

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/015791 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/083 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/003951
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 28 日(28.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-158913 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀田 洋二郎(HOTTA, Yojiro); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西川 浩司(NISHIKAWA, Koji); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 津田 祥平(TSUDA, Shohei); 〒1468501 東京都大田区下丸

子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 塩澤 元英(SHIOZAWA, Motohide); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 中 毅(NAKA, Takeshi); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 寺内 和男(TERAUCHI, Kazuo); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼ 克久(YAMAZAKI, Katsuhisa); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 板倉 隆行(ITAKURA, Takayuki); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

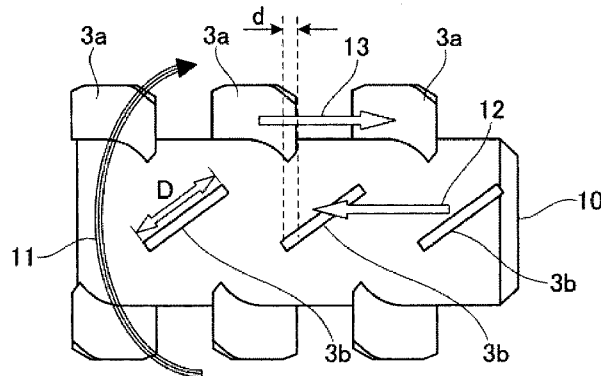
- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-6-5 丸の内北口ビル 2 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC TONER

(54) 発明の名称: 磁性トナー

[図5]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a toner which can attain a stable image density over the period of endurance, which is not susceptible to causing sweeping and exhibits excellent low-temperature fixability, and which is thus suitable for increase in speed and improvement in lifetime. A magnetic toner which comprises not only toner particles that each comprise both a binder resin and a magnetic body, but also inorganic nanoparticles (a) and organic-inorganic composite particles, the nanoparticles (a) and the composite particles being present on the surface of the toner particles, characterized in that (i) each organic-inorganic composite particle have a structure wherein inorganic nanoparticles (b) are embedded in a resin particle and (ii) the organic-inorganic composite particles are contained in an amount of 0.5 to 3.0mass% relative to the mass of the toner, in that the inorganic nanoparticles (a) contain at least inorganic oxide nanoparticles selected from the group consisting of silica nanoparticles, titanium oxide nanoparticles and alumina nanoparticles, and exhibit a number-average particle diameter (D1) of 5 to 25nm, with at least 85mass% of the inorganic oxide nanoparticles being silica nanoparticles, and in that when the surface coverage of the toner particles by the inorganic nanoparticles (a) is abbreviated to "coverage (A)(%)", and the surface coverage of the toner particles by the inorganic nanoparticles (a) fixed on the surface of the toner particles is abbreviated to "coverage (B) (%)", the coverage (A) is 45.0 to 70.0% and the ratio of the coverage (B) to the coverage (A), B/A ratio, is 0.50 to 0.85.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/015791 A1



CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

耐久を通じて安定した画像濃度を得られ、掃き寄せが発生しにくく、同時に優れた低温定着性を発揮することで、高速かつ長寿命化に適用しやすいトナーを提供すること。結着樹脂、磁性体を含有するトナー粒子と、該トナー粒子表面に無機微粒子 a 及び有機無機複合粒子を有する磁性トナーであって、該有機無機複合粒子は、 i) 樹脂粒子に無機微粒子 b が埋め込まれた構造を有し、 ii) 該トナー質量を基準として、0.5 質量%以上 3.0 質量%以下含有されており、該無機微粒子 a は、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子からなる群より選択される無機酸化物微粒子を少なくとも含有し、個数平均粒径 (D₁) が 5 nm 以上 25 nm 以下であり、該無機酸化物微粒子中の 85 質量%以上がシリカ微粒子であり、無機微粒子 a によるトナー粒子表面の被覆率を被覆率 A (%) とし、トナー粒子表面に固着された無機微粒子 a による被覆率を B (%) とした時に、該被覆率 A が 45.0% 以上 70.0% 以下であり、該被覆率 B の被覆率 A に対する比 (B/A) が 0.50 以上 0.85 以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 磁性トナー

技術分野

[0001] 本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などに用いられる磁性トナーに関する。

背景技術

[0002] 現在、複写機及びレーザービームプリンター（以下、単に「プリンター」と称す）においては、コスト面や装置の構成の単純さなどのメリットから、磁性トナーを使用した一成分現像方式が幅広く使用されている。複写機及びＬＢＰのさらなる高速化、長寿命化を目指して、トナー及び本体装置の両面から様々な検討が進められている。

[0003] 例えば高速化対応するために、現像剤担持体（現像スリーブ）の周速を速く回転させる。それによって磁性トナーと現像スリーブ等の摩擦帯電付与部材との摺擦により、磁性トナー表面の外添剤の埋め込みが促進され、不均一な帯電となり適切な画像濃度を得ることが難しくなる。そのため、感光ドラムと現像スリーブとの間（ＳＤ間）に印加する現像バイアスを変更することによって適切な画像濃度は得られるが、掃き寄せ現象が起こり均一な画像を得ることが難しくなる。

[0004] ここで掃き寄せ現象について説明する。掃き寄せとは、感光ドラム上の静電潜像を現像して形成したトナー像の後端部にトナーが多く集まる現象である。現像時に感光ドラムと現像スリーブとの間（ＳＤ間）に現像バイアスを印加すると、電界が生じる。現像スリーブ表面に付着しているトナーはこの電界によって形成される電気力線に沿って、感光ドラムと現像スリーブの間を往復運動する。この電気力線は樽型の電界であるため、現像領域内のトナーには、潜像部分の上流及び中央部よりも、潜像の後端部に現像される力が一部加わってしまう。このようなトナー像が形成されると、特にベタ黒画像の次にベタ白画像が続く画像を出力した場合、ベタ黒後半部の画像が他の部

分よりも著しく濃くなる。高い現像バイアスを印加すると、特にこの掃き寄せ現象による画像欠陥は発生し易くなる。

[0005] この課題を解決するためには低い現像バイアスで適切な画像濃度を得ることが重要なので、高速機においても安定した帯電性を維持する磁性トナーが必要である。そのために外添剤の磁性トナー表面への埋め込みを抑制し、帯電性を維持することを目的として大粒径外添剤を使用する試みが多くなされている。大粒径外添剤は粒径が大きくトナー表面への接触面積が大きいいため、トナーに対する単位表面積あたりの力積を低下させることができ、トナー表面への埋め込みを小粒径のものよりも抑制することが可能となる。

[0006] しかし従来の大粒径外添剤はトナーの低温定着性に悪影響を及ぼすことが明らかとなっている。大粒径外添剤がトナー表面に存在することによりトナー同士の間隔が広がり、トナーの熱溶融による合一化や紙への定着が起きにくくなる。特に高速化対応をするためには未だ改善の余地があった。しかもトナーの付着力が変化するため低い現像バイアスで適切な画像濃度が得られなくなることによる発生する掃き寄せ現象には未だ改善の余地があった。

[0007] こうした課題に対して特許文献1においては、外添剤によるトナー母粒子の総被覆率を制御し、現像・転写工程の安定化を図っており、確かにある特定のトナー母粒子について、計算上の理論被覆率を制御することにより、一定の効果を得ている。しかし、実際の外添剤の付着状態は、トナーを真球と仮定した場合の計算値とは大きく異なる場合があり、特に磁性トナーにおいて本発明の効果を得るには、実際の外添剤の付着状態を制御しなければ、全く不十分であった。

[0008] 特許文献2、3では大粒径外添剤を添加することで外添剤の埋め込みを抑制し耐久安定性の向上を図る提案がなされている。やはりこの場合においても低温定着性と帯電安定性との両立に対して改良の余地があった。

[0009] このように、高速化への対応策としての大粒径外添剤の添加は有効であるものの弊害も多く、さらなる対策が求められてきた。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2007-293043号公報

特許文献2：特開2005-202131号公報

特許文献3：WO 2013/063291

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は上記の如き問題点を解決できるトナーを提供することにある。具体的には、耐久を通じて安定した画像濃度を得られ、掃き寄せが発生しにくく、同時に優れた低温定着性を発揮することで、高速かつ長寿命化に適用しやすいトナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、

結着樹脂、磁性体を含有するトナー粒子と、該トナー粒子表面に、無機微粒子a及び有機無機複合粒子を有する磁性トナーであって、

該有機無機複合粒子は、

i) 樹脂粒子に無機微粒子bが埋め込まれた構造を有し、

ii) 該トナー質量を基準として、0.5質量%以上3.0質量%以下含有されており、

該無機微粒子aは、

i) シリカ微粒子、酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子からなる群より選択される無機酸化物微粒子を含有し、但し、該無機酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であり、

ii) 個数平均粒径(D1)が5nm以上25nm以下であり、

無機微粒子aによるトナー粒子表面の被覆率を被覆率A(%)とし、トナー粒子表面に固着された無機微粒子aによる被覆率をB(%)としたとき、該被覆率Aが45.0%以上70.0%以下であり、該被覆率Bの被覆率Aに対する比(B/A)が0.50以上0.85以下である、

ことを特徴とする磁性トナーに関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、耐久を通じて安定した画像濃度を得られ、掃き寄せが発生しにくく、同時に優れた低温定着性を発揮することで、高速かつ長寿命化に適用しやすいトナーを提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]シリカ添加部数と被覆率の関係の一例を示す図である。

[図2]シリカ添加部数と被覆率の関係の一例を示す図である。

[図3]被覆率と静止摩擦係数の関係の一例を示す図である。

[図4]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である。

[図5]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。

[図6]画像形成装置の一例を示す図である。

[図7]超音波分散時間と被覆率の関係の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 耐久後半での掃き寄せを抑制するためには、磁性トナーの帯電性を維持させる必要がある。トナーが負帯電性トナーの場合には、一般的に強い負帯電性を有するシリカを外添剤として使用することは知られている。しかし、単純にシリカの添加量を増やすだけでは不十分である。つまり、粒径が小さいシリカは、二次凝集粒子が存在し易い。その二次凝集粒子が多く存在した状態で磁性トナー表面に被覆されていると、シリカが脱離することで磁性トナーの帯電性が変化してしまう。本発明者らが検討した結果、特に高速かつ長寿命化に対応する磁性トナーにおいては、小粒径の外添剤による被覆状態と固着状態を適切に制御することが必要であることがわかった。

[0016] 一方で高速化対応を行うためには、定着器のニップを通過するわずかな時間でトナーを紙に定着する必要がある。一般的には無機微粒子の外添剤によってトナー表面を被覆した場合、定着時に樹脂が主成分である溶融トナーと溶融されない無機微粒子の間には界面が存在してしまい、無機微粒子がトナ

一の合一化を阻害するように作用する。その結果、無機微粒子と熔融トナーとの界面は、外部からの物理的な力により紙上のトナー塊が破断する際の起点となり、低温定着性を達成する上での障害となると考えられている。本発明者らは大粒径外添剤の形態に着目し、有機無機複合粒子を用いることで低温定着性の阻害を抑制することが必要であることがわかった。特に、磁性トナーにおいては、カラートナーとは異なり、トナー粒子を完全に熔融して混色する必要がない。そのため磁性トナー同士の表面を結着させても十分な定着性が得られる。

[0017] 磁性トナーの帯電性を安定にするために、無機微粒子 a によるトナー粒子表面の被覆率を被覆率 A (%) とトナー粒子表面に固着された無機微粒子 a による被覆率を B (%) としたときの比 (B/A) を制御する必要がある。また、大粒径外添剤としても磁性トナーへの付着状態を変化しづらくしないと磁性トナーの帯電性や流動性が変化してしまう。さらには、耐久を通して低温定着性を得るためには大粒径外添剤の付着状態を変化しづらくする必要がある。

[0018] そのためには磁性トナーにおいて、樹脂粒子に無機微粒子 b が埋め込まれた構造を有する有機無機複合粒子を磁性トナー粒子表面に存在させることが必要である。

[0019] 有機無機複合粒子は、有機材料と無機材料の両者の特性を併せ持つ材料である。小粒径の外添剤による被覆状態と固着状態を適切に制御することと有機無機複合粒子を用いることで、掃き寄せの抑制と低温定着性の両立が達成できる理由を発明者らは以下の様に考えている。

[0020] 小粒径外添剤は磁性トナーの帯電性を安定させるために、磁性トナー表面を被覆率 A が 45.0% 以上 70.0% 以下となる様に被覆し、被覆率 B の被覆率 A に対する比 (B/A) が 0.50 以上 0.85 以下となる様に固着する必要がある。これは外添状態としては、小粒径外添剤の二次凝集が少なく、かつある程度均一に固着された状態を示している。つまり小粒径外添剤はある程度高さが揃った状態で磁性トナー表面に存在している。大粒径外添

剤が有機無機複合粒子であれば、小粒径外添剤の付着状態がこのような状態である場合であっても、磁性トナー表面上での有機無機複合粒子の転がり抑制され、安定した摩擦帯電を得られるものと考えている。

