

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5442045号
(P5442045)

(45) 発行日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)

(24) 登録日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)

(51) Int. Cl. F 1
G O 3 G 9/083 (2006. 01) G O 3 G 9/08 1 O 1
G O 3 G 9/08 (2006. 01) G O 3 G 9/08 3 7 4
G O 3 G 9/08 3 7 5

請求項の数 4 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2012-19517 (P2012-19517)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成24年2月1日 (2012. 2. 1)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2013-156614 (P2013-156614A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成25年8月15日 (2013. 8. 15)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成25年10月16日 (2013. 10. 16)		弁理士 世良 和信
早期審査対象出願		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子とを含有する磁性トナーであって、

該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子が、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た少なくとも1種の金属酸化物微粒子、並びにチタン酸ストロンチウム微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であり、

該磁性トナーは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率を被覆率A(%)とし、該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被覆率B(%)としたときに、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〔被覆率B/被覆率A〕が0.50以上、0.85以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が、磁性トナー全量に対して、0.1質量%以上、3.0質量%以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)が60nm以上、300nm以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の負の電圧印加中での磁力分離試験における遊離率が10%以上であり、

該磁性トナーの、重量平均粒径(D4)の個数平均粒径(D1)に対する比〔D4/D1〕が1.30以下であることを特徴とする磁性トナー。

10

20

【請求項 2】

該磁性トナーは、磁場 79.6 kA/m における、残留磁化 (σ_r) の磁化の強さ (σ_s) に対する比 $[\sigma_r / \sigma_s]$ が 0.09 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 又は 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 4】

走査型プローブ顕微鏡で測定される該磁性トナー粒子の平均面粗さ (R_a) が 30.0 nm 以上、 70.0 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には、静電潜像担持体を帯電する帯電工程；帯電された該静電潜像担持体に静電潜像を形成する静電潜像形成工程；静電潜像担持体上に磁性トナー像を形成するために、該静電潜像を磁性トナー担持体上に担持されている磁性トナーによって現像する工程；該静電潜像担持体上のトナー像を転写材に転写する転写工程；該トナー像を、熱あるいは圧力等により記録媒体上に定着する定着工程；及びクリーニングブレードにより静電潜像担持体上の磁性トナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成法により複写物を得るものである。このような画像形成装置としては、複写機、プリンター等がある。

近年、これらの複写機やプリンター等の画像形成装置は、使用目的及び使用環境の多様化が進むと共に、更なる高速化、高画質化、高安定化が求められている。例えば、従来はオフィス内で使用されることが主流であったプリンター等が、過酷な環境下でも使用されるようになってきており、そのような場合でも安定した画質を提供することが重要となっている。

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

磁性一成分現像方式では、内部にマグネットロール等の磁界発生手段を設けたトナー担持体（以下、現像スリーブという）を用いて磁性トナーを現像領域に搬送し、現像する。また、磁性トナーへの電荷付与は、主とし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る摩擦帯電によって行なわれる。特に装置の小型化という点においては、現像スリーブの小径化が重要な技術となる。

磁性トナーにおける外添剤の被覆が不十分である場合や、高温高湿環境等の苛酷な環境（以下、苛酷環境は 40°C 、 $95\% \text{ RH}$ の条件とする）で使用された場合などには、この摩擦帯電が均一に行われないことにより、磁性トナーの帯電が不均一になる場合がある。その結果、一部の磁性トナーのみが過剰に帯電する、所謂チャージアップという現象が起こり、さまざまな画像欠陥を引き起こす場合がある。

特に、上記のような小径化された現像スリーブの場合には、現像ニップ部の現像領域が狭くなることにより、現像スリーブから磁性トナーが飛翔しにくくなるために、一部の磁性トナーが現像スリーブに留まりやすく、より帯電的に不安定になる傾向がある。

例えば、チャージアップしたトナーが現像スリーブ上に留まることで画像濃度が低下する場合や、トナーの帯電が不均一になることにより、非画像領域へのカブリといった画像欠陥が起こる場合がある。さらに、苛酷な環境においてしばらく放置した後使用される場合、現像容器内でのトナーに対する圧力により、トナーの凝集性が高まる。さらに、現像スリーブ上で一部の磁性トナーのみが過剰に帯電する現象が起こり、濃度低下という現

