

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4136899号
(P4136899)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.	F 1				
G03G 9/083 (2006.01)	G03G	9/08	101		
G03G 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	374		
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	375		
G03G 15/08 (2006.01)	G03G	9/08	331		
	G03G	9/08	301		

請求項の数 9 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-372543 (P2003-372543)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成15年10月31日(2003.10.31)	(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(65) 公開番号	特開2005-134751 (P2005-134751A)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(43) 公開日	平成17年5月26日(2005.5.26)	(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
審査請求日	平成18年9月20日(2006.9.20)	(72) 発明者	佐野 智久 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	道上 正 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、磁性体からなる磁性トナー母体と、無機微粉体から構成される磁性トナーであって、

(i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有し、

(ii) 該トナーの重量平均粒径が5.0~9.0 μmであり、

(iii) 該トナーの真比重が1.3~1.7 g/cm³であり、

(iv) 該トナーの磁場796 kA/mにおける飽和磁化が20 Am²/kg~35 Am²/kgであり、

(v) 該トナーの40、100 kHzにおける誘電率が15~45 pF/mであり、

(vi) 該無機微粉体が、平均粒径100 nm以下の金属酸化物を少なくとも2種以上含有し、

(vii) 少なくとも一方の該金属酸化物である金属酸化物(I)の誘電率が該トナーの誘電率よりも5 pF/m以上大きく、

(viii) 少なくとも他方の該金属酸化物である該金属酸化物(II)の誘電率が該トナーの誘電率よりも5 pF/m以上小さいことを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】

前記金属酸化物(II)のBET比表面積が、前記金属酸化物(I)のBET比表面積の1.3~10倍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】

前記金属酸化物(Ⅰ)の添加量が、前記金属酸化物(ⅠⅠ)の添加量の0.1~10倍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】

前記金属酸化物(Ⅰ)が酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項5】

前記金属酸化物(ⅠⅠ)がシリカ微粒子であることを特徴とする請求項1~4の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項6】

前記磁性体のSEMフェレ径が0.08~0.3 μm で、且つ、796kA/mにおける飽和磁化が80Am²/kg以上、残留磁化が10Am²/kg以上であることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の磁性トナー。

10

【請求項7】

前記金属酸化物(Ⅰ)が誘電率40pF/m以上の酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1~6の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項8】

前記金属酸化物(Ⅰ)が誘電率100pF/m以上の酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1~7の何れか一項に記載の磁性トナー。

【請求項9】

静電荷像を保持する潜像保持体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部において直流バイアスと交流バイアスをトナー担持体と潜像保持体との間に印加することにより交流バイアス電界を形成し、現像側電圧成分と逆現像側電圧成分とを有する交流バイアス電界において現像側電圧成分を逆現像側電圧成分と同じかまたはより大きく設定している構成からなる現像方法に用いる請求項1~8の何れか一項に記載の磁性トナー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法又はトナージェット記録法を利用した記録方法などを利用する、静電荷潜像を顕像化するために用いられる磁性トナーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、感光体上に電氣的潜像を形成する方法が知られている。次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とするのであるが、静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法として、一成分現像剤、特に磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法に優れたものが多い。その現像方式としては、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる、いわゆるジャンピング現像法が優れた方法として知られている。ジャンピング現像法は、磁性トナーをトナー担持体上に薄く塗布することにより磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能とし、しかも磁性トナーを磁力によって支持しつつ静電潜像に接することなく現像が行われるため、高精細な画像を安定して得ることが可能となる。

40

【0003】

近年では、電子写真プリンター等の画像形成装置が広く普及するのに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。例えば一般の書類や書物のような画像では、微細な文字に至るまで、つぶれたりとぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。最近、デジタル画像信号を使用している電子写真プリンター等の画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成

50

されており、ベタ部、ハーフトーン部はドット密度をかえることによって表現されている。このため、潜像に対してトナーが忠実にドットを再現することは更なる画質向上に不可欠な要素である。また、このドット再現性を高めるためにはトナーの微粒子化（一般に $9.0\ \mu\text{m}$ 以下）に加え、非画像部へのトナー付着即ちカブリの抑制が必要であり、更なる改良が望まれている。

【0004】

飽和磁化の低い磁性体を用いて低磁化トナーとすることで高画質を達成する試みが為されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、ドット再現性に関しては十分な性能が得られていない。また、シリカとルチルアナターゼ型酸化チタンとを外添剤として併用することでカブリトナー及び逆転写トナーを減少させる方法も知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、やはりドット再現性に関しては充分とは言えない。他にルチル型酸化チタンとシリカの併用により転写チリを改善する方法も知られている（例えば、特許文献3参照）。しかし、ドット再現性に関しては、充分とはいえない。

10

【0005】

【特許文献1】特開平7-333889号公報

【特許文献2】特開2003-91103号公報

【特許文献3】特開2001-5213号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述のような問題点を解決した磁性トナーを提供することを課題とする。具体的には、ドット再現性に優れ、カブリの少ない高画質の画像を提供できる磁性トナーを提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、微粒径トナーの磁気特性及び誘電特性を制御するとともに、外添剤として使用する金属酸化物の粒径および誘電特性を制御することで、トナー担持体上での均一な穂の形成、及び現像時のトナーの磁氣的、静電的凝集を抑制できることを見出したことによりなされたものである。本発明者らの検討によって、トナーの真比重を $1.3 \sim 1.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、磁場 $796\ \text{kA}/\text{m}$ におけるトナーの飽和磁化が $20\ \text{Am}^2/\text{kg} \sim 35\ \text{Am}^2/\text{kg}$ であり、且つトナーの誘電率を $15 \sim 45\ \text{pF}/\text{m}$ とした時、トナーの穂立ちを均一に出来ると共に、磁気凝集力を低く抑えられることを、更には静電凝集を低減させる為には、トナーの誘電率に対して、外添剤の誘電率を制御することが重要であるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0008】

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 少なくとも結着樹脂、磁性体からなる磁性トナー母体と、無機微粉体から構成される磁性トナーであって、

(i) 該結着樹脂がポリエステルユニットを含有し、

(ii) 該トナーの重量平均粒径が $5.0 \sim 9.0\ \mu\text{m}$ であり、

(iii) 該トナーの真比重が $1.3 \sim 1.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、

(iv) 該トナーの磁場 $796\ \text{kA}/\text{m}$ における飽和磁化が $20\ \text{Am}^2/\text{kg} \sim 35\ \text{Am}^2/\text{kg}$ であり、