[0021] 従来の小粒径外添剤は一部が凝集した状態で存在しているため、トナー表面は小粒径外添剤によって高さが不均一な状態である。その場合、従来の大粒径外添剤が転がらないかもしれないが、小粒径外添剤の被覆状態が不均一であるため高速化対応においては帯電性が安定しにくい。

[0022] また一方で低温定着性に対しては、定着時には溶融トナーと小粒径の無機微粒子 a との間に発生してしまう界面を、有機無機複合粒子の有機成分が埋めることによって低温定着性の阻害を抑制していると考えている。さらに、有機無機複合粒子は樹脂粒子に無機微粒子 b が埋め込まれた構造を有することで、小粒径外添剤がある程度高さが揃った状態で付着した磁性トナー表面においても転がりづらく、長寿命化によっても低温定着性の変化が小さいと考えている。

[0023] 有機無機複合粒子の添加量としては、トナー質量を基準として、0.5 質量%以上 3.0 質量%以下含有することが必要である。

[0024] 有機無機複合粒子の添加部数が上記範囲内であると、低温定着性を阻害することなく、高速化・長寿命化された構成であってもトナーに十分な帯電性と流動性を付与することができるため好ましい。上記効果は有機無機複合粒子の添加部数が 0.8 質量%以上 2.5 質量%以下であると、上記の効果がより発揮されるために好ましい。

[0025] さらに外添剤粒子の定着時の熱的特性を示す指標として、外添剤の容積比熱に着目した。容積比熱とは、単位体積あたりの物質の単位温度を変化させるのに必要な熱量のことである。有機無機複合粒子は、80℃における容積比熱が $2900 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ 以上 $4200 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ 以下であることが好ましい。

[0026] 同様の指標として比熱が存在するが、これは単位質量あたりの物質の単位温度を変化させるのに必要な熱量を意味している。しかし本発明者らは本検

討に当たっては容積比熱の方がより好適な指標であると判断した。本発明者らは、外添剤の容積比熱が十分に低ければ、定着時のトナー母体の熱溶融を阻害せず、トナーとして十分な低温定着性を達成できると考えた。これは外部から一定の熱量が加えられた場合、容積比熱が小さい方が、より早く温度が上昇し、トナー母体を迅速に溶融させることが可能となるためである。その理由として、一定の粒径の外添剤がトナー表面に一定の被覆率で存在するという前提条件の基、つまり外添剤としての総体積が一定の条件下での熱的特性を検討するに当たっては、単位体積あたりの熱容量を示す容積比熱が適していると考えたからである。

[0027] 外添剤の比熱にのみ着目した場合、体積一定の条件下で考えるとその関係が逆転する場合がある。例えばソーダガラスとポリスチレン樹脂の文献的な比熱はそれぞれ $750 \text{ J} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ と $1340 \text{ J} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ であり、比熱で判断するとソーダガラスの方が外添剤として使用した場合温まり易く、定着時のトナー母体の熱溶融を阻害し難いと考えられる。しかし実際の系を考慮して同一体積での容積比熱を比較すると、ソーダガラスとポリスチレン樹脂はそれぞれ $1943 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ と $1407 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ であり、その関係は逆転してしまう。このような事例が存在するため、本検討では容積比熱が好適な指標であると判断した。

[0028] 有機無機複合粒子の容積比熱が上記範囲内である場合、定着時のトナー母体の熱溶融を阻害せず、トナーとして十分な低温定着性を発揮するために好ましい。これらの効果は $3100 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ 以上 $4200 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ 以下であるとより良好に発揮されるため好ましい。この範囲にすることで、外添剤の埋め込みやトナー粒子の熱溶融という点で効果がより発揮しやすい。

[0029] なお容積比熱は物体の温度により変化する熱的特性値であるが、一般的なプリンター及び複写機の熱定着工程における紙上の温度を考慮し、実際の系におけるトナーの熱的な変化を表現する上では 80°C が最適な値であると本発明者らは考えている。

- [0030] 有機無機複合粒子は、表面に該無機微粒子 b に由来する凸部を複数有し、個数平均粒径が 50 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。
- [0031] 個数平均粒径が上記範囲内である場合、大粒径外添剤として、高速化・長寿命化された電子写真プロセスによる強い物理的負荷を受けても埋め込まれ難く、外添剤としてトナーに最後まで十分な流動性能と帯電性能を付与することが可能となる。これらの効果は個数平均粒径が 70 nm 以上 130 nm 以下であるとより良好に発揮されるため好ましい。この範囲にすることで、外添剤の埋め込みやトナーの流動性を付与するという点で効果がより発揮しやすい。
- [0032] 有機無機複合粒子は、例えば特開 2013-92748 の実施例の記載に従って製造することができる。
- [0033] 有機無機複合粒子の樹脂粒子成分としては帯電性の観点からビニル系樹脂であることが好ましく、また無機微粒子 b としてはシリカ微粒子であることが好ましい。
- [0034] また有機無機複合粒子は倍率 20 万倍で測定した形状係数 $SF-1$ が 100 以上 150 以下であることが好ましい。形状係数 $SF-1$ は粒子の丸さの度合いを表す指標であり、値が 100 であると真円となり、数値が大きくなるほど円から遠ざかり不定形になることを示す。
- [0035] 有機無機複合粒子は倍率 20 万倍で測定した形状係数 $SF-2$ が 103 以上 150 以下であることが好ましい。形状係数 $SF-2$ は粒子の凹凸度合いの指標であり、その値が 100 であると真円となり、数値が大きくなるほど凹凸の度合いが増していく。
- [0036] $SF-1$ 及び $SF-2$ が上記範囲内であると、表面の凹凸の効果により有機無機複合粒子がトナー表面にアンカリングされる。そのため長期使用でトナーが攪拌され互いに衝突を繰り返しても、有機無機複合粒子がトナー粒子表面の凹部に局所的に集められるなどの現象が発生し難くなる。これにより、掃き寄せや低温定着性との両立をするためには好ましい。
- [0037] さらに、本発明の磁性トナーは、無機微粒子 a によるトナー粒子表面の被

覆率を被覆率A（％）とし、トナー粒子表面に固着された無機微粒子aによる被覆率をB（％）とした時に、該被覆率Aが45.0％以上70.0％以下であり、該被覆率Bの被覆率Aに対する比（ B/A ）が0.50以上0.85以下であることが必要である。

[0038] また、上記被覆率Aは45.0％以上65.0％以下であることが好ましく、 B/A は0.55以上0.80以下であることが好ましい。

[0039] 上述のような迅速な帯電性を有する磁性トナーにおいて、外添状態を示す被覆率A及び B/A が特定の範囲を満足することにより、耐久後半での掃き寄せを抑制することが可能となる。

[0040] この理由については定かではないが、以下のように推測している。

[0041] 現像工程において、磁性トナーは、現像ブレードと現像スリーブとの当接部で、現像ブレード及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。そのため、現像されずに現像スリーブ上や現像ブレードに磁性トナーが留まると、繰り返し摩擦を受ける。特に高速機においては磁性トナー表面の外添剤の埋め込みが促進され、磁性トナーが不均一な帯電となる。その状態で現像バイアスを変更すれば、画像濃度を出すことはできるが、現像バイアスを高めて現像を促進すると掃き寄せ現象が発生してしまう。

[0042] しかしながら、本発明の磁性トナーは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率Aが45.0％以上と高いために、接触する部材とのvan der Waals力、及び静電付着力が低く、磁性トナーが現像スリーブ上から離れやすい。そのため、現像スリーブ上を連れまわることが少なく不均一な帯電が発生しにくい。また磁性トナー同士の接触による磁性トナー表面の外添剤の埋め込みが発生しにくいため不均一な帯電が発生しにくい。被覆率Aを70.0％より大きくしようとすると、無機微粒子を多量に添加する必要があり、外添処理の方法を工夫しても、遊離した無機微粒子による画像欠陥（縦スジ）が発生しやすくなり、好ましくない。さらに高速化対応するための低温定着性を得るためには好ましくない。

[0043] ここで、被覆率A、被覆率B、及び該被覆率Bの被覆率Aに対する比〔B

／A］については後述のような方法で知ることができる。

[0044] 本発明における被覆率Aは容易に遊離しうる無機微粒子も含めた被覆率であり、被覆率Bは後述の遊離操作によっては遊離しない、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子による被覆率を示す。被覆率Bで表わされる無機微粒子は、磁性トナー粒子表面に半埋没状態で固着されており、現像スリーブ上や静電潜像担持体上で、磁性トナーがシェアを受けても、移動することがないと考えられる。

[0045] 一方、被覆率Aで表わされる無機微粒子は、上記固着された無機微粒子と、さらにその上層に存在する、比較的自由度の高い無機微粒子も含む。

[0046] 上述のような、van der Waals力、及び静電付着力が低くなる効果は、磁性トナー間、磁性トナーと各部材間に存在しうる無機微粒子が影響しており、被覆率Aを高くすることがこの効果の点で特に重要であると考えられる。

[0047] まず、平板と粒子間に生じるvan der Waals力(F)は以下の式で示される。

$$F = H \times D / (12Z^2)$$

[0048] ここで、HはHamaker定数、Dは粒子の粒径、Zは粒子と平板間の距離である。

[0049] Zに関しては、一般的に距離が遠い場合は引力が働き、距離が非常に近くなると斥力が働くと言われており、磁性トナー表面の状態とは関係ないため、定数として扱うこととする。

[0050] 上記式より、van der Waals力(F)は平板と接する粒子の粒径に比例する。これを磁性トナー表面に適応すると、磁性トナー粒子が平板に接するよりも、粒子径が小さな無機微粒子が平板に接した方がvan der Waals力(F)が小さい。すなわち、van der Waals力は、磁性トナー粒子が現像スリーブや現像ブレードに直接接するよりも、外添剤としての無機微粒子を介して接する方が小さい。

[0051] 次に、静電付着力は鏡映力と言い換えることができる。鏡映力は一般には

粒子の電荷（ q ）の2乗に比例し、距離の2乗に反比例することが知られている。

[0052] 磁性トナーが帯電する場合、電荷を有するのは無機微粒子ではなく磁性トナー粒子表面である。このため、磁性トナー粒子表面と平板（ここでは現像スリーブや現像ブレード）との距離が離れている方が鏡映力は小さくなる。

[0053] すなわち、磁性トナー表面においては、無機微粒子を介して磁性トナー粒子が平板と接していると磁性トナー粒子表面と平板間の距離がとれるため、鏡映力が低下する。

[0054] 上述のように、磁性トナー粒子表面に無機微粒子が存在し、無機微粒子を介して磁性トナーが現像スリーブや現像ブレードと接することにより、磁性トナーと現像スリーブ又は現像ブレード間に生じる *Van der Waals* 力と鏡映力が低下する。すなわち、磁性トナーと現像スリーブ又は現像ブレードとの付着力が低下する。

[0055] 次に、磁性トナー粒子が直接現像スリーブ又は現像ブレードと接するか、無機微粒子を介して接するかは、磁性トナー粒子表面をどれだけ無機微粒子が覆っているか、即ち、無機微粒子の被覆率に依存する。

[0056] 無機微粒子の被覆率が高いと磁性トナー粒子が直接現像スリーブ又は現像ブレードと接する機会は減少し、磁性トナーは現像スリーブ又は現像ブレードに貼り付き難いと考えられる。一方、無機微粒子の被覆率が低いと磁性トナーは現像スリーブ又は現像ブレードに貼り付きやすくなり、現像スリーブ上や現像ブレードの近傍に留まりやすくなる。

[0057] 無機微粒子の被覆率については、無機微粒子、磁性トナーが真球状であると仮定することにより、特開2007-293043号公報などに記載の計算式で理論被覆率を算出することが可能である。しかし、無機微粒子や磁性トナーが真球状でない場合も多く、さらに、無機微粒子がトナー粒子表面で凝集した状態で存在することもあるため、本発明においては、これらの手法で導き出された理論被覆率を採用しなかった。

[0058] そこで本発明者らは、磁性トナー表面の走査電子顕微鏡（SEM）観察を

行い、無機微粒子 a が磁性トナー粒子表面を実際に覆っている被覆率を求めた。

[0059] 一例として、体積平均粒子径 (D_v) が $8.0 \mu\text{m}$ の粉碎法による磁性トナー粒子 (磁性体の含有量は 43.5 質量%) 100 質量部に、シリカ微粒子の添加量 (シリカ添加部数) を変えて混合したものの理論被覆率と実際の被覆率を求めた (図 1、図 2 参照)。なお、シリカ微粒子としては体積平均粒子径 (D_v) が 15 nm のシリカ微粒子を用いた。

[0060] 理論被覆率を算出する際のシリカ微粒子の真比重は 2.2 g/cm^3 、磁性トナーの真比重を 1.65 g/cm^3 とし、シリカ微粒子及び磁性トナー粒子に関しては、それぞれ粒径 15 nm 、 $8.0 \mu\text{m}$ の単分散の粒子とした。

[0061] 図 1 に示すように、シリカ微粒子の添加量を増やしていくと理論被覆率は 100% を超える。一方、実際の被覆率はシリカ微粒子の添加量と共に変化するが、 100% を超えることはない。これは、シリカ微粒子が磁性トナー表面において、一部凝集体として存在しているため、あるいは、シリカ微粒子が真球でない影響が大きい。