10

20

30

40

50

象が発生することがあった。

こうした課題に対して、磁性トナーに研磨性を付与する外添剤としてチタン酸ストロンチウムを添加し、現像スリーブでのトナーの滞留を防止すること、また、現像時や転写時の帯電性緩和剤としてチャージアップを抑えることで、環境変動に伴う現像性や転写性の変化を安定させる手法が数多く提案されている。

例えば、特許文献1では、チタン酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、又はチタン酸からなる複合酸化物を添加することにより、磁性トナーに研磨性を付与できることから、環境変動に伴う帯電性の変化を小さくするよう試みている。

確かにある特定の条件下において、クリーニング不良による帯電ローラー汚染などの画像弊害について一定の効果をj得ている。しかし、特に温度と湿度がより高い苛酷な環境に放置した直後の流動性や凝集性については十分言及されておらず、苛酷環境放置後の初期濃度低下の点では未だ改善の余地があった。特に小径の現像スリーブを搭載した際には、現像スリーブ上での磁性トナーの凝集が現像性を悪化させるため、これらの弊害に対して改善の余地があった。

10

また、特許文献2には、チタン酸ストロンチウムの体積粒度分布において、300nm以上の大粒径側に肩を持つものを添加することにより、トナーどうしの接触回数を低減させ、チャージアップを抑制するトナーが開示されている。

チタン酸ストロンチウムの粒径を上記のように制御することにより、確かにある特定の条件の下では、帯電不良によるスリーブゴーストなどの現像特性について一定の効果をj得ている。しかし、粒径の大きいチタン酸ストロンチウムが剥離することにより生じるチャージアップの弊害については十分言及されておらず、特に小径現像スリーブを搭載した際には、現像領域が狭く、チャージアップしたトナーが現像されにくくなるため、これらの弊害に対する改善の余地があった。

20

一方、外添剤に起因する問題を解決するために、特に外添剤の遊離に着目したトナーが開示されている（特許文献3乃至4参照）。これらの場合も磁性トナーの帯電安定性については十分なものとは言えない。

また、特許文献5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j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j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。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特願2007-553008号公報

【特許文献2】特開2005-234257号公報

【特許文献3】特開2001-117267号公報

【特許文献4】特許第3812890号公報

【特許文献5】特開2007-293043号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、上記の如き問題点を解決できる磁性トナーを提供することにある。

具体的には、苛酷環境に放置した直後の初期画像において、濃度低下とカブリの発生を抑制できる磁性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】

【0005】

本発明者らは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率と、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の関係を規定するとともに、磁性トナーに対するチ

50

タン酸ストロンチウム微粒子の含有量、チタン酸ストロンチウム微粒子の粒径及び電界中での遊離量を規定し、さらに磁性トナーの粒度分布を規定することにより、初めて上記課題を解決しうることを見出し、発明の完成に至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子とを含有する磁性トナーであって、

該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子が、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た少なくとも1種の金属酸化物微粒子、並びにチタン酸ストロンチウム微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であり、

10

該磁性トナーは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率を被覆率A(%)とし、該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被覆率B(%)としたときに、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[被覆率B/被覆率A]が0.50以上、0.85以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が、磁性トナー全量に対して、0.1質量%以上、3.0質量%以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)が60nm以上、300nm以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の負の電圧印加中での磁力分離試験における遊離率が10%以上であり、

20

該磁性トナーの、重量平均粒径(D4)の個数平均粒径(D1)に対する比[D4/D1]が1.30以下であることを特徴とする磁性トナー。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、苛酷環境放置後の初期画像において、濃度低下とカブリの発生を抑制できる磁性トナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】シリカ添加部数と被覆率の関係の一例を示す図

【図2】シリカ添加部数と被覆率の関係の一例を示す図

30

【図3】被覆率と静止摩擦係数の関係の一例を示す図

【図4】画像形成装置の一例を示す図

【図5】無機微粒子の外添混合に用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図

【図6】混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図

【図7】超音波分散時間と被覆率の関係の一例を示す図

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の磁性トナーは、結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子とを含有する磁性トナーであって、