40

(v) 該トナーの 40 、 $100\ \text{kHz}$ における誘電率が $15 \sim 45\ \text{pF}/\text{m}$ であり、

(vi) 該無機微粉体が、平均粒径 $100\ \text{nm}$ 以下の金属酸化物を少なくとも2種以上含有し、

(vii) 少なくとも一方の該金属酸化物である金属酸化物(I)の誘電率が該トナーの誘電率よりも $5\ \text{pF}/\text{m}$ 以上大きく、

(viii) 少なくとも他方の該金属酸化物である該金属酸化物(II)の誘電率が該トナーの誘電率よりも $5\ \text{pF}/\text{m}$ 以上小さいことを特徴とする磁性トナー。

50

(2) 前記金属酸化物(II)のBET比表面積が、前記金属酸化物(I)のBET比表面積の1.3~10倍であることを特徴とする(1)に記載の磁性トナー。

(3) 前記金属酸化物(I)の添加量が、前記金属酸化物(II)の添加量の0.1~10倍であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の磁性トナー。

(4) 前記金属酸化物(I)が酸化チタン微粒子であることを特徴とする(1)~(3)の何れかに記載の磁性トナー。

(5) 前記金属酸化物(II)がシリカ微粒子であることを特徴とする(1)~(4)の何れかに記載の磁性トナー。

(6) 前記磁性体のSEMフェレ径が0.08~0.3 μm で、且つ、796kA/mにおける飽和磁化が80Am²/kg以上、残留磁化が10Am²/kg以上であることを特徴とする(1)~(5)の何れかに記載の磁性トナー。

10

(7) 前記金属酸化物(I)が誘電率40pF/m以上の酸化チタン微粒子であることを特徴とする(1)~(6)の何れかに記載の磁性トナー。

(8) 前記金属酸化物(I)が誘電率100pF/m以上の酸化チタン微粒子であることを特徴とする(1)~(7)の何れかに記載の磁性トナー。

(9) 静電荷像を保持する潜像保持体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部において直流バイアスと交流バイアスをトナー担持体と潜像保持体との間に印加することにより交流バイアス電界を形成し、現像側電圧成分と逆現像側電圧成分とを有する交流バイアス電界において現像側電圧成分を逆現像側電圧成分と同じかまたはより大きく設定している構成からなる現像方法に用いる(1)~(8)の何れかに記載の磁性トナー。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明により、磁氣的、静電的凝集を抑制することによって、ドット再現性、カブリに優れ、しかも長期耐久においても画像濃度が安定した磁性トナーを提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

30

本発明の磁性トナーは、少なくとも結着樹脂、磁性体からなる磁性トナー母体と、無機微粉体から構成される磁性トナーであって、該結着樹脂がポリエステルユニットを含有し、該トナーの重量平均粒径が5.0~9.0 μm であり、該トナーの真比重が1.3~1.7g/cm³であり、該トナーの磁場796kA/mにおける飽和磁化が20Am²/kg~35Am²/kgであり、該トナーの40、100kHzにおける誘電率が15~45pF/mであり、該無機微粉体が、平均粒径100nm以下の金属酸化物を少なくとも2種以上含有し、少なくとも一方の該金属酸化物である金属酸化物(I)の誘電率が該トナーの誘電率よりも5pF/m以上大きく、少なくとも他方の該金属酸化物である該金属酸化物(II)の誘電率が該トナーの誘電率よりも5pF/m以上小さい磁性トナーである。

40

【0011】

トナーの誘電率は、主に樹脂材料、磁性体量及びトナー中での磁性体の分散状態に大きく依存する。そのため、トナー中の結着樹脂、磁性体粒子の物性及びトナー製造条件を考慮し、トナー母体の物性を調整する必要がある。

【0012】

具体的には、まずトナー中の結着樹脂は、ポリエステルユニットを有するものを用いることが有効である。ポリエステル系の樹脂は、誘電率が比較的高くできるとともに、磁性体との親和性が比較的高く、熱溶融混練過程での磁性体の分散性に優れているため、本発明の誘電率の制御を行う上で好ましいからである。

【0013】

50

磁性体粒子からの改良としては、磁性体を小粒径化する、磁性体合成後に機械的処理を行うことで磁気凝集性を抑える、磁性体の表面に無機物又は有機物を被覆し流動性を向上させる、などが挙げられる。

【0014】

上述の方法を組み合わせることで、本発明で規定した誘電率を有するトナーを得ることが出来る。

【0015】

本発明者らの検討では、トナーの、100kHz、40における誘電率は15～45 pF/mであることが好ましいことがわかった。この範囲を外れると、外添剤との誘電率の差が小さくなってしまうため、電場内での静電凝集の抑制、及び帯電の安定性が発揮できないからである。

10

【0016】

このような誘電率が制御されたトナーに対して、外添剤の調整を行うことで、静電凝集の抑制効果と共に均一な帯電性を得ることが出来る。特にここで重要なのは、帯電特性の制御と電場内におけるトナー凝集の抑制を両立することである。本発明においては、平均粒径が100nmより大きい外添剤はトナー表面から遊離しやすくトナー物性への関与は小さくなる為、外添剤の平均粒径は100nm以下のものについて誘電率を調整することが好ましい。

【0017】

トナーに対して電場が働いた場合、電気力線はトナー粒子間に集中するため、トナー間に引力が働き、トナー凝集が起こる。ここで、トナーよりも誘電率が5pF/m以上大きい物質が表面に存在することでトナー粒子間の静電的な引力は緩和されるため、トナー凝集を低減することが出来る。しかし、誘電率の高い物質は、トナーの電荷を下げやすいため、画像濃度の低下という弊害を生じやすい。そこで、誘電率が5pF/m以上小さい物質を表面に存在させると、帯電の低下を抑えることができるため、高温高湿下のような画像濃度に対して厳しい環境においても十分な画像濃度を達成できる。

20

【0018】

このため、上述のトナーは、磁気凝集、静電凝集を抑えつつ、均一な穂立ちの形成及び帯電性を得ることが出来るため、優れたドット再現性と良好なカブリ特性を示す。

【0019】

本発明において、トナーの重量平均粒子径は一般に9.0μm以下にすることが必要である。9.0μmを超えると微細な潜像に対する再現性が低下するため、画質の悪化が起こる。逆に5.0μm未満の場合では、ドット再現性は良好となるが、カブリに関しては悪化する傾向がある。

30

【0020】

また、本発明において、トナーの真比重は1.3～1.7g/cm³である。真比重が1.3以下、具体的には磁性体量が少ない場合、過剰帯電成分が増加してしまい、静電凝集が起きやすくなるためドットは潜像よりも大きくなってしまいう傾向がある。真比重が1.7以上、具体的には磁性体量が多い場合、低帯電成分が多くなるため、潜像の再現性が劣る傾向がある。