[0062] また、本発明者らの検討によれば、シリカ微粒子の添加量が同じであっても、外添の手法によって被覆率が変化することがわかった。すなわち、シリカ微粒子の添加量から一義に被覆率を求めることは不可能である (図 2 参照)。なお、外添条件 A は図 4 に示す装置を用い、 1.0 W/g 、処理時間 5 分の条件で混合したものである。外添条件 B はヘンシェルミキサー FM10C (三井三池化工機株式会社製) を用い、 4000 rpm 、処理時間 2 分の条件で混合したものである。

[0063] このような理由から、本発明者らは磁性トナー表面の SEM 観察により得られる無機微粒子 a の被覆率を用いた。

[0064] また上述のように、無機微粒子 a による被覆率を上げることで部材への付着力を低減できると考えられる。そこで、無機微粒子 a の被覆率と部材との付着力について検証した。

[0065] 磁性トナーの被覆率と部材との付着力の関係を、シリカ微粒子による被覆

率を変えた球形ポリスチレン粒子とアルミ基板との静止摩擦係数を測定することで間接的に推測した。

[0066] 具体的には、シリカ微粒子による被覆率（SEM観察から求めた被覆率）を変えた球形ポリスチレン粒子（重量平均粒径（ D_4 ）＝ $7.5\mu\text{m}$ ）を用い、被覆率と静止摩擦係数の関係を求めた。

[0067] より具体的には、アルミ基板上に、シリカ微粒子を添加した球形ポリスチレン粒子を押圧する。押圧を変化させながら基板に左右に動かし、その際の応力から静止摩擦係数を算出した。これを被覆率の異なる球形ポリスチレン粒子毎に行ない、得られた被覆率と静止摩擦係数の関係を図3に示す。

[0068] このような手法で求める静止摩擦係数は、球形ポリスチレン粒子と基板の間に働くVan der Waals力と鏡映力の総和と相関すると考えられる。図3より、シリカ微粒子の被覆率が高いと静止摩擦係数が小さくなる傾向がある。すなわち、無機微粒子aによる被覆率が高い磁性トナーは部材との付着力も小さい事が推測される。

[0069] 次に、 B/A が0.50以上0.85以下であることは、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子aがある程度存在し、その上にさらに無機微粒子が容易に遊離しうる状態で、適当量存在していることを意味している。おそらく、この固着された無機微粒子aに対して、遊離可能な無機微粒子aが滑ることにより、ベアリングのような効果を発揮し、磁性トナー間の凝集力が大幅に低減すると考えられる。

[0070] 本発明者らの検討の結果、上述の付着力低減効果及びベアリング効果は、固着された無機微粒子a、及び、容易に遊離しうる無機微粒子aが効果を発揮する。さらに、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）において、50nm以下程度の比較的小さな無機微粒子であるときに最大限に得られることがわかった。よって、被覆率A及び被覆率Bを算出する際には、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）が50nm以下の無機微粒子aに着目した。

[0071] 本発明の磁性トナーは、被覆率A、及び、 B/A を特定の範囲とすることにより、磁性トナーと各部材間の付着力を低くし、かつ、磁性トナー間の凝

集力を大幅に低減することができる。その結果、現像ブレードと現像スリーブとの当接部において、磁性トナー粒一粒が現像ブレード及び現像スリーブとの接触機会を増加させることができるため、磁性トナーが均一な帯電を持ちやすいと考えている。

[0072] B/A が0.50未満になると、小粒径外添剤が遊離すると共に、有機無機複合粒子の脱離を誘発しやすくなるため、掃き寄せや低温定着性が悪化する。 B/A が0.85より大きくなると、ベアリング効果が得られにくくなるため付着力が増大し、適切な画像濃度を得るためには現像コントラストを上げる必要があるため、掃き寄せが生じやすくなる。

[0073] また、本発明においては、被覆率Aの変動係数が10.0%以下であることが好ましい。より好ましくは被覆率Aの変動係数が8.0%以下である。被覆率Aの変動係数が10.0%以下であるということは、磁性トナー粒子間、及び磁性トナー粒子内での被覆率Aが極めて均一であることを意味している。均一に被覆した方がトナー間凝集力が低減でき好ましい。

[0074] 上記変動係数を10.0%以下にするための手法は特に限定されないが、磁性トナー粒子表面に高度にシリカ微粒子等の金属酸化物微粒子を拡散させることができる、後述するような外添装置や手法を用いることが好ましい。

[0075] 本発明の磁性トナーは、磁性トナー粒子表面に無機微粒子aを含有する。

[0076] 無機微粒子aは、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子からなる群より選択される無機酸化物微粒子を含有する。但し、該無機酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であることが必要である。さらには、無機酸化物微粒子中の90質量%以上がシリカ微粒子であることが好ましい。これは、帯電性付与及び流動性付与の点で、シリカ微粒子が最もバランスが優れているだけでなく、トナー間の凝集力低減の点でも優れているためである。

また、無機微粒子aは、個数平均粒径(D_1)が5nm以上25nm以下である。

[0077] トナー間の凝集力低減の点でシリカ微粒子が優れている理由については定

かではないが、おそらくシリカ微粒子同士の滑り性の点で、前述したようなベアリング効果が大きく作用するためであると推測している。

[0078] 無機微粒子 a の一次粒子の個数平均粒径 (D₁) が上記範囲であることにより、被覆率 A、及び B/A を適切に制御しやすく、前述の付着力低減やベアリング効果が得られる。さらには、有機無機複合粒子の転がり易さを低減できるため長寿命化によっても低温定着性の変化を抑制できる。

[0079] 本発明に用いる無機微粒子 a 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。

[0080] 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、長鎖脂肪酸等で処理する方法が挙げられる。

[0081] 上記有機ケイ素化合物としては、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、トリメチルクロロシラン、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等が挙げられる。これらは一種或いは二種以上の混合物で用いられる。

[0082] 上記シリコンオイルとしては、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、 α -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、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。

[0083] 上記長鎖脂肪酸は炭素数が 10 乃至 22 の脂肪酸を好適に用いることが出来、直鎖脂肪酸であっても、分岐脂肪酸であっても良い。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。

[0084] この中で、炭素数が 10 乃至 22 の直鎖の飽和脂肪酸は無機微粒子 a 表面を均一に処理し易く、非常に好ましい。

[0085] 該直鎖の飽和脂肪酸としては、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、ベヘン酸等が挙げられる。

[0086] 無機微粒子 a はシリコンオイルにより処理されたものが好ましく、より

好ましくは、無機微粒子 a を有機ケイ素化合物とシリコンオイルにより処理されたものである。疎水化度が好適に制御できるからである。

[0087] 無機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、有機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等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。或いは、適当な溶剤にシリコンオイルを溶解又は分散させた後、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。

[0088] シリコンオイルの処理量は、良好な疎水性を得るために、無機微粒子 a 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。

[0089] 本発明に係る無機微粒子 a は、磁性トナーに良好な流動性を付与させる為に、窒素吸着による BET 法で測定した比表面積（BET 比表面積）が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。

[0090] 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。

[0091] ここで、無機微粒子 a の添加量は、磁性トナー粒子 100 質量部に対して、無機微粒子 a 1.5 質量部以上 3.0 質量部以下、特に、1.5 質量部以上 2.6 質量部以下、さらには 1.8 質量部以上 2.6 質量部以下が好ましい。

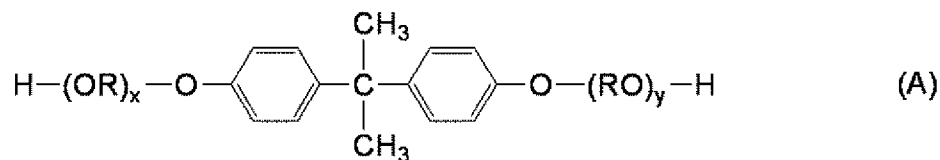
[0092] 無機微粒子 a の添加量が上記範囲であることにより、被覆率 A、及び B/A を適切に制御しやすく、さらに画像濃度、掃き寄せや現像スジ抑制の点でも好ましい。

[0093] 本発明における磁性トナーの結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、及びポリウレタン樹脂等が挙げられるが、特に

限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。なかでも帯電性と定着性の両立の観点から、ポリエステル樹脂もしくはビニル系樹脂を含有することが好ましいが、特に、主な結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用することが低温定着性に対しては好ましい。上記ポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

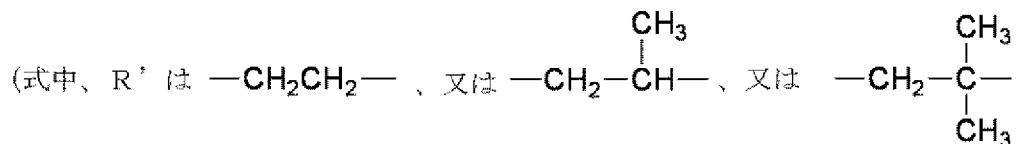
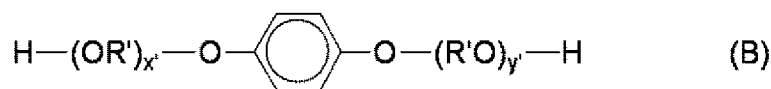
[0094] ポリエステル樹脂を構成する2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、下記(A)式で表わされるビスフェノール及びその誘導体、並びに、下記(B)式で示されるジオール類が挙げられる。

[0095] [化1]



(式中、Rはエチレン基またはプロピレン基であり、x、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。)

[0096] [化2]



であり、x'、y'は、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。)

[0097] 上記ポリエステル樹脂を構成する2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカ

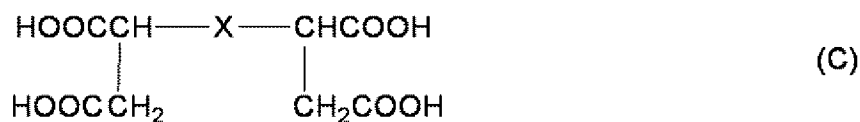
ルボン酸類、 n -ドデセニルコハク酸などのアルケニルコハク酸類、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類等が挙げられる。

[0098] また、架橋成分として働く 3 価以上のアルコール成分や 3 価以上の酸成分を単独で使用するか、もしくは併用してもよい。

[0099] 該 3 価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、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、ブタントリオール、ペンタントリオール、グリセロール、メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

[0100] また、本発明における三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、下記 (C) 式で表わされるテトラカルボン酸等が挙げられる。

[0101] [化3]



(式中 X は、炭素数 3 以上の側鎖を 1 個以上有する炭素数 5 乃至 30 のアルキレン基又はアルケニレン基を示す。)

[0102] また、本発明における誘電特性等を満足する範囲であれば、結着樹脂にスチレン系樹脂を含有させてもよい。含有させるスチレン系樹脂として具体的には、ポリスチレン、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸オクチル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、ス

チレンー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が挙げられる。これらは単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

[0103] 本発明の磁性トナーのガラス転移温度（ T_g ）は40℃以上70℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が40℃以上70℃以下であると、良好な定着性を維持しつつ保存安定性、そして耐久性を向上できる。

[0104] 本発明の磁性トナーには、定着性向上のために必要に応じてワックスを配合しても良い。ワックスとしては公知の全てのワックスを用いることが出来る。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、ポリプロピ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の天然ワックス及びその誘導体、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。また、エステルワックスとしては1官能エステルワックス、2官能エステルワックスをはじめ、4官能や6官能等の多官能エステルワックスを用いることができる。

[0105] 本発明のトナーは結晶性樹脂を含有しても良い。

[0106] 結晶性樹脂の一例として結晶性ポリエステルがある。結晶性ポリエステルは、炭素数4以上20以下の脂肪族ジオールおよび多価カルボン酸を少なくとも原料として用いることが好ましい。

[0107] さらに、前記脂肪族ジオールは直鎖型であることが好ましい。直鎖型であることで、樹脂の結晶性を上げやすい。

[0108] 本発明にて使用可能な脂肪族ジオールとしては、例えば以下を挙げることができるが、これに限定されるものではない。場合によっては混合して用いることも可能である。1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 1

1-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 20-エイコサンジオールが挙げられる。

[0109] また、二重結合を持つ脂肪族ジオールを用いることもできる。前記二重結合を持つ脂肪族ジオールとしては、例えば以下を挙げることができる。2-ブテン-1, 4-ジオール、3-ヘキセン-1, 6-ジオール、4-オクテン-1, 8-ジオールが挙げられる。

[0110] 本発明において、磁性トナーに含まれる磁性体としては、例えば、以下のものが挙げられる。マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或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、バナジウムのような金属の合金及びそれらの混合物等。

[0111] 上記磁性体は一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が $2.00\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 乃至 $0.50\ \mu\text{m}$ である。

[0112] また、上記磁性体の $795.8\ \text{kA/m}$ 印加での磁気特性として、抗磁力 (H_c) が 1.6 乃至 $12.0\ \text{kA/m}$ であることが好ましい。また、磁化の強さ (σ_s) が 50 乃至 $200\ \text{Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましく、より好ましくは 50 乃至 $100\ \text{Am}^2/\text{kg}$ であり、残留磁化 (σ_r) が 2 乃至 $20\ \text{Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましい。