40

該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子が、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た少なくとも1種の金属酸化物微粒子、並びにチタン酸ストロンチウム微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の85質量%以上がシリカ微粒子であり、

該磁性トナーは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率を被覆率A(%)とし、該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被覆率B(%)としたときに、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[被覆率B/被覆率A]が0.50以上、0.85以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が、磁性トナー全量に対して、0.1質量%以上、3.0質量%以下であり、

50

該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径 (D_1) が 60 nm 以上、 300 nm 以下であり、

該チタン酸ストロンチウム微粒子の負の電圧印加中での磁力分離試験における遊離率が 10% 以上であり、

該磁性トナーの、重量平均粒径 (D_4) の個数平均粒径 (D_1) に対する比 $[D_4/D_1]$ が 1.30 以下であることを特徴とする。

本発明者らの検討によれば、上記のような磁性トナーを用いることにより、苛酷環境放置後の初期画像においても濃度低下とカブリの発生を抑制できる。

ここで、苛酷環境放置後の初期画像における濃度低下とカブリの発生について、以下の原因で発生すると推測している。

苛酷環境下に放置した際には、磁性トナーは湿度や温度によって凝集塊が発生しやすくなる。これにより、現像スリーブ上や現像容器内で磁性トナーの流動性が低下してしまう。この状態で印字が行われると、磁性トナーの凝集塊は現像されにくいため、現像スリーブと現像ブレード間のニップ部で多数回の摺擦を受けることになる。現像スリーブ上で摺擦によってチャージアップした凝集塊は現像されにくくなるため、濃度低下を起こす原因となる。また、現像スリーブ上や現像容器内の流動性低下により、現像スリーブ上の帯電特性が不均一になると、静電潜像担持体に飛翔する穂にばらつきが生じるため、濃度低下を起こす原因となる。

さらに、現像容器内で流動性が低下することにより生じた凝集微粉が非画像領域へ飛翔しやすくなるため、カブリが発生しやすくなる。

すなわち、現像容器内や現像スリーブで磁性トナーの流動性が低下すると、現像スリーブ上での帯電性のバラツキや穂立ちのバラツキが大きくなるため、苛酷環境放置後の初期画像において、濃度低下やカブリの発生を起こしやすくなる。

さらに、装置を小型化するために小径の現像スリーブを用いる場合は、現像スリーブの曲率が大きく、現像ニップ部における現像領域が狭くなるため、磁性トナーが現像スリーブから静電潜像担持体に飛翔しにくくなり、濃度低下が生じやすくなる。

【0009】

このような、苛酷環境放置後における初期画像の濃度低下を抑制するためには、磁性トナーの流動性を高めるとともに、静電潜像担持体に飛翔する磁性トナーの帯電性のバラツキを抑制することが有効である。従来、流動性を高める技術、そして現像スリーブ上の帯電性のバラツキを低減する技術は多く提案されてきたが、それらの技術では苛酷環境放置後の初期画像の濃度低下を抑制するためには十分ではなかった。特に、小径の現像スリーブを備えた装置を用い、苛酷環境放置後に画出しを行った場合において、濃度低下やカブリを十分に抑制できるものではなかった。

本発明者らは検討の結果、粒度分布の狭い磁性トナーを特定の外添状態にすることにより、磁性トナーの流動性を高めることが可能となり、且つ、チタン酸ストロンチウム微粒子を適正に外添することにより、磁性トナーの静電潜像担持体への飛翔時にチタン酸ストロンチウム微粒子による剥離帯電を促進できることがわかった。その結果、磁性トナーのバイアス追従性が高まり、苛酷環境放置後の初期画像の濃度低下を抑制できるということを見出した。

【0010】

本発明の磁性トナーにおいては、

(1) 磁性トナー粒子表面にチタン酸ストロンチウム微粒子が存在し、該チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が、磁性トナー全量に対して、 0.1 質量% 以上、 3.0 質量% 以下であり、