40

【0021】

また、本発明においては、トナーの飽和磁化が20Am²/kg～35Am²/kgであることが好ましい。トナー磁力が35Am²/kgを超える場合には、トナー同士の磁氣的な凝集力が高まるため、トナー担持体上にはトナーの長い“穂”が形成される。この時、穂のまま潜像上へトナーが付着し、トナーののり量は全体的に過剰気味になるため、ドットが潜像より大きく形成されてしまったり、定着後にラインが潰れて画質を悪化させるなどの問題が生じてしまう。また、20Am²/kg未満の場合、磁力の不足によって適正な穂は形成できないため画質は著しく悪化し、また、トナー担持体へ引き付ける磁力も低下しているので、カブリも大きく悪化するために実用が困難なトナーとなってしまう。

50

【 0 0 2 2 】

次に、本発明に用いられる磁性体のSEMフェレ径は $0.08\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、 796kA/m における飽和磁化が $80\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上、残留磁化が $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上であるものが好ましい。SEMフェレ径が $0.08\mu\text{m}$ 以下になると、磁性体自身が赤みを帯びることによりトナーの色味も赤味を増してしまうと共に、樹脂中での微分散性が悪化することで、トナー誘電率を制御するのが難しくなる。また、 $0.3\mu\text{m}$ 以上ではトナーの着色力が低下すると共に、磁性体が遊離しやすくなるため、遊離した磁性体が現像器内又はトナー担持体に残留し、画質やカブリを悪化させる傾向がある。また、飽和磁化が $80\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合は、トナー担持体上の穂の形成が不十分となりやすく、カブリや潜像に対する再現性が悪化しやすい。また、残留磁化が $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合、トナーをトナー担持体方向へ引き戻す磁力が低下するために、カブリが悪化する傾向がある。

10

【 0 0 2 3 】

本発明で用いる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む磁性酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bf, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、及びこれらの混合物等が挙げられる。従来より、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($-\text{Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミウム($\text{Cd}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$)、酸化鉄ガドリニウム($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル(NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFeO_3)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られている。このような磁性材料を単独で或いは2種以上組合せて使用することができる。特に好適な磁性材料は四三酸化鉄又は三二酸化鉄の微粉末である。

20

【 0 0 2 4 】

また、本発明においては、磁性体の内部及び/または表面に、ケイ素、亜鉛、チタンなどの異種金属を含有させることが好ましい。これは磁気凝集性を低下させることが可能となり、磁性体の分散性の制御を容易にすることができるからである。

【 0 0 2 5 】

本発明においては必要に応じて磁性体以外の着色剤を含有することが出来る。着色剤としては、カーボンブラックやその他従来より知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることが出来る。

30

【 0 0 2 6 】

次に、本発明で使用するポリエステルユニットを含有する樹脂は、酸価が 10mg KOH/g 以上であると、トナー化した際の誘電率を比較的大きく出来るため、本発明において好適に用いられる。また、本発明においては、ポリエステル樹脂とスチレン/アクリル樹脂のようなビニル系樹脂、及びポリエステルユニットとビニル系共重合ユニットとを有しているハイブリッド樹脂成分を含有しても良い。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いられるポリエステル樹脂を製造することができるモノマーとしては以下のものが挙げられる。

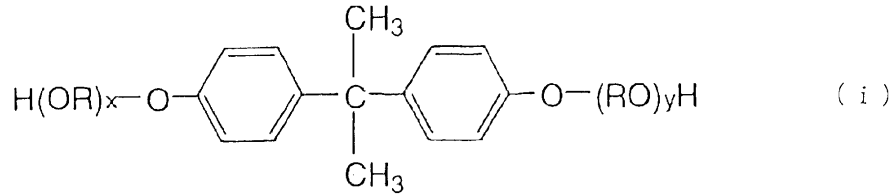
40

【 0 0 2 8 】

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、(i)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ii)式で示されるジオール類が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

【化1】

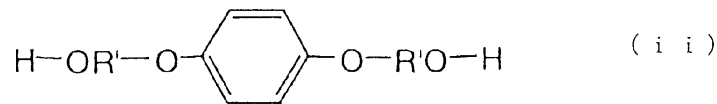


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

10

【0030】

【化2】



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}-$ 、又は $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ を示す。)

20

【0031】

また、2価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

30

【0032】

また、ポリエステル樹脂のその他のモノマーとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などの多価カルボン酸類等が挙げられる。3価以上の多価カルボン酸またはその無水物としては例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられ、3価以上の多価アルコールとしては例えば、1,2,3-プロパントリオール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、好ましくは1,2,4-ベンゼントリカルボン酸及びその無水物である。

40

【0033】

また、スチレン/アクリル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては次のようなものが挙げられる。

【0034】

スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジ

50

クロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロヘニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0035】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトフコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和塩基酸の-halfエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸無水物；該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0036】

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0037】

また、本発明のトナーには、必要に応じて離型剤として1種もしくは2種以上のワックスを含有しても良い。

【0038】

該ワックスとしては例えば、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス及びパラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；それら脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス及びモンタン酸エステル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または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリンアルコール、アラルキルアルコール、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、あるいは更

10

20

30

40

50

に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類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；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酸金属塩（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などの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が挙げられる。

【0039】

本発明のトナーには、その帯電量を更に安定化させる為に、必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。負帯電性のものとしては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；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体及びその金属塩、無水物、エステル類やビスフェノールの如きフェノール誘導體類が挙げられる。

10

【0040】

トナーを正帯電性に制御するものとして下記の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイドの如きジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物がある。これらを単独あるいは2種類以上組み合わせ用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

20

【0041】

本発明のトナーに用いる外添剤は、金属酸化物微粒子等の無機微粉体を種々用いることができるが、平均粒径が100nm以下であって、金属酸化物を少なくとも2種以上含有する必要がある。そして、該金属酸化物のうち一方の金属酸化物（I）は、誘電率がトナーよりも5pF/m以上大きいものであり、且つ、他方の金属酸化物（II）は、誘電率がトナーよりも5pF/m以上小さいものであることが必要である。

30

【0042】

平均粒径が100nm以下であって、誘電率がトナーよりも5pF/m以上大きいものとしては、酸化チタン微粒子が好ましく用いられる。更に、酸化チタン微粒子の中でも誘電率が40pF/m以上、より好ましくは100pF/m以上であると、電場内での静電凝集を緩和する効果が顕著に現れるためよい。

【0043】

本発明に用いられる酸化チタン微粒子としては、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタン微粒子が用いられる。結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