[0113] 磁性トナー中に含有させる量としては結着樹脂 100 質量部に対し 30 質量部以上 120 質量部以下、特に好ましくは結着樹脂 100 質量部に対し 40 質量部以上 110 質量部以下が良い。

[0114] 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 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 $25^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 900°C まで磁性トナーを加熱し、 100 乃至 750°C 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。

- [0115] 本発明の磁性トナーにおいて、荷電制御剤を添加することが好ましい。なお、本発明の磁性トナーは、負帯電性トナーであることが好ましい。
- [0116] 負帯電用の荷電制御剤としては、有機金属錯化合物、キレート化合物が有効であり、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等が例示される。市販品の具体例として、S p i l o n B l a c k T R H、T-77、T-95（保土谷化学工業（株））、B O N T R O N（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエン化学工業（株））が挙げられる。
- [0117] これらの荷電制御剤は単独、或い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質量部当たり0.1乃至10.0質量部が好ましく、より好ましくは0.1乃至5.0質量部である。
- [0118] 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、6.0μm以上10.0μm以下であることが好ましく、より好ましくは7.0μm以上9.0μm以下である。
- [0119] また、本発明の磁性トナーは、チャージアップ抑制の観点から、平均円形度が0.935以上0.955以下であることが好ましく、より好ましくは0.938以上0.950以下である。
- [0120] 本発明の磁性トナーの平均円形度は、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。
- [0121] 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はない。
- [0122] 本発明の磁性トナーは、被覆率A及びB/A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、それ以外の製造工程においては、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。
- [0123] 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

着樹脂及び磁性体、並びに、必要に応じて、ワックス及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又はボールミルの如き混合機により十分混合する。次いで、ロール、ニーダー及びエクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめる。

[0124] 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、無機微粒子等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。

[0125] 上記混合機としては、ヘンシェルミキサー（日本コークス社製）；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（マツボ社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン株式会社製）等が挙げられる。

[0126] 上記混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝社製）；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（日本コークス社製）；MS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）等が挙げられる。

[0127] 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）；IDS型ミル、PJM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）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（アーステクニカ社製）；ターボミル（フロイントターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング）等が挙げられる。

[0128] 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40℃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50℃前後

）すると、平均円形度の値が大きくなる。

[0129] 上記分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシファイアー、スぺディッククラシファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシファイアー（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、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）等が挙げられる。

[0130] 粗粒等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）；レゾナシープ、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（榎野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

[0131] 無機微粒子 a を外添混合する混合処理装置としては、上記混合機などの公知の混合処理装置を用いることができるが、被覆率 A、 B/A 、及び被覆率 A の変動係数を容易に制御できる点で図 4 に示すような装置が好ましい。

[0132] 図 4 は、本発明に用いられる無機微粒子 a を外添混合する際に、用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図である。当該混合処理装置は、磁性トナー粒子と無機微粒子 a に対して、狭いクリアランス部において、シェアがかかる構成になっているために、磁性トナー粒子表面に無機微粒子 a を固着させやすい。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 a 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、被覆率 A、 B/A 、及び被覆率 A の変動係数を本発明において好ましい範囲に制御しやすい。

[0133] 一方、図 5 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。

[0134] 以下、上記無機微粒子 a の外添混合工程について図 4 及び図 5 を用いて説明する。

[0135] 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 とを有する。

[0136] 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アを与え、磁性トナー粒子表面に無機微粒子 a を固着させやすくするために、一定かつ微小に保つことが重要である。

[0137] 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 4 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、磁性トナー粒子に十分に衝撃力が加わるようになる。

[0138] 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、調整することが重要である。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が、磁性トナー粒子に十分なシアをかけるという点で重要である。具体的には、本体ケーシング 1 の内周部の径が 130 mm 程度の場合は、クリアランスを 2～5 mm 程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 800 mm 程度の場合は、10～30 mm 程度とすればよい。

[0139] 本発明における無機微粒子 a 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及び無機微粒子 a 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 a を外添混合処理する。

[0140] 図 5 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、磁性トナー粒子及び無機微粒子 a 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、磁性トナー粒子及び無機微粒子 a 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。

[0141] ここで、図 4 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 4 で右方向）を「送り方向」という。

[0142] すなわち、図 5 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）に磁性トナー粒子及び無機微粒子 a を送るように傾斜している。

[0143] これにより、「送り方向」への送り（1 3）と、「戻り方向」への送り（1 2）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 a の外添混合処理を行う。

[0144] 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 5 に示す例では、攪拌部材 3 a、3 b が回転体 2 に互いに 180 度の間隔で 2 枚の部材が一組をなしているが、120 度の間隔で 3 枚、あるいは 90 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。

[0145] 図 5 に示す例では、攪拌部材 3 a と 3 b は等間隔で、計 12 枚形成されている。

[0146] さらに、図 5 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。磁性トナー粒子及び無機微粒子 a を、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、図 5 における回転体 2 の長さに対して、D は 20% 以上 30% 程度の幅であることが好ましい。図 5 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、磁性トナー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。

[0147] なお、羽根の形状に関しては、図 5 に示すような形状に限られない。例えば、送り方向及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れば、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であってもよい。

[0148] 以下、図 4 及び図 5 に示す装置の模式図に従って、本発明を更に詳細に説明する。

[0149] 図 4 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 と、本体ケーシング 1 の内側及び回転体端部側面 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。

[0150] 更に、図 4 に示す装置は、磁性トナー粒子及び無機微粒子 a を導入する為に本体ケーシング 1 上部に形成された原料投入口 5、外添混合処理された磁性トナーを本体ケーシング 1 から外に排出する為に本体ケーシング 1 下部に形成された製品排出口 6 を有している。

[0151] 更に、図 4 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。

[0152] 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 a 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。

[0153] 尚、投入する順序は、先に無機微粒子 a 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予め、磁性トナー粒子と無機微粒子 a を混合した後、混合物を、図 4 に示す装置の原料投入口 5 より投入しても構わない。

[0154] 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、本発明で規定する被覆率 A、 B/A 、及び被覆率 A の変動係数を得るうえで好ましい。ここで動力とは、原料を攪拌する際、攪拌部材を駆動させる電力を原料の投入量で割った値で

ある。この値が高い程、原料にかかるシェアが高く、その結果磁性トナーへの外添剤の外添強度が高くなる。また、駆動部 8 の動力を、 0.6 W/g 以上 1.6 W/g 以下に制御することが、より好ましい。

[0155] 0.2 W/g より動力が低い場合には、被覆率 A が高くなりやすく、 B/A が低くなりすぎる傾向にある。一方、 2.0 W/g より高い場合には、 B/A が高くなりすぎる傾向にある。

[0156] 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。処理時間が 3 分より短い場合には、 B/A が低くなる傾向にあり、被覆率 A の変動係数が大きくなりやすい。一方、処理時間が 10 分を超える場合には、逆に B/A が高くなる傾向にあり、装置内が昇温しやすい。

[0157] 図 4 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 5 のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 1000 rpm 以上 3000 rpm 以下であることが好ましい。 1000 rpm 以上 3000 rpm 以下であることで本発明で規定する被覆率 A、 B/A 、及び被覆率 A の変動係数を得やすくなる。

[0158] 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 a が磁性トナー粒子表面上で高度に均一分散されることで、被覆率 A が高くなりやすく、さらに被覆率 A の変動係数を低減しやすい。

[0159] 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、或いは処理時間が 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。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、或いは処理時間 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、磁性トナー粒子表面に無機微粒子 a が固着されてしまう場合がある。

[0160] 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 1

7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等の篩機で粗粒等を分離し、磁性トナーを得る。

[0161] また有機無機複合粒子の外添混合する混合処理装置としても図4に示すような装置でも良いし、従来から用いられているヘンシェルミキサー（日本コークス社製）でも良い。また混合方法としても無機微粒子aと同時に外添するのも良いし、別々に外添する方法でも良い。

[0162] 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6に沿って具体的に説明する。図6において、100は感光ドラムであり、その周囲に帯電部材（帯電ローラー）117、トナー担持体102を有する現像器140、転写部材（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等が設けられている。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121によりレーザー光を静電潜像担持体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。

[0163] 次に、本発明に係る各物性の測定方法に関して記載する。

[0164] ＜磁性トナー中の有機無機複合微粒子の定量方法＞

磁性トナー粒子に複数の外添剤が外添されている磁性トナーにおいて、有機無機複合微粒子の含有量を測定する場合、磁性トナー粒子から外添剤を取り除き、さらに、複数種の外添剤を単離・回収する必要がある。

[0165] 具体的な方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

（1）磁性トナー5gをサンプル瓶に入れ、メタノールを200mL加える。

必要であれば、数滴の界面活性剤を添加する。界面活性剤としては、「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）を用いることができる。

（2）超音波洗浄機で5分間試料を分散させて外添剤を分離させる。

（3）吸引ろ過（10 μ mメンブランフィルター）して磁性トナー粒子と外添剤を分離する。または、ネオジム磁石をサンプル瓶の底にあてて磁性トナー粒子を固定して上澄み液だけ分離させても構わない。

（4）上記（2）、（3）を計3回行う。

[0166] 上記操作により、外添された外添剤は磁性トナー粒子から単離される。この回収された水溶液を遠心分離器にかけ、シリカ微粒子と有機無機複合微粒子とを分離、回収する。次いで、溶媒を除去し真空乾燥機で十分に乾燥させ質量を測定することで有機無機複合微粒子の含有量を得ることができる。

[0167] <磁性トナー中の無機微粒子aの定量方法>

（1）磁性トナー中のシリカ微粒子の含有量の定量（標準添加法）

磁性トナー3gを直径30mmのアルミリングに入れ、10トンの圧力でペレットを作製する。そして、波長分散型蛍光X線分析（XRF）により、珪素（Si）の強度を求める（Si強度-1）。なお、測定条件は使用するXRF装置で最適化されたものであれば良いが、一連の強度測定はすべて同一条件で行うこととする。磁性トナーに、一次粒子の個数平均粒径が12nmのシリカ微粒子を、磁性トナーに対して1.0質量%添加して、コーヒーマルにより混合する。

[0168] この際、混合するシリカ微粒子は、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。

[0169] 混合後、上記と同様にペレット化したのちに、上記同様にSiの強度を求める（Si強度-2）。同様の操作を、シリカ微粒子を、磁性トナーに対して2.0質量%、3.0質量%添加混合したサンプルにおいても、Siの強度を求める（Si強度-3、Si強度-4）。Si強度-1乃至4を用いて

、標準添加法により磁性トナー中のシリカ含有量（質量％）を計算する。但し、無機微粒子のシリカを複数添加している場合、XRFにおいてSiの強度が複数種類分検出されるため、本測定方法はシリカ1種類の場合に限る。

[0170] 磁性トナー中のチタニア含有量（質量％）及び、アルミナ含有量（質量％）については、上記のシリカ含有量の定量と同様に標準添加法により定量する。すなわち、チタニア含有量（質量％）については、一次粒子の個数平均粒径が5 nm以上50 nm以下のチタニア微粒子を添加混合し、チタン（Ti）強度を求めることにより、定量することができる。アルミナ含有量（質量％）については、一次粒子の個数平均粒径が5 nm以上50 nm以下のアルミナ微粒子を添加混合し、アルミニウム（Al）強度を求めることにより、定量することができる。

[0171] （2）磁性トナーから無機微粒子の分離

磁性トナー5 gを、精密天秤を用いて200 mLの蓋付きポリカップに秤量し、メタノールを100 mL加え、超音波分散機で5分間分散させる。ネオジム磁石により磁性トナーを引き付け、上澄み液を捨てる。メタノールによる分散と上澄みを捨てる操作を3回繰り返す。その後、10% NaOHを100 mLと、「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）を数滴加え、軽く混合する。その後、24時間静置する。その後、再びネオジム磁石を用いて分離する。なお、この際にNaOHが残留しないように繰り返し蒸留水ですすぐ。回収された粒子を真空乾燥機により十分に乾燥させ、粒子Aを得る。上記操作により、外添されたシリカ微粒子は溶解、除去される。チタニア微粒子、アルミナ微粒子は10% NaOHに対して難溶解性であるため、溶解せずに残存しうる。トナーが、シリカ微粒子を有し、かつその他の外添剤をも有する場合は、この除去された水溶液を遠心分離器にかけ、比重の違いにより各々を分取した後、溶媒を除去し真空乾燥機で十分に乾燥させ質量を測定することで無機微粒子の含有量を得ることができる。

[0172] (3) 粒子A中のSi強度測定

3 gの粒子Aを直径30 mmのアルミリングに入れ、10トンの圧力でペレットを作製し、波長分散型XRFにより、Siの強度を求める（Si強度－5）。Si強度－5と磁性トナー中のシリカ含有量の定量で使用したSi強度－1乃至4を利用して、粒子A中のシリカ含有量（質量%）を計算する。