(2) 該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径 (D_1) が 60 nm 以上、 300 nm 以下であり、

(3) 該チタン酸ストロンチウム微粒子の負の電圧印加中での磁力分離試験における遊離率が 10% 以上であり、

(4) 磁性トナーの、重量平均粒径 (D_4) の個数平均粒径 (D_1) に対する比 $[D_4/D_1]$

10

20

30

40

50

D1] が 1.30 以下であることが重要である。

上記チタン酸ストロンチウム微粒子を特定の遊離特性に制御するには、チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量及び磁性トナー粒子への付着状態などにより調整することができると筆者らは考える。

まず、磁性トナー全量に対するチタン酸ストロンチウム微粒子の含有量を 0.1 質量%以上、3.0 質量%以下にすることにより、現像領域における剥離帯電に必要な量のチタン酸ストロンチウム微粒子を、磁性トナー粒子に付着させることができる。チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が 0.1 質量%未満の場合は、チタン酸ストロンチウム微粒子の量が少ないため、現像領域における剥離帯電がほとんど起こらない。一方、チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量が 3.0 質量%を超える場合は、磁性トナーに付着したチタン酸ストロンチウム微粒子が過剰なため、現像容器内における剥離帯電が起きる。

次に、チタン酸ストロンチウム微粒子の負の電圧印加中での磁力分離試験における遊離率が 10%以上であり、好ましくは 15%以上、30%以下である。

そして、個数平均粒径 (D1) が 60 nm 以上、300 nm 以下のチタン酸ストロンチウム微粒子を負の電圧印加中での磁力分離試験において遊離率を高めるためには、チタン酸ストロンチウム微粒子を特定の外添状態に付着させることが重要である。すなわち、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た少なくとも 1 種の金属酸化物微粒子が存在する磁性トナー粒子表面に、チタン酸ストロンチウム微粒子がふんわり、かつ、ほぐれた状態で付着していることが重要である。小粒径のチタン酸ストロンチウム微粒子は凝集性が高い。一方で、ほぐれた状態では物理的な力により、磁性トナーからの遊離が起きにくい。このため、磁性トナー粒子にチタン酸ストロンチウム微粒子を弱い力で外添した場合、チタン酸ストロンチウム微粒子の凝集塊がほぐれずに外添される。凝集したチタン酸ストロンチウム微粒子は物理的な力により遊離しやすく、現像容器内で剥離帯電を起こす。一方、磁性トナー粒子にチタン酸ストロンチウム微粒子を強い力で外添した場合、チタン酸ストロンチウム微粒子の凝集塊はほぐれるが、磁性トナー粒子表面に埋め込まれてしまう。このため、現像領域において剥離帯電が起きない。そこで、シリカ微粒子等で磁性トナー粒子表面を被覆した後に、チタン酸ストロンチウム微粒子を強い力で外添することで、ふんわり、かつ、ほぐれた状態でチタン酸ストロンチウム微粒子を磁性トナー粒子表面に付着させることができる。チタン酸ストロンチウム微粒子の埋め込み度合いが低く、ほぐれた状態でチタン酸ストロンチウム微粒子を付着させることで、現像容器内の物理的な力では剥離帯電が起きず、現像領域での電気的な力によって剥離帯電が起きる。

負の電圧印加中の磁力分離試験におけるチタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率が大きい場合、現像領域における、チタン酸ストロンチウム微粒子の剥離率も大きくなる。つまり、負の電圧印加中の磁力分離試験における遊離率が大きく、本発明の範囲であるということは、現像領域でチタン酸ストロンチウム微粒子が剥離して剥離帯電が起きることを示している。該剥離帯電が起きると、現像領域において磁性トナーが潜像通りに飛翔するため、画像濃度の低下を抑制することができる。

【0011】

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を被覆率 A (%) とし、該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被覆率 B (%) としたときに、被覆率 A は 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 [被覆率 B / 被覆率 A、以下単に B / A ともいう] が 0.50 以上、0.85 以下であることが重要である。