40

【0044】

さらに、本発明に用いられる酸化チタン微粒子は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が10m²/g以上、好ましくは30m²/g以上のものが良好な結果を与える。BET比表面積が10m²/gより小さい場合には、酸化チタン微粒子の粒径が大きいと、トナーの流動性の低下や酸化チタン微粒子がトナー粒子から遊離し易く、遊離した酸化チタン微粒子が、多量に現像機内に残留したり、画像形成装置本体内の各種装置に付着し

50

、画質の悪化を促すため、好ましくない。

【0045】

また、本発明に使用する疎水性酸化チタン微粒子は、体積抵抗値 $10^8 \cdot \text{cm}$ 以上有することが好ましい。体積抵抗値 $10^8 \cdot \text{cm}$ 未満の場合、酸化チタンが帯電のリークサイトとして働いて帯電量の大幅な低下が起こり、カブリや画質の悪化を生じるため好ましくない。

【0046】

酸化チタン微粒子はトナー粒子100質量部に対して0.01～5質量部で混合させるとよい。含有量が0.01質量部よりも少ない場合には、静電凝集の抑制効果が得にくい。含有量が5質量部を超える場合にはトナーの流動性が高過ぎるために逆に均一な帯電が阻害される。

10

【0047】

本発明に使用する酸化チタン微粒子のうち疎水化酸化チタン微粒子の製造方法を以下に例示するが、本発明は特にこれらの方法に制約されるものではない。

(a) イルメナイトを出発原料として、これを硫酸で分解して得られた分数液を加水分解することによって、スラリー状のメタチタン酸を生成する。このメタチタン酸のスラリーのpH調整をした後、スラリー中でメタチタン酸粒子の合一が生じないように十分に水素媒体中に分散させながら疎水化剤を滴下混合し反応させる。これを、ろ過、乾燥、解砕処理を行なうことによって疎水化酸化チタン微粒子を生成する。

(b) 原料にチタンテトライソプロポキシドを使用し、ケミカルポンプで減量を極く少量ずつ、チッ素ガスをキャリアガスとして使用して、200程度に加熱したペーパライザーのガラスウールに送り込んで蒸発させ、反応器内において300程度で瞬時に加熱分解した後、急冷却を行ない、生成物を捕集する。これを300程度でさらに約2時間焼成して、さらに疎水化処理することによって疎水性酸化チタン微粒子を生成する。

20

【0048】

本発明において、上述のような疎水化処理が施されている酸化チタン微粒子を用いると、樹脂との親和性が増すため、酸化チタン微粒子を外部添加した際にトナー表面へ定着が容易となり、静電凝集抑制の効果を発揮しやすくなるため、好ましい。

【0049】

酸化チタン微粒子に用いることの出来る上記疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

30

【0050】

上記シランカップリング剤としては、例えば、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0051】

【化3】



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタアクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す〕

40

【0052】

具体的には、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0053】

50

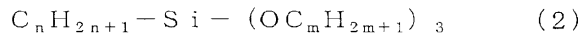
疎水化剤の処理量は、酸化チタン微粒子 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 60 質量部、より好ましくは 3 ~ 50 質量部である。

【0054】

特に本発明において好適なシランカップリング剤は、下記一般式(2)で表されるアルキルアルコキシシランカップリング剤である。

【0055】

【化4】



〔式中、nは4~12の整数を示し、mは1~3の整数を示す〕

10

【0056】

上記アルキルアルコキシシランカップリング剤において、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性が低下しやすく、画質に対して悪影響を及ぼす場合がある。mは3より大きいと、該アルキルアルコキシシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が良好に行えなくなる。より好ましいアルキルアルコキシシランカップリング剤はnが4~8であり、mが1~2である。

【0057】

上記一般式(2)で表されるアルキルアルコキシシランカップリング剤の処理量も、上述した処理量と同様、酸化チタン微粒子 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 60 質量部、より好ましくは 3 ~ 50 質量部が良い。

20

【0058】

疎水化処理は1種類の疎水化剤単独で行っても良いし、2種類以上の疎水化剤を使用しても良い。例えば1種類のカップリング剤単独で疎水化処理を行っても良いし、2種類のカップリング剤で同時に、またはカップリング剤での疎水化処理を行った後、別のカップリング剤で更に疎水化処理を行っても良い。

【0059】

疎水化剤を用いて酸化チタン微粒子の疎水化処理を行う方法としては、以下のような方法があるが、本発明は特にこれらの方法に制約されるものではない。

(a) 湿式法による疎水化処理としては、所定量のメタチタン酸微粒子又は酸化チタン微粒子の分散液中で十分に機械的に混合攪拌しながら、所定量の疎水化剤またはその希釈液またはその混合液を添加し、粒子が合一しないようさらに混合攪拌を行う。十分に混合攪拌を行った後、乾燥、解砕する。

30

(b) 乾式法による疎水化処理法例としては、まず所定量の酸化チタン微粒子をブレンダーの如き装置によって攪拌しながら、所定量の疎水化剤またはその希釈液またはその混合液を滴下またはスプレーによって加え十分に混合攪拌する。その後、さらに所定量の疎水化剤または希釈液またはその混合液を加え、十分に混合攪拌する。次に得られた混合物を加熱し乾燥させる。その後、ブレンダーの如き装置によって攪拌して解砕する。

【0060】

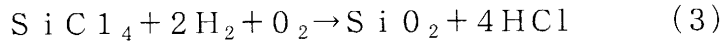
平均粒径が100nm以下であって、誘電率がトナーよりも5pF/m以上小さいものとしては、アルミナやシリカ微粒子のような誘電率の低い物質を使うことが出来る。特に、シリカ微粒子は求める誘電率を有し、更にトナーの帯電安定性に優れることから、本発明のトナーには好適に用いられる。シリカ微粒子には、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。また、好ましいシリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものがあり、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するので、基礎となる反応式は下記の一般式(3)で表されるものである。

40

【0061】

50

【化5】



【0062】

また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらもシリカとして包含する。その粒径は、平均粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0063】

さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粒子に疎水化処理した処理シリカ微粒子を用いることが好ましい。

【0064】

疎水化方法としては、シリカ微粒子と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子を有機ケイ素化合物で処理する。そのような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、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、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、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0065】

該シリカ微粒子は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。

【0066】

好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度が30~1000センチストークスのものが用いられ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が好ましい。

【0067】

シリコーンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粒子とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粒子にシリコーンオイルを噴霧する方法；あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粒子を加え混合し溶剤を除去する方法；を用いることが可能である。シリコーンオイル処理シリカは、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で200℃以上（より好ましくは250℃以上）に加熱し表面のコートを安定化させることがより好ましい。

【0068】

窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピ

10

20

30

40

50

ルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル - - プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル - - プロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