[0173] (4) 磁性トナーから磁性体の分離

5 gの粒子Aに対して、100 mLの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。磁石により磁性体を引き付け、上澄み液を捨てる。この作業を5回繰り返し、粒子Bを得る。この操作で、磁性体以外の樹脂等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分が残存する可能性があるため、上記操作で得られた粒子Bを800℃まで加熱して残存する有機成分を燃焼させる必要がある。加熱後に得られた粒子Cは、磁性トナーに含有されていた磁性体みなすことができる。

[0174] 粒子Cの質量を測定することにより、磁性トナー中の磁性体含有量W（質量%）とすることができる。この際、磁性体の酸化増量分を補正するために、粒子Cの質量に0.9666（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ）を乗じる。

即ち、

$$\text{磁性体含有量} W (\text{質量}\%) = ((\text{トナー} 5 \text{ g から回収される粒子Aの質量}) / 5) \times (0.9666 \times (\text{粒子Cの質量}) / 5) \times 100$$

となる。

[0175] (5) 分離した磁性体中のTi強度、Al強度の測定

磁性体中に不純物もしくは添加物としてTi、Alが含まれることがある。磁性体に起因するTi及びAlについては、波長分散型XRFのFP定量法によって、その量を検出できる。検出されたTi量、Al量を、チタニア、アルミナ換算して、磁性体中のチタニア、アルミナ含有量を算出する。

[0176] 上記手法により得られた、各定量値を以下の式に代入することにより、外添シリカ微粒子量、外添チタニア微粒子量、外添アルミナ微粒子量を算出す

る。

外添シリカ微粒子量（質量％）＝磁性トナー中のシリカ含有量（質量％）－
粒子A中のシリカ含有量（質量％）

外添チタニア微粒子量（質量％）＝磁性トナー中のチタニア含有量（質量％）
－ {磁性体のチタニア含有量（質量％）×磁性体含有量W（質量％）／100}

外添アルミナ微粒子量（質量％）＝磁性トナー中のアルミナ含有量（質量％）
－ {磁性体のアルミナ含有量（質量％）×磁性体含有量W（質量％）／100}

[0177] （6）磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子aにおいて、シリカ微粒子、チタニア微粒子、及びアルミナ微粒子からなる群より選ばれる金属酸化物微粒子中のシリカ微粒子の割合の算出。

[0178] 後述する、被覆率Bの算出法において、「固着されていない無機微粒子aの除去」操作をした後のトナーを乾燥したのち、上記（1）乃至（5）の方法と同様な操作を実施することにより、金属酸化物微粒子中のシリカ微粒子の割合の算出が可能である。

[0179] ＜被覆率Aの算出＞

本発明における被覆率A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）にて撮影された磁性トナー表面画像を、画像解析ソフトImage-Pro Plus ver. 5.0（（株）日本ローパー）により解析して算出する。S-4800の画像撮影条件は以下の通りである。

[0180] （1）試料作製

試料台（アルミニウム試料台15mm×6mm）に導電性ペーストを薄く塗り、その上に磁性トナーを吹きつける。さらにエアブローして、余分な磁性トナー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36mmに調節する。

[0181] （2）S-4800観察条件設定

被覆率Aの算出は、S-4800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2次電子像と比べて無機微粒子のチャージアップが少ないため、被覆率Aを精度良く測定することができる。

[0182] S-4800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-4800の「PC-SEM」を起動し、フラッシング（電子源であるFE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乃至40 μ Aであることを確認する。試料ホルダをS-4800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。

[0183] 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 kV]、エミッション電流を[20 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[SE] に設置し、SE検出器を[上(U)] および[+BSE] を選択し、[+BSE] の右の選択ボックスで[L.A. 100] 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ブ電流を[Normal] に、焦点モードを[UHR] 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[ON] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

[0184] (3) 磁性トナーの個数平均粒径(D1) 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5000(5k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align] 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STIGMA/ALIGNMENT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、STIGMA／ALIGNMENTつまみ（X，Y）を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。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。この操作を更に2度繰り返し、ピントを合わせる。

[0185] その後、磁性トナー粒子300個について粒径を測定して個数平均粒径（D1）を求める。尚、個々の粒子の粒径は、磁性トナーの粒子を観察した際の最大径とする。

[0186] （4）焦点調整

（3）で得た、個数平均粒径（D1）の $\pm 0.1\mu\text{m}$ の粒子について、最大径の中点を測定画面の中央に合わせた状態で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10000（10k）倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ「COARSE」を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの「Align」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STIGMA／ALIGNMENT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、STIGMA／ALIGNMENTつまみ（X，Y）を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。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。その後、倍率を50000（50k）倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、STIGMA／ALIGNMENTつまみを使用して焦点調整を行い、再度オートフォーカスでピントを合わせる。この操作を再度繰り返し、ピントを合わせる。ここで、観察面の傾斜角度が大きいと被覆率の測定精度が低くなりやすいので、ピント調整の際に観察面全体のピントが同時に合うものを選ぶことで、表面の傾斜が極力無いものを選択して解析する。

[0187] （5）画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640×480ピクセルで写真撮影して保存する。この画像ファイルを用いて下記の解析を行う。磁性トナ

一粒子一つに対して写真を1枚撮影し、少なくとも磁性トナー30粒子以上について画像を得る。

[0188] (6) 画像解析

本発明では下記解析ソフトを用いて、上述した手法で得た画像を2値化処理することで被覆率Aを算出する。このとき、上記一画面を正方形で12分割してそれぞれ解析する。ただし、分割区画内に、粒径が50nm以上の無機微粒子aが入る場合はその区画では被覆率Aの算出を行わないこととする。

[0189] 画像解析ソフトImage-Pro Plus ver. 5.0の解析条件は以下の通りである。

[0190] ソフトImage-Pro Plus 5.1J

ツールバーの「測定」から「カウント／サイズ」、「オプション」の順に選択し、二値化条件を設定する。オブジェクト抽出オプションの中で8連結を選択し、平滑化を0とする。その他、予め選別、穴を埋める、包括線は選択せず、「境界線を除外」は「なし」とする。ツールバーの「測定」から「測定項目」を選択し、面積の選別レンジに $2 \sim 10^7$ と入力する。

[0191] 被覆率の計算は、正方形の領域を囲って行う。この時、領域の面積(C)は24000乃至26000ピクセルになるようにする。「処理」→2値化で自動2値化し、シリカの無い領域の面積の総和(D)を算出する。

[0192] 正方形の領域の面積C、シリカの無い領域の面積の総和Dから下記式で被覆率aが求められる。

$$\text{被覆率 } a (\%) = 100 - (D / C \times 100)$$

[0193] 上述したように、被覆率aの計算を磁性トナー30粒子以上について行う。得られた全データの平均値を本発明における被覆率Aとする。

[0194] <被覆率Aの変動係数>

本発明における被覆率Aの変動係数は下記のように求める。上述の被覆率Aの計算において使用した全被覆率データの標準偏差を $\sigma(A)$ とすると、被覆率Aの変動係数は下記式で得られる。

$$\text{変動係数 } (\%) = \{\sigma(A) / A\} \times 100$$

[0195] <被覆率Bの算出>

被覆率Bは、まず、磁性トナー表面の固着されていない無機微粒子aを除去し、その後被覆率Aの算出と同様の操作を行って、算出する。

[0196] (1) 固着されていない無機微粒子aの除去

固着されていない無機微粒子aの除去は下記のように行う。この除去条件は、トナー表面に埋没した無機微粒子以外を十分除去するために本発明者らが検討し、決定した。

[0197] 一例として、図4に示す装置を使用して、3種類の外添強度で被覆率Aを46%とした磁性トナーについて、超音波分散時間と、超音波分散後に算出した被覆率の関係を図7に示す。図7は、以下の方法により超音波分散による無機微粒子の除去を行った後、乾燥させた磁性トナーの被覆率を上記被覆率Aの算出と同様に行うことにより作成した。

[0198] 図7より、超音波分散による無機微粒子の除去とともに、被覆率が低下し、いずれの外添強度（外添時の動力）においても、20分間超音波分散することにより、被覆率がほぼ一定となることがわかる。このことから、30分間の超音波分散により、トナー表面に埋没した無機微粒子以外を十分除去できるとし、そのときに得られる被覆率を被覆率Bと定義した。

[0199] より詳細には、水16.0g、コンタミノンN（和光純薬製中性洗剤、商品No. 037-10361）4.0gをガラス製の30mLバイアルに投入し、十分混合する。作製した溶液に磁性トナー1.50gを投入して磁石を底面から近付け、磁性トナーを全て沈める。その後、磁石を動かして気泡を除くと共に溶液に磁性トナーを馴染ませる。

[0200] 超音波振動機UH-50（株式会社エスエムテーク製、先端径φ6mmのチタン合金チップ使用）の先端が、バイアルの中央部であり、かつ、バイアル底面から5mmの高さになるようにセットし、超音波分散による無機微粒子の除去を行う。30分間、超音波を掛けた後、磁性トナーを全量取り出して乾燥させる。この時、極力熱を掛けないこととし、30℃以下で真空乾燥を行う。

[0201] (2) 被覆率Bの算出

上述の乾燥後の磁性トナーを上述の被覆率Aと同様に被覆率を算出し、被覆率Bを得る。

[0202] <無機微粒子aの一次粒子の個数平均粒径の測定方法>

無機微粒子a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）にて撮影される磁性トナー表面の無機微粒子a画像から算出される。S-4800の画像撮影条件は以下の通りである。

[0203] 上述した「被覆率Aの算出」と同様に（1）乃至（3）まで操作を行い、（4）と同様に磁性トナー表面を倍率50000（50k）倍で焦点調整を行ってピントを合わせた後、ABCモードで明るさ合わせを行う。その後、倍率を100000（100k）倍とした後に（4）と同様にフォーカスつまみ、STIGMA/ALIGNMENTつまみを使用して焦点調整を行い、更に、オートフォーカスでピントを合わせる。焦点調整の操作を再度繰り返し、100000（100k）倍にてピントを合わせる。

[0204] その後、磁性トナー表面上の少なくとも300個の無機微粒子aについて粒径を測定して、個数平均粒径（D1）を求める。ここで、無機微粒子a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、一次粒子の個数平均粒径（D1）を得る。

[0205] <磁性トナーの重量平均粒径（D4）及び粒度分布の測定方法>

磁性トナーの重量平均粒径（D4）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μ m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・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及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。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャネル

ルで行う。

[0206] 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 I I」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

[0207] 尚、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。

[0208] 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 I I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。

[0209] 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、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

[0210] 具体的な測定法は以下の通りである。

（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。

（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。

（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 D

i s p e r s i o n S y s t e m T e t o r a 1 5 0」(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3.3L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2mL添加する。

(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。

(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、トナー約10mg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。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

(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る。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(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。尚、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。

[0211] <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、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

[0212] 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。更に測定試料を約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、電氣的出力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、この水槽中に前記コンタミノンNを約2mL添加する。

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 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、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

[0216] 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 $0.37 \mu\text{m} \times 0.37 \mu\text{m}$ ）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。

[0217] 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。

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

[0218] 粒子像が円形の時に円形度は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乃至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。

[0219] <磁性トナー及び樹脂の酸価の測定方法>

本発明における酸価は、以下の操作により求められる。基本操作はJISK0070に属する。

[0220] 測定装置としては、電位差滴定測定装置を用いて測定する。この滴定には、京都電子株式会社の電位差滴定測定装置AT-400（winworks station）とAPB-410電動ビュレットとを用いての自動滴定が利用できる。

[0221] 装置の校正は、トルエン120mLとエタノール30mLの混合溶媒を使用する。測定温度は25℃とする。

[0222] 試料の調製は、磁性トナー1.0g又は樹脂0.5gをトルエン120mLとエタノール30mLの混合溶媒に投入したのち、超音波分散で10分間分散する。その後、マグネチックスターラーを入れて、フタをした状態で約10時間、攪拌溶解させる。0.1mol/Lの水酸化カリウムのエタノール

ル溶液を用いて、ブランクテストを行う。この時の水酸化カリウムのエタノール溶液の使用量をB (mL) とする。上記10時間攪拌後の試料溶液について、磁性体は磁力分離し、可溶分（磁性トナー又は樹脂による試料溶液）の滴定を行う。このときの水酸化カリウム溶液の使用量をS (mL) とする。

- [0223] 下記式により酸価を計算する。なお、下記式中のfはKOHのファクターであり、Wは試料の質量である。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

- [0224] <樹脂のピーク分子量の測定方法>

樹脂のピーク分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、次の条件で測定される。

- [0225] 40℃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 (THF) を毎分1mLの流速で流す。カラムとしては、 1×10^3 乃至 2×10^6 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良い。例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができるが、特に昭和電工社製のshodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連カラムの組み合わせが好ましい。

- [0226] 一方で、樹脂をTHF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乃至0.5 μm 、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）など使用できる。）で濾過し、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乃至5mg/mLとなるように調整した樹脂のTHF溶液を50乃至200 μL 注入して測定する。なお

、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

[0227] 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、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東ソー社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

[0228] <外添剤の個数平均粒径の測定方法>

外添剤の個数平均粒径の測定は、走査型電子顕微鏡「S-4800」（商品名；日立製作所製）を用いて行う。外添剤が外添されたトナーを観察して、最大20万倍に拡大した視野において、ランダムに100個の外添剤の一次粒子の長径を測定して個数平均粒径を求める。観察倍率は、外添剤の大きさによって適宜調整する。