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。

被覆率 A 及び、B / A が上記範囲を満足することにより、現像領域において、現像スリーブ上の磁性トナーの穂立ちがそのまま現像される「穂現像」から、トナー粒子 1 個 1 個がバラバラに現像される「クラウド現像」に大幅に近づくことが可能となる。

この理由について、以下のように推測している。

磁性トナーを用いる現象では、現象スリーブで搬送された磁性トナーは、現象ブレードと現象スリーブの当接部で、現象ブレード及び現象スリーブと接触し、その際の摩擦によって帯電する。そのため、現象されずに現象スリーブ上に磁性トナーが留まると、繰り返し摩擦を受け、帯電性にバラツキが生じてしまう。

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、磁性トナーが現象ブレード上や現象スリーブの近傍に留まりにくくなる。被覆率Aを70.0%より大きくしようとする、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、好ましくない。

10

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。

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、現象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。

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。

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。

20

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。

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

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。

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、定数として扱う事とする。

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象スリーブや現象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。

30

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乗に反比例する事が知られている。

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（ここでは現象スリーブや現象ブレード）との距離が離れている方が鏡映力は小さくなる。

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。

40

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象スリーブや現象ブレードと接する事により、磁性トナーと現象スリーブ又は現象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、磁性トナーと現象スリーブ又は現象ブレードとの付着力が低下する。

次に、磁性トナー粒子が直接現象スリーブ又は現象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。

無機微粒子の被覆率が高いと磁性トナー粒子が直接現象スリーブ又は現象ブレードと接する機会は減少し、磁性トナーは現象スリーブ又は現象ブレードに貼り付き難いと考えら

50

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、現像ブレード上や現像スリーブの近傍に留まりやすくなる。

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と、特許文献5などに記載の計算式で理論被覆率を導く事は可能である。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、無機微粒子が磁性トナー粒子表面で凝集した状態で存在する事もあるので、これらの手法で導き出された理論被覆率は本発明とは関連しない。

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。

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％）にシリカ微粒子の添加量（磁性トナー粒子 100 質量部に対するシリカの添加部数）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 $15\ \text{nm}$ のシリカ微粒子を用いた。理論被覆率を算出する際のシリカ微粒子の真比重は $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、磁性トナーの真比重を $1.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ 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 $15\ \text{nm}$ 、 $8.0\ \mu\text{m}$ の単分散の粒子とした。

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% を超える事はない。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。

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、無機微粒子の添加量から一義に被覆率を求める事は不可能である（図2参照）。なお、外添条件Aは図5の装置を用い、 $1.0\ \text{W}/\text{g}$ 、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、 $4000\ \text{rpm}$ 、処理時間2分の条件で混合したものである。

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の被覆率を用いた。

これまで述べてきたように、無機微粒子による被覆率を上げる事で部材への付着力を低減できると考えられる。そこで、無機微粒子の被覆率と部材との付着力について検証した。

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。

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。

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。

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から明らかなように、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事が分かる。この事から、無機微粒子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示唆される。

以上の結果をもとに本発明者らが鋭意検討したところ、無機微粒子の被覆率を制御することにより、流動性を高めることができることを見出した。また、前述のように、画像濃度の低下を抑制するために、チャージアップしたトナーの生成を抑制することが重要である。本発明者らの検討の結果、被覆率Aを高くすることにより、流動性を高めることができ、チャージアップしたトナーの発生の抑制を格段に向上させることができることがわかった。これはおそらく、現像ブレードに付着しうる接着性の高いトナーが多少存在したと

10

20

30

40

50

しても、被覆率Aが高いことにより、磁性トナーと現像ブレードとの付着力が低くなるために、全体として磁性トナーの流動性が高まるためだと考えられる。

【0012】

一方、 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(磁性トナー粒子から離れて挙動できる状態)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に対して、遊離可能な無機微粒子が滑ることにより、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。

10

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、及び、容易に遊離しうる無機微粒子がともに、一次粒子の個数平均粒径($D1$)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Bを算出する際には、一次粒子の個数平均一次粒径($D1$)が50nm以下の無機微粒子に着目した。