本発明に用いられる外添剤としての無機微粉体は、平均粒径が 1 0 0 n m 以下であって、誘電率がトナーよりも 5 p F / m 以上小さい金属酸化物 (I I) と誘電率がトナーよりも 5 p F / m 以上大きい金属酸化物 (I) との少なくとも 2 種類からなる。平均粒径が 1 0 0 n m より大きいと、トナー表面から遊離しやすくなり本発明の効果を得られなくなるため、好ましくない。また、金属酸化物 (I) の誘電率がトナーより 5 p F / m 未満だけ大きい場合、トナー粒子間の静電的な引力によってトナー凝集が促進され、ドットの再現性が悪化する傾向がある。金属酸化物 (I I) の誘電率がトナーより 5 p F / m 未満だけ小さい場合、帯電の低下によって画像濃度が低下する傾向がある。そして、上記金属酸化物 (I I) の B E T 比表面積は、金属酸化物 (I) の B E T 比表面積の 1 . 3 ~ 1 0 倍であるとよい。この範囲にあると、誘電率の高い外添剤によるトナー粒子間に集中する電場緩和が顕著になり、また、誘電率の低い外添剤によるトナー被覆性が向上するため、本発明の効果が十分に発揮されたトナーを得ることができるからである。

10

【 0 0 7 0 】

また、本発明の外添剤においては、金属酸化物 (I) の添加量が、金属酸化物 (I I) の添加量の 0 . 1 ~ 1 0 倍であることが好ましい。0 . 1 倍以下になると、誘電率の低い物質が過剰となるため、トナーはチャージアップし易くなるため、ドット、カブリ共に悪化する傾向にある。1 0 倍以上になると、逆にトナーの帯電性が低下するために画像濃度や潜像に対するトナーののり量が不十分となる。

20

【 0 0 7 1 】

また、本発明のトナーには必要に応じて上記無機微粉体以外の外添剤を添加しても良く、それらはトナー 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 5 質量部使用するのが好ましい。

【 0 0 7 2 】

このような外添剤として例えば、上述した以外の帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、離型剤、滑剤、研磨剤などの働きをする各樹脂微粒子や各無機微粒子などが挙げられる。より具体的には、例えば、テフロン (登録商標) 、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましく挙げられる。あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましく挙げられる。あるいは、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましく挙げられる。あるいはケーキング防止剤や、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、または、逆極性の微粒子を挙げることができる。

30

【 0 0 7 3 】

本発明の磁性トナーは、その製造方法について特に限定されないが、上述した結着樹脂、着色剤及び/または磁性体、離型剤、荷電制御剤またはその他の添加物を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融、混練して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化後粉碎機を用いて粉碎し、分級機により厳密な分級を行うことにより磁性トナー粒子 (トナー母体) を得て、さらに、流動性向上剤及び/または外添剤と共にヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合することにより、また必要に応じ、篩い装置をもちいて粗粒などを除去することにより、トナー粒子表面に流動性向上剤及び/または他の外添剤を有する磁性トナーが得られる。

40

【 0 0 7 4 】

以下に、トナー製造用装置として使用できる装置の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

50

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

【0076】

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（Bus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（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）；等が挙げられる。

10

【0077】

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（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；等が挙げられる。

【0078】

分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スペディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日新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（ATP）、TSP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）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられる。

20

【0079】

さらに、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置を用いることも好ましく、篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；パ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）；マイクロシフター（槇野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0080】

本発明の磁性トナーは、以下のような画像形成方法に用いられるものである。

30

コロトロン、スコロトロンなどのコロナ帯電器、導電性ローラ、ファーブラシ、磁気ブラシ等の帯電手段を用いて、電圧を印加して、感光体に接触又は非接触状態で帯電する。帯電された感光体をレーザ、LEDなどの露光手段により静電潜像を形成し、磁性トナーで現像する。

【0081】

感光体は、アモルファスシリコン等の電子写真無機感光体、感光層として電荷発生材と電荷輸送材を含有する単層構造、電荷発生材を含有する電荷発生層上に電荷輸送材を含有する電荷輸送層を設けた又は電荷輸送層上に電荷発生層を設けた機能分離型積層構造の電子写真有機感光体などが使用できる。更に、感光層上に保護層を設けることも可能である。

40

【0082】

現像手段としては、磁石を内包したスリーブをトナー担持体とし磁性ブレード又は弾性ブレードによりトナー層を規制する構成を含む磁性1成分現像手段をもちい、1成分磁性トナーとして使用することが好ましい。特に、該スリーブは樹脂組成物によって形成された樹脂被覆層を有し、導電性物質及び正帯電性の第4級アンモニウム塩化合物を含有するものが好ましい。

【0083】

このように得られた、磁性トナー像は、コロナ帯電器又はローラ、ブレード、ブラシ等の導電性部材を電圧印加手段とし、感光体と接触又は非接触の状態転写材に転写するか、ベルト、ドラムなどを中間転写部材としてトナーの転写像を形成した後に、転写材に転

50

写する。

【0084】

感光体又は中間転写部材に残留したトナーは、クリーニング手段より除去される。クリーニング手段の例としては、弾性プレート、弾性ローラ、ファープラシ、磁気ブラシを利用したクリーニング手段を挙げることができ、弾性ブレードを用いるのがこのましい構成である。

転写材に形成したトナー像は、熱又は圧力等により定着される。

【0085】

特に本発明のトナーを、静電荷像を保持する潜像保持体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部において直流バイアスと交流バイアスをトナー担持体と潜像保持体との間に印加することにより交流バイアス電界を形成し、現像側電圧成分と逆現像側電圧成分とを有する交流バイアス電界において現像側電圧成分を逆現像側電圧成分と同じかまたはより大きく設定している構成からなる現像方法に用いるのがより好ましい。

【0086】

次に、本発明トナーに係る特性の測定方法を以下に示す。

(1) トナーの平均粒径はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用いて行う。個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナー体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D4:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求める。

【0087】

(2) 本発明に係わる磁性トナーの磁気特性は振動型磁力計VSM-3S-15(東英工業(株)製)を用いて796kA/mで測定する。

また、本発明に係わる磁性体の磁気特性は振動試料型磁力計VSM-P7(東英工業製)を用いて796kA/mで測定する。

【0088】

(3) 本発明に係わる磁性トナーの誘電率は以下の方法で測定する。磁性トナーを1g秤量し、19600kPa(200kg/cm²)の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下(好ましくは0.5~0.9mm)の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具(電極)を装着したARES(レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製)に装着し、温度80℃まで加熱して溶融固定する。その後、温度40℃まで冷却し、1.47N(150g)の荷重をかけた状態で500~5×10⁵Hzの周波数範囲を測定することによりトナーの誘電率を測定する。