[0229] <容積比熱の測定方法>

本発明における容積比熱は個別にサンプルの比熱（ $\text{kJ} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$ ）と真密度（ kg / m^3 ）を求め、両値の積から算出した。

[0230] 比熱の測定には、TA Instruments社製の入力補償型示差走査熱量測定装置DSC8500を用い、StepScanモードにて測定を行った。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンを使用した。サンプルは 20°C で1分間等温放置後、 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ で 100°C まで昇温し、 80°C 時の比熱を算出した。

[0231] 真密度は、島津製作所製の乾式自動密度計アキュピック1330により測定した。

[0232] トナー母体及び有機無機複合粒子の容積比熱を測定する場合は、例えば次のようにしてトナーから母体及び有機無機複合粒子を単離した。まずトナーを「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 pH 7 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) を数滴加えたイオン交換水に超音波分散し 24 時間静置する。上澄み液を採取して乾燥することで、外添剤を単離することができる。トナーに複数の外添剤が外添されている場合は、上澄み液を遠心分離法で分離して単離が可能である。

実施例

[0233] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更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、実施例及び比較例の部数は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

[0234] <結着樹脂の製造例>

(結着樹脂の製造例)

ポリエステルモノマーのモル比を下記とする。

[0235] BPA-PO/BPA-EO/TPA/TMA/FA=50/50/70
/15/10

ここで、

BPA-PO:ビスフェノールAプロピレンオキサイド2.2モル付加物

BPA-EO:ビスフェノールAエチレンオキサイド2.2モル付加物

TPA:テレフタル酸

TMA:無水トリメリット酸

FA:フマル酸

を示す。

[0236] 上記に示す原料モノマーのうち、TMA以外の原料モノマーと、触媒としてテトラブチルチタネート0.1質量%を脱水管、攪拌羽根、窒素導入管等を備えたフラスコに入れる。フラスコ内のモノマーを、210℃で11時間縮合重合させたのち、TMAを添加し、200℃で所望の酸価に達するまで反応させて、ポリエステル樹脂1 (ガラス転移点T_gが63℃、酸価が17mg KOH/g、ピーク分子量が6200) を得た。

[0237] <結晶性樹脂の製造例>

- ・ 1, 6-ヘキサンジオール 100.0 mol 部
- ・ フマル酸 100.0 mol 部

上記原料及びモノマー総量に対して、0.2質量%のジブチル錫オキシド1.0質量%を窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れ、180℃で4時間反応させた後、10℃/1時間で210℃まで昇温、210℃で8時間保持した後8.3kPaにて1時間反応させることにより、結晶性樹脂を得た。この樹脂の融点は71℃であった。

[0238] <磁性トナー粒子の製造例1>

- ・ 結着樹脂1 : 100.0 部
- ・ ワックス : 5.0 部
- (低分子量ポリエチレン、融点：94℃、数平均分子量Mn：800)
- ・ 磁性体 95.0 部
- (組成： Fe_3O_4 、形状：球状、一次粒子の個数平均粒子径：0.21 μm 、795.8 kA/mにおける磁気特性；Hc：5.5 kA/m、 σ_s ：84.0 Am^2/kg 、 σ_r ：6.4 Am^2/kg)
- ・ 荷電制御剤 T-77（保土谷化学工業（株）） : 1.0 部

上記原材料をヘンシェルミキサーFM10C（三井三池化工機（株））で予備混合した後、回転数200rpmに設定した二軸混練押し出し機（PCM-30：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155℃となるように設定温度を調節し、混練した。

[0239] 得られた溶融混練物を冷却し、冷却された溶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-250（ターボ工業社製）を用いて、フィード量を20kg/hrとし、排気温度が38℃になるようエアー温度を調整して微粉碎した。得られた微粉碎物に対してコアンダ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 μm の磁性トナー粒子1を得た。

[0240] <磁性トナー粒子の製造例2>

・結着樹脂 1 : 100.0部

・ワックス : 3.0部

(低分子量ポリエチレン、融点 : 94℃、数平均分子量 M_n : 800)

・上記結晶性樹脂 10.0部

・磁性体 95.0部

(組成 : Fe_3O_4 、形状 : 球状、一次粒子の個数平均粒子径 : 0.21 μm 、795.8 kA/mにおける磁気特性 ; H_c : 5.5 kA/m、 σ_s : 84.0 Am²/kg、 σ_r : 6.4 Am²/kg)

・荷電制御剤 (T-77、保土谷化学工業 (株)) : 1.0部

上記原材料をヘンシェルミキサー FM10C (三井三池化工機 (株)) で予備混合した後、回転数 200 rpm に設定した二軸混練押し出し機 (PCM-30 : 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 155℃ となるように設定温度を調節し、混練した。

[0241] 得られた溶融混練物を冷却し、冷却された溶融混練物をカッターミルで粗粉碎した後、得られた粗粉碎物を、ターボミル T-250 (ターボ工業社製) を用いて、フィード量を 20 kg/hr とし、排気温度が 38℃ になるようエア温度を調整して微粉碎し、コアンダ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 (D_4) が 8.1 μm の磁性トナー粒子 2 を得た。

[0242] <有機無機複合粒子 1 乃至 5>

有機無機複合粒子は、WO 2013/063291 の実施例の記載に従って製造することができる。

[0243] 後述の実施例において用いる有機無機複合粒子としては、表 1 に示すシリカを用いて、WO 2013/063291 の実施例 1 に従って製造したものを用意した。有機無機複合粒子 1 乃至 5 の物性を表 1 に示す。尚、有機無機複合粒子 1 乃至 5 は、該有機無機複合粒子は、樹脂粒子に無機微粒子が埋め込まれた構造を有するものであった。

[0244]

[表1]

表 1

有機無機複合粒子の物性					
	種類	コロイダルシリカの 粒径 [nm]	無機微粒子 含有量 [質量%]	有機無機複合粒子の 個数平均粒径 [nm]	容積比熱 (kJ/m ³ ・℃)
有機無機複合粒子1	コロイダルシリカ	25	50%	113	3282
有機無機複合粒子2	コロイダルシリカ	25	48%	143	3380
有機無機複合粒子3	コロイダルシリカ	15	84%	82	3588
有機無機複合粒子4	コロイダルシリカ	25	87%	106	4151
有機無機複合粒子5	コロイダルシリカ	15	40%	99	2867

[0245] <その他の添加剤>

後述のトナー製造例中で、上記有機無機複合粒子以外に使用する添加剤として、有機粒子は日本触媒社製のエポスターシリーズを、無機粒子は日本触媒社製のシーホスターシリーズを使用した。

[0246] <シリカ微粒子の製造例1>

シリカ微粒子1は、BET比表面積：130m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D1)：12nmのシリカ100部をヘキサメチルジシラザン10部で処理し、次いでジメチルシリコンオイル10部で処理を行ったものである。

[0247] <シリカ微粒子の製造例2>

シリカ微粒子2は、BET比表面積：200m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D1)：8nmのシリカ100部をヘキサメチルジシラザン10部で処理し、次いでジメチルシリコンオイル10部で処理を行ったものである。

[0248] <シリカ微粒子の製造例3>

シリカ微粒子3は、BET比表面積：90m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D1)：26nmのシリカ100部をヘキサメチルジシラザン10部で処理し、次いでジメチルシリコンオイル10部で処理を行ったものである。

[0249] <シリカ微粒子の製造例4>

シリカ微粒子4は、BET比表面積：50m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D1)：43nmのシリカ100部をヘキサメチルジシラザン10部で処

理し、次いでジメチルシリコンオイル10部で処理を行ったものである。

[0250] <アルミナ微粒子の製造例>

アルミナ微粒子は、BET比表面積： $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）： 15 nm のアルミナ微粒子100部をイソブチルトリメトキシシラン10部で処理したものを用いた。

[0251] <チタニア微粒子の製造例>

チタニア微粒子は、BET比表面積： $115\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）： 15 nm のチタニア微粒子100部をイソブチルトリメトキシシラン10部で処理したものを用いた。

[0252] <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、図4に示す装置を用いて、外添混合処理を行った。

[0253] 本実施例においては、図4に示す装置で、本体ケーシング1の内周部の径が 130 mm であり、処理空間9の容積が $2.0 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ の装置を用い、駆動部8の定格動力を 5.5 kW とし、攪拌部材3の形状を図5のものとした。そして、図5における攪拌部材3aと攪拌部材3bの重なり幅 d を攪拌部材3の最大幅 D に対して $0.25D$ とし、攪拌部材3と本体ケーシング1内周とのクリアランスを 3.0 mm とした。

[0254] 上記した装置構成で、磁性トナー粒子1の100部（ 500 g ）と、外添剤は表2に記載の添加量とを、図4に示す装置に投入した。

[0255] 投入後、磁性トナー粒子と外添剤と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 150 rpm ）とし、処理時間を1分間とした。

[0256] 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 1.0 W/g （駆動部8の回転数 1800 rpm ）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。外添混合処理条件を表2に示す。

[0257] 外添混合処理後、直径 500 mm 、目開き $75\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを設置し

た円形振動篩機で粗粒等を除去し、磁性トナー 1 を得た。磁性トナー 1 を走査型電子顕微鏡で拡大観察し、磁性トナー表面のシリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径を測定したところ、14 nmであった。磁性トナー 1 の外添条件を表 2 にそれぞれ示す。

[0258] <磁性トナーの製造例 2 乃至 27>

表 2 に示す以外は磁性トナー 1 と同様に磁性トナー 2 乃至 27 を作製した。

[0259]

[表2]

トナー粒子		外添剤処方										外添装置	外添条件
		種類	大粒径外添剤 種	大粒径外添剤 添加量(部)	大粒径外添剤 含有量(部)	無機微粒子 aの種類	無機微粒子 aの添加量(部)	無機微粒子a の含有量(部)	無機微粒子aの 種類	無機微粒子a の添加量(部)	無機微粒子a の含有量(部)		
磁性トナー1	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2	1.74	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー2	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	1.0	1.0	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー3	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	0.7	0.7	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー4	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.5	2.4	シリカ微粒子1	2.3	1.932	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー5	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.8	2.7	シリカ微粒子1	2.6	2.184	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー6	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子2	2	1.68	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー7	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子3	2	1.68	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー8	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.5	1.26	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー9	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.3	1.092	-	7μmミナ微粒子	0.2	0.2	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー10	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.3	1.092	-	7μmミナ微粒子+ チタニア微粒子	0.1+0.1	0.1+0.1	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー11	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー12	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.2	1.848	-	7μmミナ微粒子	0.3	0.3	図4に記載の 装置	ブレ混 1W/g*5min
磁性トナー13	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子2	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.5	1.26	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 1.5W/g*5min
磁性トナー14	磁性トナー-粒子1	有機無機複合 粒子3	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.5	1.26	-	-	-	-	図4に記載の 装置	ブレ混 0.5W/g*5min

表2 トナーの製造例

[0260] [表3]

表2 トナーの製造例 (続き)

トナー粒子の種類		外添剤処方										外添装置	外添条件
磁性トナー	磁性トナー	大粒径外添剤の種類	大粒径外添剤添加量(部)	大粒径外添剤含有量(部)	無機微粒子aの種類	無機微粒子aの添加量(部)	無機微粒子aの含有量(部)	無機微粒子aの種類	無機微粒子aの添加量(部)	無機微粒子aの含有量(部)	外添装置	外添条件	
磁性トナー15	磁性トナー15	有機無機複合粒子2	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1.5W/g*5min	
磁性トナー16	磁性トナー16	有機無機複合粒子3	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 0.5W/g*5min	
磁性トナー17	磁性トナー17	有機無機複合粒子4	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1.5W/g*5min	
磁性トナー18	磁性トナー18	有機無機複合粒子5	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1.5W/g*5min	
磁性トナー19	磁性トナー19	有機無機複合粒子5	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混なし 1.5W/g*5min	
磁性トナー20	磁性トナー20	有機無機複合粒子5	2.0	1.9	シリカ微粒子1	2.5	2.1	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1.5W/g*5min	
磁性トナー21	磁性トナー21	有機無機複合粒子1	0.2	0.2	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	
磁性トナー22	磁性トナー22	有機無機複合粒子1	3.5	3.4	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	
磁性トナー23	磁性トナー23	有機無機複合粒子1	2.0	1.9	シリカ微粒子1	1.2	1.008	7μmミナ微粒子	0.3	0.3	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	
磁性トナー24	磁性トナー24	有機無機複合粒子1	2	1.92	シリカ微粒子4	2	1.68	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	
磁性トナー25	磁性トナー25	有機無機複合粒子1	2	1.92	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	ベンジエルクサー 4000rpm x 3min	4000rpm x 3min	
磁性トナー26	磁性トナー26	コロイダルシリカ	2	-	シリカ微粒子1	2	-	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	
磁性トナー27	磁性トナー27	エポスター粒子(樹脂粒子)	2	1.92	シリカ微粒子1	2	1.68	-	-	-	図4に記載の装置	ブレ混 1W/g*5min	

[0261] <実施例 1>

磁性トナー 1 を以下の様に評価した。

[0262] [実施例用トナーの掃き寄せの評価]

HP LaserJet Enterprise 600 M603dn で評価を行った。本体には、現像コントラストを変えて画像出力ができる様に外部電源を接続できる様に改造を行った。磁性トナー 1 を所定のプロセスカートリッジに 1000g 充填した。通常環境（23℃，50%RH）で行った。耐久試験は印字率 1% となる横線パターンを 2 枚 / 1 ジョブとして、ジョブとジョブの間にマシンがいったん停止してから次のジョブが始まるように設定したモードで、計 50000 枚の画出し試験を実施した。

[0263] 画像のチェック方法としては、ベタ画像濃度が 1.3 となるように現像コントラストを 150V から 500V まで設定値を変更した。チェック画像としては、横帯のベタ画像の次にベタ白画像が続く画像を出力して、掃き寄せの評価を行った。画像チェックのタイミングは初期と 50000 枚時に行った。

[0264] 画像濃度は、反射濃度計であるマクベス濃度計（マクベス社製）で SPI フィルターを使用して、ベタ黒画像の反射濃度を測定することにより測定した。掃き寄せの評価はベタ画像の後端部分の濃度が高くなっている部分の幅を測定した。

A : 0.2mm 未満

B : 0.2 以上 0.7mm 未満

C : 0.7 以上 1.2mm 未満

D : 1.2mm 以上

[0265] [低温定着性の評価]

HP LaserJet Enterprise 600 M603dn の定着装置の定着温度を任意に設定できるように改造した。

[0266] この装置を用いて、定着器の温度 200℃ 以上 245℃ 以下の範囲で 5℃ おきに温調して、ボンド紙（坪量 75g/m²）に画像濃度が 0.6 乃至 0.

