 μm	A	13	B	0.13
参考例 15	A	1.35	1.35	0%	B	0.3%	B	1.33	C	39 μm	A	14	C	0.25
参考例 16	A	1.35	1.35	0%	D	0.8%	D	1.23	B	35 μm	A	19	B	0.12
参考例 17	A	1.35	1.29	4%	B	0.3%	B	1.32	C	39 μm	A	13	D	0.26
参考例 18	B	1.35	1.25	7%	B	0.3%	B	1.32	C	40 μm	A	14	D	0.27
参考例 19	B	1.35	1.25	7%	B	0.3%	B	1.30	C	40 μm	A	12	D	0.28
参考例 20	A	1.35	1.35	0%	D	0.9%	D	1.21	B	35 μm	C	35	A	0.07
参考例 21	A	1.35	1.35	0%	D	1.0%	D	1.20	B	35 μm	D	39	A	0.06
参考例 22	C	1.35	1.23	9%	B	0.3%	B	1.32	C	40 μm	A	13	D	0.29
参考例 23	A	1.35	1.35	0%	D	1.1%	D	1.20	B	35 μm	D	42	A	0.06
参考例 24	D	1.35	1.19	12%	C	0.5%	C	1.26	C	40 μm	A	14	D	0.28
参考例 25	C	1.35	1.24	8%	C	0.5%	C	1.26	C	40 μm	A	12	D	0.28
参考例 26	C	1.35	1.24	8%	C	0.5%	C	1.25	C	39 μm	A	15	D	0.26
参考例 27	D	1.35	1.19	12%	B	0.3%	B	1.32	D	43 μm	A	14	D	0.29
参考例 28	D	1.35	1.23	9%	D	1.1%	D	1.20	C	40 μm	A	13	D	0.27
比較例1	B	1.35	1.25	7%	E	1.4%	E	1.12	C	40 μm	E	46	E	0.35
比較例2	A	1.35	1.35	0%	E	1.2%	E	1.16	B	35 μm	E	47	A	0.04
比較例3	E	1.35	1.14	16%	B	0.3%	B	1.31	D	42 μm	A	10	E	0.45
比較例4	E	1.35	1.16	14%	B	0.3%	B	1.32	C	40 μm	A	12	E	0.40
比較例5	A	1.35	1.35	0%	E	1.3%	E	1.14	B	35 μm	E	46	A	0.06
比較例6	E	1.35	1.15	15%	D	0.9%	D	1.20	C	40 μm	A	18	B	0.15
比較例7	C	1.35	1.24	8%	E	1.2%	E	1.16	C	40 μm	A	17	C	0.16
比較例8	C	1.35	1.24	8%	E	1.2%	E	1.14	C	39 μm	A	17	C	0.16
比較例9	E	1.35	1.18	13%	B	0.3%	B	1.32	E	45 μm	A	15	E	0.40

【符号の説明】

【 0 1 3 4 】

- 1 . 原料定量供給手段
- 2 . 圧縮気体流量調整手段
- 3 . 導入管
- 4 . 突起状部材
- 5 . 供給管
- 6 . 処理室
- 7 . 熱風供給手段

10

20

30

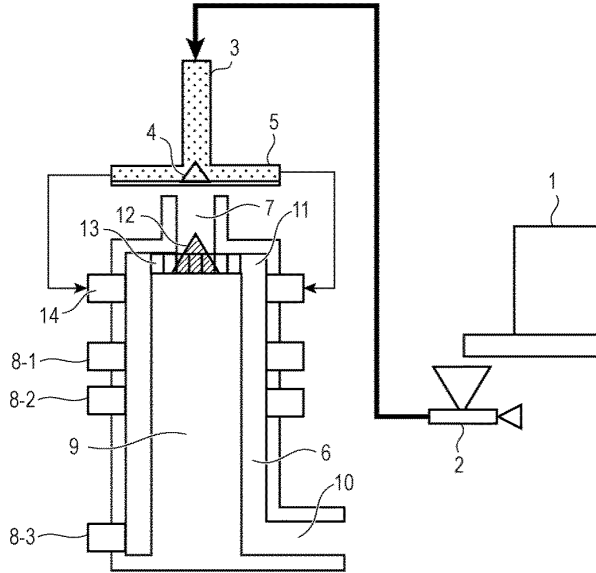
40

50

- 8 . 冷風供給手段
- 9 . 規制手段
- 10 . 回収手段
- 11 . 熱風供給手段出口
- 12 . 分配部材
- 13 . 旋回部材
- 14 . 粉体粒子供給口

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 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 田村 順一
- 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 柴田 隆穂
- 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 三浦 正治
- 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 井田 隼人
- 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 石上 恒
- 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 溝尾 祐一
- 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
審査官 中澤 俊彦
- (56)参考文献 特開2006-145800(JP,A)
特開2016-161791(JP,A)
特開2017-191148(JP,A)
特開2014-211629(JP,A)
特開2003-005444(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 9/097