また、本発明に係わる無機微粉体の誘電率は以下の方法で測定する。無機微粉体を1g秤量し、19600kPa(200kg/cm²)の荷重を2分間かけて、直径25mm、厚さ1mm以下(好ましくは0.5~0.9mm)の円盤状の測定試料に成型する。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具(電極)を装着したARES(レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製)に装着し、温度を40℃に固定して1.47N(150g)の荷重をかけた状態で500~5×10⁵Hzの周波数範囲を測定することにより無機微粉体の誘電率を測定する。

【 0 0 8 9 】

(4) 本発明に係わる磁性トナーの真比重の測定法として、ヘリウムによるガス置換式の測定法を採用する。測定器はアキュピック 1 3 3 0 (島津製作所社製) を用いる。測定法は、ステンレス製の内径 1 8 . 5 m m , 長さ 3 9 . 5 m m , 容量 1 0 c m ³ のセルに、測定サンプルを 4 g 入れる。次いで、試料セル中の磁性トナーの容積をヘリウムの圧力変化によって測定し、求められた容積とサンプルの重さから磁性トナーの密度を求める。

【 0 0 9 0 】

(5) 本発明に係わる無機微粉体の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定する。即ち、無機微粉体サンプルを透過型電子顕微鏡で観察し、視野中の 1 0 0 個の粒子径を測定して、平均粒径を求める。

10

【 0 0 9 1 】

(6) 本発明に係わる磁性体の S E M フェレ径は走査型電子顕微鏡 (3 0 0 0 0 倍) の写真を撮影し、算出する。

【 0 0 9 2 】

(7) 本発明に係わる結着樹脂の酸価は資料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの m g 数である。

結着樹脂の酸価は下記のようにして測定する。試料の粉碎品を約 2 g を精秤する (W (g)) 。 2 0 0 m l の三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール (2 : 1) の混合溶液 1 0 0 m l を加え、5 時間溶解する。指示薬としてフェノールフタルエン溶液を加える。0 . 1 規定の K O H もアルコール溶液を用いて上記溶液をビュレットを用いて滴定する。この時の K O H 溶液の量を S (m l) とする。フランクテストをし、この時の K O H 溶液の量を B (m l) とする。

20

下記式 (A) により酸価を計算する。

【 0 0 9 3 】

【 数 1 】

$$\text{酸価} = [(S - B) \times f \times 5.61] / W \quad (A)$$

(f : K O H 溶液のファクター)

【 0 0 9 4 】

本発明に係わる金属酸化物の B E T 比表面積は、B E T 比表面積法に従って、比表面積測定装置ジェミニ 2 3 7 5 (島津製作所) を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、B E T 比表面積多点法によって算出する。

30

【 実施例 1 】

【 0 0 9 5 】

以下実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(結着樹脂 1 の製造)

【 0 0 9 6 】

無水トリメリット酸	6 m o l %	
テレフタル酸	2 8 m o l %	40
無水ドデセニルコハク酸	1 4 m o l %	
前記式 (i) で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド 2 . 2 m o l 付加物)	3 6 m o l %	
前記式 (i) で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド 2 . 2 m o l 付加物)	1 6 m o l %	

【 0 0 9 7 】

上記モノマーを 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 2 3 0 に昇温して反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎し、結着樹脂 1 を得た。

【 0 0 9 8 】

50

(結着樹脂 2 の製造)

【0099】

トリメリット酸	7 mol %
テレフタル酸	24 mol %
アジピン酸	12 mol %
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (プロピレンオキサイド 2.2 mol 付加物)	35 mol %
前記式(i)で示されるビスフェノール誘導体 (エチレンオキサイド 2.2 mol 付加物)	22 mol %

【0100】

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒とともに4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて130の温度で攪拌しつつ、上記ポリエステルモノマー100質量部に対して50質量部のビニル系重合体モノマー(スチレン82質量%、2-エチルヘキシルアクリレート16質量%、アクリル酸2質量%)を混合したものを滴下ロートから4時間掛けて滴下した。130に保持したまま3時間熟成し、230度に昇温して反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎し、結着樹脂2を得た。

10

【0101】

(酸化チタン微粒子1の製造)

アナターゼ型親水性酸化チタン微粉体を高温加熱によって焼結させてルチル型親水性酸化チタン微粒子を得た。得られたルチル型親水性酸化チタン微粒子1部を、水からなる水系媒体100部に添加して十分に攪拌し、シランカップリング剤($i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$)を酸化チタン100質量部に対して17質量部だけ水系媒体に加え、酸化チタン微粒子が合一しないように十分に攪拌し、攪拌後にろ過し、乾燥し、軽く解砕することにより、平均粒径21nm、BET比表面積が $90m^2/g$ 、誘電率が118であるルチル型の酸化チタン微粒子1を得た。

20

【0102】

(酸化チタン微粒子2の製造)

アナターゼ型の親水性酸化チタン微粉体を高温で焼結せずに、酸化チタン微粒子1と同様にして疎水化処理し、平均粒径20nm、BET比表面積が $100m^2/g$ である誘電率が48であるアナターゼ型の酸化チタン微粒子2を得た。

30

【0103】

(酸化チタン微粒子3の製造)

酸化チタン微粒子2の製造と同様な処理を行い、解砕工程において調整を行うことにより、平均粒径50nm、BET比表面積が $30m^2/g$ 、誘電率が48であるアナターゼ型の酸化チタン微粒子3を得た。

【0104】

(酸化チタン微粒子4の製造)

高純度のメタチタン酸($TiO(OH)_2$)のスラリー(固形分40%)に対して機械的せん断力を加えながら酸化チタン100質量部に対して17質量部の($i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$)を加えて処理し、乾燥し、軽く解砕することにより、平均粒径16nm、BET比表面積が $150m^2/g$ 、誘電率が48であるアナターゼ型の酸化チタン微粒子4を得た。

40

【0105】

[実施例1]

(磁性トナー1の製造)

【0106】

結着樹脂1	100質量部
C105(サゾール社製ワックス)	5質量部
磁性体粒子1	50質量部

50

3, 5 - ジー t - プチルサリチル酸を配位子とする

アルミニウム錯体 (配位子: アルミニウム = 2:1) 1 質量部

【0107】

上記の処方材料 (用いた磁性体粒子については下記表 1 に記載する。以下の実施例も同様) を、ヘンシェルミキサー (FM - 75 型、三井三池化工機 (株) 製) でよく混合した後、温度 150 に設定した 2 軸混練機 (PCM - 30 型、池貝鉄工 (株) 製) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルを用いて 1 mm 以下に粗粉碎した。この粗粉碎物を機械式粉碎機であるジェットミルを用い、微粉碎した。