65となるようにハーフトーン画像を出力する。得られた画像を4.9kPaの荷重をかけたシルボン紙で5往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率を測定した。定着温度と濃度低下率の関係から、濃度低下率が10%となる温度を算出し、低温定着性の評価とした。この温度が低い方が低温定着性に優れることを示す。検討環境は通常環境（23℃，50%RH）で行った。

[0267] 磁性トナー1の上記評価を行った。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0268] <実施例2乃至5>

有機無機複合粒子及び無機微粒子aの添加量を変更する以外は実施例1と同様にして、磁性トナー2乃至5を得て、同様に評価を行った。トナーの製造例は表2に示す。その結果、評価した全ての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0269] <実施例6乃至12>

無機微粒子aの種類や添加量を変更する以外は実施例1と同様にして、磁性トナー6乃至12を得て、同様に評価を行った。トナーの製造例は表2に示す。その結果、評価した全ての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0270] <実施例13乃至19>

使用する大粒径外添剤の種類、無機微粒子aの添加量、外添条件を変更する以外は実施例1と同様にして、磁性トナー13乃至19を得て、同様に評価を行った。トナーの製造例は表2に示す。その結果、評価した全ての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0271] <実施例20>

磁性粒子を変更する以外は実施例18と同様にして、磁性トナー20を得て、同様に評価を行った。トナーの製造例は表2に示す。その結果、評価した全ての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。トナーの物

性及び評価結果を表3に示す。

[0272] <比較例1及び2>

実施例1において、有機無機複合粒子の添加量を変更する以外は実施例1と同様にして、磁性トナー21と22を得て、同様に評価を行った。有機無機複合粒子の添加量が少ないと掃き寄せに劣る結果となった。また有機無機複合粒子の添加量が多いと定着性に劣る結果となった。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0273] <比較例3及び4>

実施例1において、無機微粒子aの種類及び添加量を変更する以外は実施例1と同様にして、磁性トナー23と24を得て、同様に評価を行った。シリカ微粒子の比率が小さいと掃き寄せが実用上問題となるレベルであった。無機微粒子aの粒径が大きいと掃き寄せにおとる結果となった。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0274] <比較例5>

実施例1において、外添装置としてヘンシェルミキサー（日本コークス社製）を用いて外添条件としては4000rpmで3分間外添すること以外は実施例1と同様にして、磁性トナー25を得て、同様に評価を行った。掃き寄せに劣る結果となった。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0275] <比較例6及び7>

実施例1において、有機無機複合粒子からコロイダルシリカ及び樹脂粒子に変更すること以外は実施例1と同様にして、磁性トナー26と27を得て、同様に評価を行った。掃き寄せに劣る結果となった。トナーの物性及び評価結果を表3に示す。

[0276]

[表4]

表3 トナーの物性及び評価結果														
		大粒径外添剤	無機微粒子a			トナーの物性					評価結果			
			トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	種類	トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	種類	トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	被覆率A	被覆率Aの変動係数	被覆率B	B/A	無機酸化微粒子中のシリカ微粒子の比率(%)	掃き寄せ	低温定着性
実施例1	磁性トナー1		113	シリカ微粒子1	12	-	-	58.2	6.7	42.9	0.74	100	A	220
実施例2	磁性トナー2		112	シリカ微粒子1	11	-	-	56.4	6.4	41.8	0.74	100	A	219
実施例3	磁性トナー3		113	シリカ微粒子1	12	-	-	55.3	6.6	41.2	0.75	100	B	217
実施例4	磁性トナー4		114	シリカ微粒子1	10	-	-	56.8	6.1	40.1	0.71	100	A	230
実施例5	磁性トナー5		110	シリカ微粒子1	11	-	-	57.9	5.9	42.3	0.73	100	A	235
実施例6	磁性トナー6		111	シリカ微粒子2	8	-	-	58.1	6.2	42.8	0.74	100	A	222
実施例7	磁性トナー7		112	シリカ微粒子3	26	-	-	58.2	8.0	43.1	0.74	100	B	223
実施例8	磁性トナー8		113	シリカ微粒子1	11	-	-	47.1	7.0	33.2	0.70	100	A	221
実施例9	磁性トナー9		114	シリカ微粒子1	11	アルミナ微粒子	15	46.8	6.9	33.4	0.71	85	B	220
実施例10	磁性トナー10		113	シリカ微粒子1	13	アルミナ微粒子+シリカ微粒子	16/16	45.1	6.5	31.2	0.69	85	C	220
実施例11	磁性トナー11		112	シリカ微粒子1	12	-	-	68.4	5.7	50.0	0.73	100	A	231
実施例12	磁性トナー12		113	シリカ微粒子1	11	アルミナ微粒子	14	67.0	5.8	51.0	0.76	86	B	232
実施例13	磁性トナー13		143	シリカ微粒子1	13	-	-	46.8	6.9	39.1	0.84	100	B	220
実施例14	磁性トナー14		62	シリカ微粒子1	12	-	-	46.9	7.2	25.1	0.54	100	A	230
実施例15	磁性トナー15		144	シリカ微粒子1	12	-	-	67.6	6.0	56.3	0.83	100	B	229
実施例16	磁性トナー16		61	シリカ微粒子1	13	-	-	68.2	6.2	35.6	0.52	100	B	233
実施例17	磁性トナー17		106	シリカ微粒子1	11	-	-	67.5	5.9	56.0	0.83	100	B	227

表3 トナーの物性及び評価結果

[0277] [表5]

表3 トナーの物性及び評価結果 (続き)

表 1-1-1 無機微粒子aの物理的・化学的性質 (例)													
	大粒径外添剤	無機微粒子a				トナーの物性					評価結果		
		トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	種類	トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	種類	トナーの表面観察により求められる個数平均粒径 [nm]	被覆率A	被覆率Aの変動係数	被覆率B	B/A	無機酸化物微粒子中のシリカ微粒子の比率 (%)	掃き寄せ	低温定着性
実施例18	磁性トナー18	99	シリカ微粒子1	13	-	67.8	5.8	56.2	0.83	100	C	234	
実施例19	磁性トナー19	100	シリカ微粒子1	15	-	67.8	9.9	56.2	0.83	100	C	230	
実施例20	磁性トナー20	98	シリカ微粒子1	11	-	67.8	6.1	56.2	0.83	100	B	220	
比較例1	磁性トナー21	112	シリカ微粒子1	12	-	58.4	6.4	43.3	0.74	100	D	222	
比較例2	磁性トナー22	113	シリカ微粒子1	13	-	58.3	6.5	43.2	0.74	100	A	240	
比較例3	磁性トナー23	114	シリカ微粒子1	11	7μmシリカ微粒子	46.8	7.2	33.1	0.71	75	D	221	
比較例4	磁性トナー24	113	シリカ微粒子4	43	-	40.8	10.3	19.3	0.47	100	D	232	
比較例5	磁性トナー25	111	シリカ微粒子1	16	-	44.0	13.1	18.1	0.41	100	D	230	
比較例6	磁性トナー26	120	シリカ微粒子1	13	-	57.8	6.5	43.5	0.75	-	D	238	
比較例7	磁性トナー27	115	シリカ微粒子1	12	-	57.4	6.2	43.1	0.7509	100	D	240	

[0278] この出願は2013年7月31日に出願された日本国特許出願第2013-158913からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

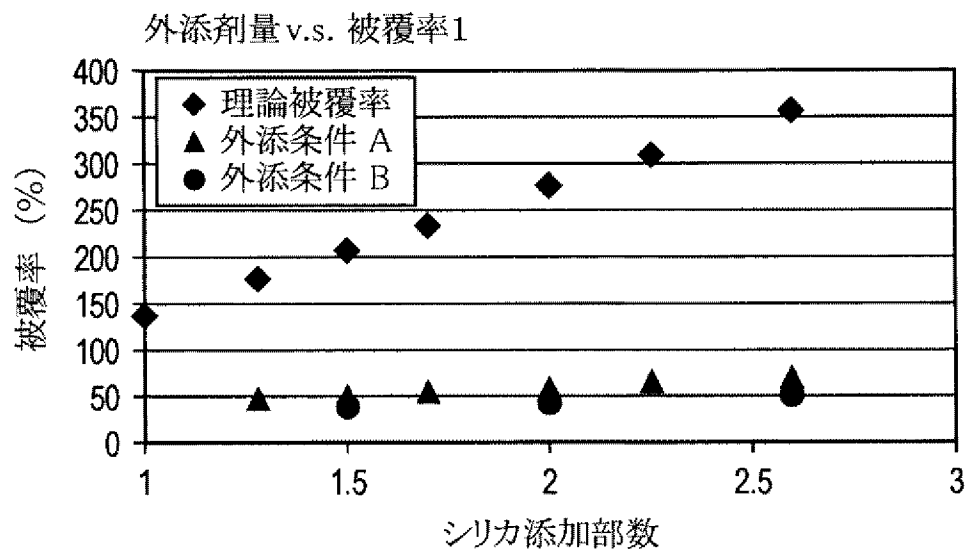
符号の説明

[0279] 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：感光ドラム、102：トナー担持体、103：現像ブレード、114：転写部材（転写帯電ローラー）、116：クリーナー容器、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：ピックアップローラー、125：搬送ベルト、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材

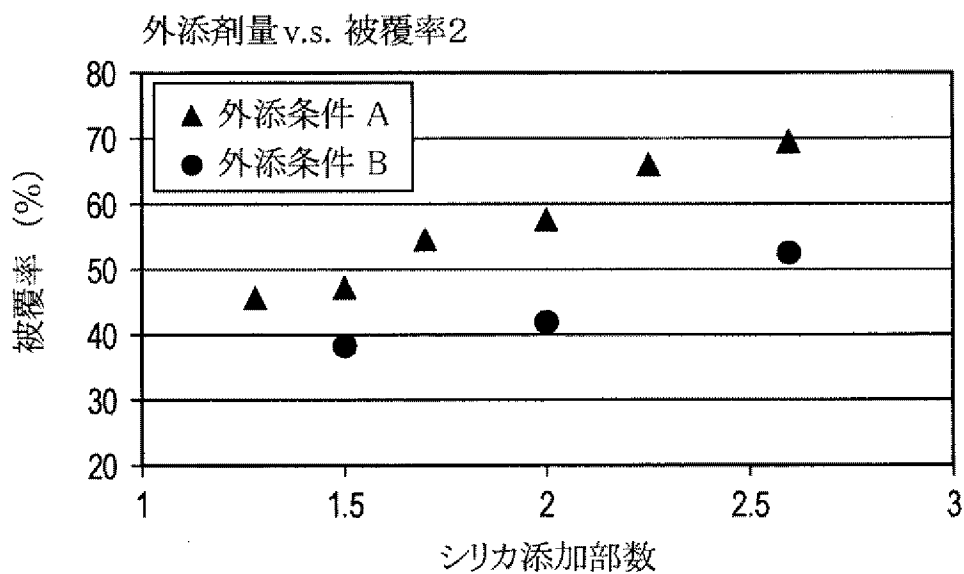
請求の範囲

- [請求項1] 結着樹脂、磁性体を含有するトナー粒子と、該トナー粒子表面に、無機微粒子 a 及び有機無機複合粒子を有する磁性トナーであって、該有機無機複合粒子は、
- i) 樹脂粒子に無機微粒子 b が埋め込まれた構造を有し、
 - ii) 該トナー質量を基準として、0.5質量%以上3.0質量%以下含有されており、
- 該無機微粒子 a は、
- i) シリカ微粒子、酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子からなる群より選択される無機酸化物微粒子を含有し、但し、該無機酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であり、
 - ii) 個数平均粒径 (D_{10}) が5 nm以上25 nm以下であり、
- 無機微粒子 a によるトナー粒子表面の被覆率を被覆率 A (%) とし、トナー粒子表面に固着された無機微粒子 a による被覆率を B (%) としたとき、該被覆率 A が45.0%以上70.0%以下であり、該被覆率 B の被覆率 A に対する比 (B/A) が0.50以上0.85以下である、
- ことを特徴とする磁性トナー。
- [請求項2] 該被覆率 A の変動係数が10.0%以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。
- [請求項3] 該有機無機複合粒子は、80℃における容積比熱が2900 kJ / ($m^3 \cdot ^\circ C$) 以上4200 kJ / ($m^3 \cdot ^\circ C$) 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の磁性トナー。
- [請求項4] 該有機無機複合粒子は、表面に該無機微粒子 b 由来の凸部を複数有し、個数平均粒径が50 nm以上200 nm以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の磁性トナー。

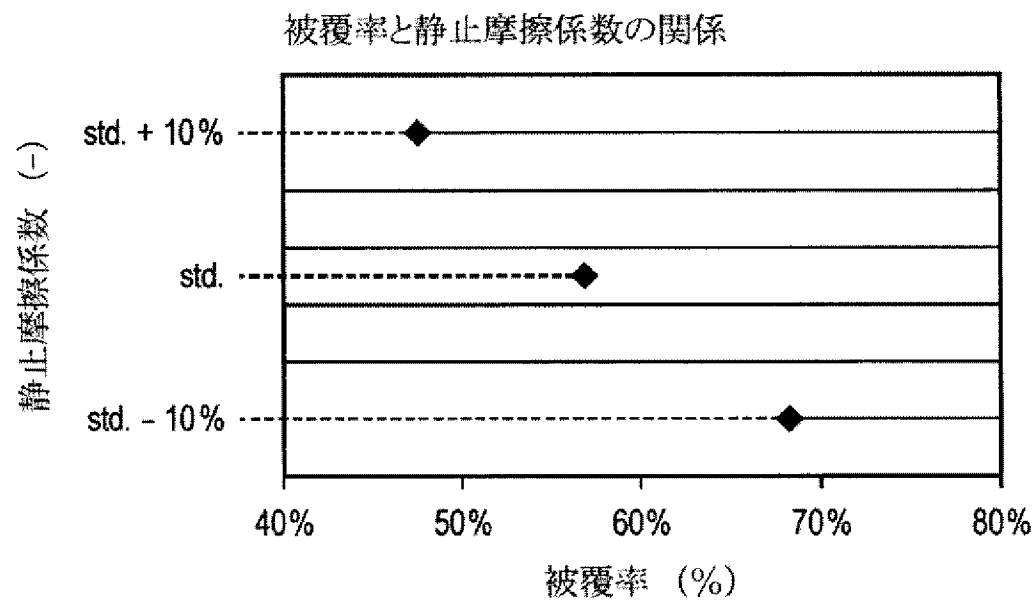
[図1]



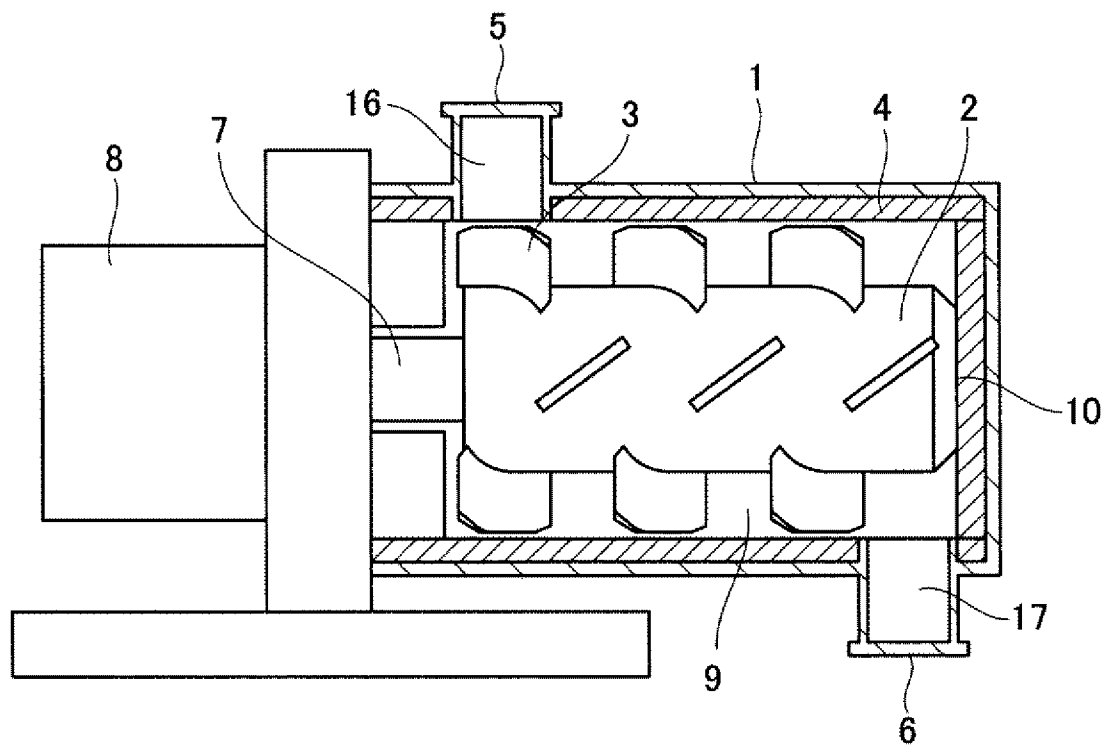
[図2]



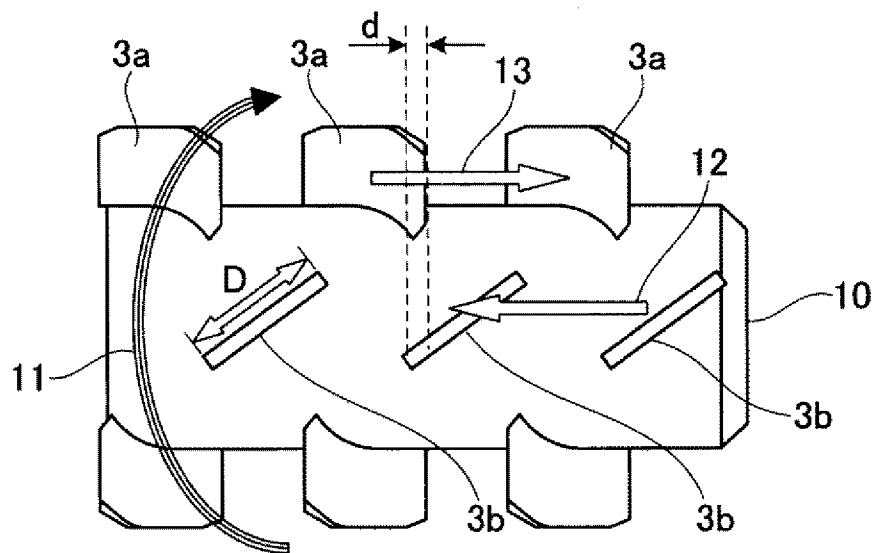
[図3]



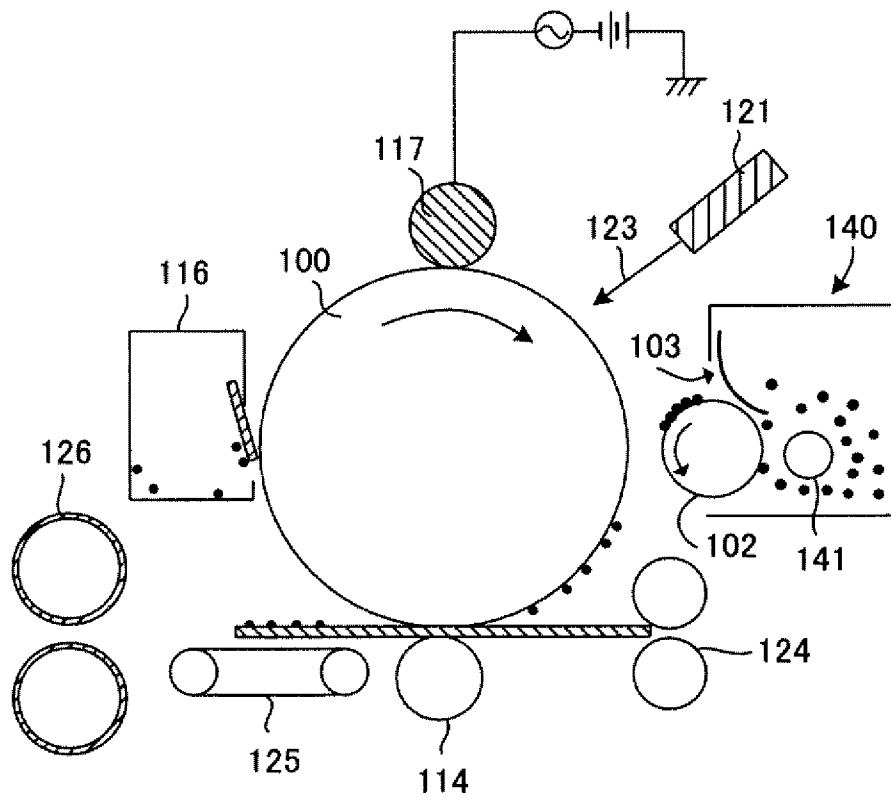
[図4]



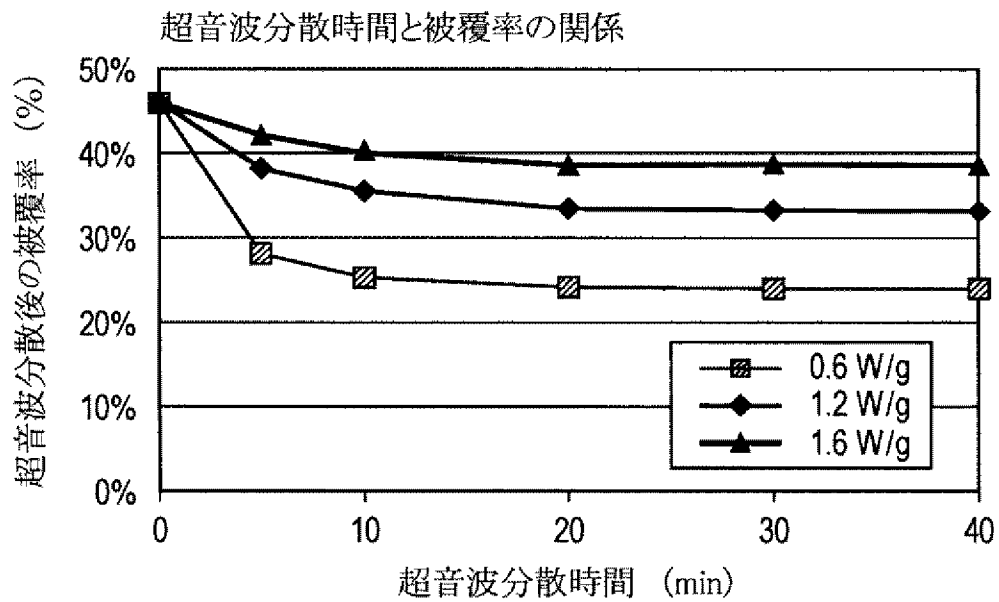
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/083(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/083, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-134447 A (Canon Inc.), 08 July 2013 (08.07.2013), claim 1; paragraphs [0010], [0011], [0013], [0022] to [0024]; fig. 3 to 9 & WO 2013/100187 A1 & TW 201327068 A	1-4
Y	JP 2013-92748 A (Cabot Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraph [0004]; examples & WO 2013/063291 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 October, 2014 (03.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003951

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-81771 A (Konica Corp.), 16 March 1992 (16.03.1992), claims; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 4; page 4, lower right column, line 2 to page 5, upper left column, line 3; page 6, upper left column, lines 5 to 15; page 6, upper right column, lines 4 to 6 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/083(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/083, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-134447 A（キヤノン株式会社）2013.07.08, 請求項1、 【0010】、【0011】、【0013】、【0022】－【0024】、【図3】－【図9】 & WO 2013/100187 A1 & TW 201327068 A	1－4
Y	JP 2013-92748 A（キャボット コーポレーション）2013.05.16, 【0004】、実施例 & WO 2013/063291 A1	1－4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福田 由紀

2 H

9 1 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 04-81771 A (コニカ株式会社) 1992.03.16, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第18行～第3頁左上欄第4行、第4頁右下欄第2行～第5頁左上欄第3行、第6頁左上欄第5～15行、第6頁右上欄第4～6行 (ファミリーなし)	1 - 4