【0108】

【表 1】

磁性体	フェ径	σ_s (Am ² /kg)	σ_s (Am ² /kg)
1	0.14	84	15.5
2	0.2	80	10
3	0.14	95	11
4	0.14	93	15.5
5	0.24	92	10
6	0.1	88	17.1
7	0.31	89	14
8	0.07	87	18

10

【0109】

粉碎して得た微粉碎品を、気流式分級機で分級し、磁性トナー粒子を得た (磁性トナー分級品ともいう)。この磁性トナー分級品 100 質量部に対して、シリカ微粒子 100 重量部当りヘキサメチルジシラザン 20 重量部で疎水化処理した平均粒径 10 nm、BET 比表面積 280 m²/g の疎水性シリカ微粒子 (誘電率; 5) 0.8 質量部と酸化チタン微粒子 1 を 0.2 質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体 3.0 重量部をヘンシェルミキサーにて外部添加して磁性トナー 1 を得た。得られた磁性トナーの粒径、飽和磁化、真比重、誘電率については、下記表 2 に記載する (尚、表 2 中では、磁性トナーを単にトナーと表記する)。

【0110】

20

30

【表 2】

	平均粒径 (μm)	飽和磁化 (Am^2/kg)	真比重 (g/cm^3)	誘電率 (pF/m)
トナー1	7.5	26	1.56	37
トナー2	7.5	26	1.56	37
トナー3	7.5	24	1.56	37
トナー4	7.5	26	1.56	37
トナー5	7.5	26	1.56	37
トナー6	7.5	26	1.56	37
トナー7	7.5	26	1.56	37
トナー8	7.5	21	1.43	29
トナー9	7.5	33	1.62	41
トナー10	7.5	20	1.43	16
トナー11	7.5	31	1.62	45
トナー12	5.2	26	1.56	37
トナー13	8.7	26	1.56	37
比較用トナー1	7.5	13	1.28	15
比較用トナー2	7.5	14	1.43	13
比較用トナー3	7.5	34	1.74	47
比較用トナー4	7.5	26	1.56	37
比較用トナー5	7.5	26	1.56	37

10

20

【0111】

(磁性トナーの評価)

次にこの磁性トナー1を380gキヤノン製IR6000複写機用現像器に入れ、高温高湿室(35 / 85%)に一晩(12時間以上)放置する。現像器の質量を測定後、IR6000へ現像器を設置し、現像スリーブを3分間回転させた。この時、本体内のクリナー部及び廃トナー回収部は事前に一旦取り外し、質量を測定しておく。印字比率5%のテストチャートを用いて、1万枚耐久画出し試験を行い、初期と耐久後について以下の評価を行った。また、同様にして高温低湿室(35 / 5%)でも耐久画出し試験を行い、初期と耐久後について評価を行った。これらの評価結果を表3に示す。

30

尚、高温高湿(表3中、H/Hと記載する)下では、トナーは空気中の水分によって帯電が下がりやすく、主に濃度に対する影響が大きく、逆に高温低湿(表3中、H/Lと記載する)下では、トナーがチャージアップし易く、トナーの凝集性が増大するため、カブリや画質が影響を受けやすい環境となっている。

【0112】

【表 3】

	H/L						H/H					
	初期			耐久後			初期			耐久後		
	カブリ	濃度	ドット再現	カブリ	濃度	ドット再現	カブリ	濃度	ドット再現	カブリ	濃度	ドット再現
実施例1	0.3	1.4	◎	0.3	1.4	◎	0.2	1.4	◎	0.2	1.4	◎
実施例2	0.3	1.4	◎	0.5	1.4	○	0.3	1.4	◎	0.3	1.4	◎
実施例3	0.4	1.4	○	0.5	1.4	○	0.3	1.4	◎	0.4	1.4	◎
実施例4	0.4	1.4	○	0.7	1.4	○	0.3	1.4	◎	0.5	1.4	○
実施例5	0.4	1.4	○	0.6	1.4	○	0.3	1.4	◎	0.5	1.4	○
実施例6	0.6	1.4	○	1	1.4	○	0.7	1.4	◎	0.7	1.4	○
実施例7	0.3	1.2	◎	0.5	1.4	◎	0.3	1.1	◎	0.3	1.4	◎
実施例8	0.5	1.4	○	0.8	1.4	△	0.3	1.4	○	0.5	1.4	△
実施例9	0.3	1.3	○	0.3	1.4	△	0.3	1.2	○	0.3	1.3	△
実施例10	0.5	1.4	○	0.8	1.4	△	0.3	1.4	○	0.5	1.4	△
実施例11	0.3	1.4	○	0.5	1.4	△	0.3	1.4	○	0.4	1.4	△
実施例12	0.7	1.4	◎	1	1.4	◎	0.7	1.4	◎	0.7	1.4	◎
実施例13	0.3	1.4	△	0.3	1.4	△	0.3	1.4	△	0.3	1.4	△
比較例1	2.5	1.4	×	2.5	1.4	×	2.1	1.4	×	2.1	1.4	×
比較例2	0.3	1.3	×	0.3	1.4	×	0.3	1.2	△	0.3	1.3	×
比較例3	2.5	1.4	×	2.5	1.4	×	2.1	1.4	×	2.1	1.4	×
比較例4	1.8	1.4	×	2	1.4	×	1.6	1.4	×	1.6	1.4	×
比較例5	2.3	1.4	×	2.5	1.4	×	2.2	1.4	×	2.2	1.4	×
比較例6	0.3	0.8	△	0.5	1	×	0.3	0.7	△	0.3	0.9	△

10

20

【0113】

(評価1 カブリ評価)

磁性トナー1について1万枚耐久前後での画像カブリの測定を行った。ここで、カブリはカブリ測定用反射測定機REFLECTMETER(東京電色(株))にて、上記の画像の白部及び未使用紙の反射率を測定し、下記式(B)で表すように両者の差をカブリとした。

【0114】

【数2】

$$\text{未使用紙反射率} - \text{画像白部の反射率} = \text{カブリ}\% \quad (\text{B})$$

30

【0115】

(評価2 画像濃度評価)

磁性トナー1について1万枚耐久前後での画像濃度の測定を行った。ここで、画像濃度はテストチャート上のベタ5mm黒丸の画像濃度を、反射濃度計RD918(マクベス社製)で測定して、画像濃度に現れるチャージダウンの弊害と、連続通紙による画像濃度推移について評価した。

【0116】

(評価3 ドット再現性評価)

磁性トナー1について1万枚耐久前後でのドット再現性の評価を行った。ここで、図1のような50μm四方の正方形が接することなく、均等に分布しているチャートを作成し、そのチャートを耐久前後でプリントして光学顕微鏡で観察することによって評価した。評価は100個のドットのうち50μm×50μmのサイズであるドットの数によって行った。

40

【0117】

- ：非常に良好 (95～100個/100個)
- ：良好 (85～94個/100個)
- ：普通 (75～84個/100個)

50

×：普通よりは悪い (74個以下/100個)

【0118】

[実施例2]

(磁性トナー2の製造)

磁性トナー分級品1の100質量部に対して、シリカ微粒子100質量部当りヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化处理した平均粒径10nm、BET比表面積 $280\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子(誘電率;5)0.8質量部、酸化チタン微粒子2を0.2質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体3.0質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー2を得た。得られたトナーの物性を表2に示す。評価は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

10

【0119】

[実施例3]

(磁性トナー3の製造)

磁性トナー分級品1の製造において、磁性体粒子を磁性体粒子2に変えた他は実施例1と同様にして磁性トナー分級品2を得た。磁性トナー分級品2の100質量部に対して、シリカ微粒子100質量部当りヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化处理した平均粒径10nm、BET比表面積 $280\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子(誘電率;5)0.8質量部、酸化チタン微粒子2を0.2質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体3.0質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー3を得た。得られたトナーの物性を表2に示す。評価は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

20

【0120】

[実施例4]

(磁性トナー4の製造)

磁性トナー分級品1の100質量部に対して、シリカ微粒子100質量部当りヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化处理した平均粒径10nm、BET比表面積 $280\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子(誘電率;5)0.8質量部、酸化チタン微粒子3を0.2質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体3.0質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー4を得た。得られたトナーの物性を表2に示す。評価は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

30

【0121】

[実施例5]

(磁性トナー5の製造)

磁性トナー分級品1の100質量部に対して、シリカ微粒子100質量部当りヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化处理した平均粒径13nm、BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子(誘電率;7)0.8質量部、酸化チタン微粒子4を0.2質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体3.0質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー5を得た。得られたトナーの物性を表2に示す。評価は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

【0122】

[実施例6]

(磁性トナー6の製造)

磁性トナー分級品1の100質量部に対して、シリカ微粒子100質量部当りヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化处理した平均粒径10nm、BET比表面積 $280\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子(誘電率;5)1.0質量部、酸化チタン微粒子2を0.1質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体3.0質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー6を得た。得られたトナーの物性を表2に示す。評価は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

40

【0123】

[実施例7]

(磁性トナー7の製造)

50

磁性トナー分級品 1 の 1 0 0 質量部に対して、シリカ微粒子 1 0 0 重量部当りヘキサメチルジシラザン 2 0 重量部で疎水化処理した平均粒径 1 0 n m、B E T 比表面積 2 8 0 m² / g の疎水性シリカ微粒子 (誘電率 ; 5) 0 . 1 質量部、酸化チタン微粒子 2 を 1 . 0 質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体 3 . 0 重量部ヘンシェルミキサーにて外部添加し、磁性トナー 7 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

[実施例 8]

(磁性トナー 8 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、磁性体粒子として磁性体粒子 3 を 3 0 重量部添加した以外は同様な方法で製造し、磁性トナー 8 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 5 】

[実施例 9]

(磁性トナー 9 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、磁性体粒子として磁性体粒子 4 を 6 0 重量部添加した以外は同様な方法で製造し、磁性トナー 9 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

[実施例 1 0]

(磁性トナー 1 0 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、結着樹脂を結着樹脂 2 とし、磁性体粒子として磁性体粒子 5 を 3 0 重量部添加した以外は同様な方法で製造し、磁性トナー 1 0 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

[実施例 1 1]

(磁性トナー 1 1 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、磁性体粒子として磁性体粒子 6 を 6 0 重量部添加した以外は同様な方法で製造し、磁性トナー 1 1 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 8 】

[実施例 1 2]

(磁性トナー 1 2 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、粉碎強度、分級条件を調整することで重量平均粒径を 5 . 2 μ m として、磁性トナー 1 2 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 9 】

[実施例 1 3]

(磁性トナー 1 3 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、粉碎強度、分級条件を調整することで重量平均粒径を 8 . 7 μ m として、磁性トナー 1 3 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 0 】

[比較例 1]

(比較用トナー 1 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、磁性体粒子 7 を 2 0 質量部添加した以外は同様な方法で製造し、比較用トナー 1 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 1 】

[比較例 2]

10

20

30

40

50

(比較用トナー 2 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、結着樹脂 1 を結着樹脂 2 に変え、磁性体粒子 7 を 30 質量部添加した以外は同様な方法で製造し、比較用トナー分級品 2 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0132】

[比較例 3]

(比較用トナー 3 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、磁性体粒子として磁性体粒子 8 を 70 質量部添加した以外は同様な方法で製造し、比較用トナー 3 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0133】

[比較例 4]

(比較用トナー 4 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、シリカ微粒子 100 質量部当りヘキサメチルジシラザン 20 重量部で疎水化处理した BET 比表面積 $280 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ微粒子 (誘電率; 5) 1.0 質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体 3.0 質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加した以外は同様な方法で製造し、比較用トナー 4 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0134】

[比較例 5]

(比較用トナー 5 の製造)

磁性トナー 1 の製造において、酸化チタン微粒子 1 を 1.0 質量部、チタン酸ストロンチウム微粉体 3.0 質量部ヘンシェルミキサーにて外部添加した以外は同様な方法で製造し、比較用トナー 5 を得た。得られたトナーの物性を表 2 に示す。評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。


【図面の簡単な説明】

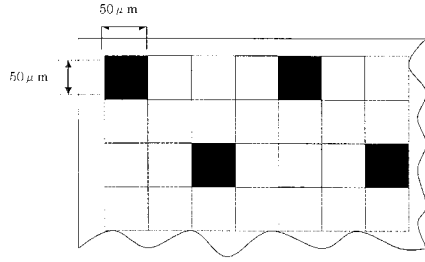
【0135】

【図 1】実施例で行ったドット再現性評価を説明するための概略図である。

10

20

【 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 15/08 5 0 1 Z

(72)発明者 柴山 寧子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開平08-015903(JP,A)
特開平11-218959(JP,A)
特開2001-255745(JP,A)
特開平04-177363(JP,A)
特開平04-372957(JP,A)
特開平08-184990(JP,A)
特開昭57-097545(JP,A)
特開平04-335358(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8 3
G 0 3 G 9 / 0 8 7