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、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、静電潜像を磁性トナーによって現像する工程において、磁性トナー一粒がほぐれて静電潜像担持体に飛翔するため、上述の外添剤の状態を示す磁性トナーの場合には、クラウド現像が初めて可能となる。特に小型化のために、現像スリーブを小径にした場合に発生しやすい、流動性低下を大幅に減らすことが可能となる。

20

【0013】

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く、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、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。変動係数が10.0%を超える場合は、磁性トナー表面の被覆状態が均一でないため、磁性トナー間の凝集力が低減しにくい。

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。

30

【0014】

さらに、本発明の磁性トナーは、重量平均粒径($D4$)の個数平均粒径($D1$)に対する比 $[D4/D1]$ が1.30以下であることが重要である。好ましくは1.26以下である。上述のような粒度分布がシャープな磁性トナー粒子に、被覆率A、 B/A 、そしてチタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率が特定の範囲を満足する外添状態とすることにより、初めて「苛酷環境放置後の濃度低下」を抑制できるようになる。

この理由について筆者らは以下のように推測している。

磁性トナーを苛酷環境のような厳しい条件に放置すると、磁性トナーの内部から結着樹脂の低分子量成分や離型剤などが染み出してくるため、現像スリーブや現像容器内で磁性トナーの凝集性が高まることになる。粒度分布が狭い磁性トナーでは、磁性トナーが均等に現像スリーブや隣接する磁性トナーに接することになり、苛酷環境に放置した際に生じる凝集塊が小さくなる。これにより、粒度分布を上述の範囲に制御した本発明の磁性トナーは、苛酷環境放置後も現像スリーブ上の穂立ちが均一で低いものであることにより、磁性トナーがほぐれて静電潜像担持体に飛翔するクラウド現像になる。

40

また、粒度分布が狭い磁性トナーではチタン酸ストロンチウム微粒子が磁性トナー粒子に均一に付着しやすいため、粒子間でのチタン酸ストロンチウム微粒子の付着量にバラツキが少なくなる。これにより、現像スリーブから静電潜像担持体へ飛翔する磁性トナーにおけるチタン酸ストロンチウム微粒子量が均一になり、剥離帯電による帯電性のバラツキを抑制する効果がより大きくなる。

以上、被覆率A、 B/A 、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率、そして粒度分布を

50

本件の範囲内に制御することにより、現像工程においてクラウド現像と効率的な剥離帯電の発生を達成でき、苛酷環境放置後においてもバイアス追従性が高まり、濃度低下とカブリを抑制することができる。と考える。

【0015】

本発明において、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。

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、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル等を用いることができ、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。この中でも特にスチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性等の点で好ましい。

【0016】

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。磁性トナーのガラス転移温度が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。

【0017】

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、本発明においては、負帯電性トナーであることが好ましい。

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挙げられる。市販品の具体例として、Spilon Black TRH、T-77、T-95（保土谷化学工業（株））、BONTRON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）が挙げられる。

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質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1乃至5.0質量部である。

【0018】

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離型剤を配合しても良い。離型剤としては公知の全ての離型剤を用いる事が出来る。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、ペトロラクト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、フィッシュアトロプシユ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体、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事が出来る。

本発明の磁性トナーに離型剤を用いる場合、その配合量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上、10質量部以下であることが好ましい。離型剤の配合量が上記範囲であると、定着性が向上するとともに、磁性トナーの保存安定性が損なわれない。

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

離型剤の示差走査熱量計（DSC）で測定される最大吸熱ピークのピーク温度（以下、融点ともいう）は、60℃以上、140℃以下である事が好ましく、より好ましくは70℃以上、130℃以下である。最大吸熱ピークのピーク温度（融点）が60℃以上、140℃以下であると定着時に磁性トナーが可塑化しやすく、定着性が良化する。また、長期間保存しても離型剤の染み出し等も生じ難く好ましい。

本発明において、離型剤の最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、測定試料約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで測定を行う。尚、測定においては、一度200℃まで昇温させ、続いて10℃/minで30℃まで降温し、その後再度、10℃/minで昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線から離型剤の最大吸熱ピークのピーク温度を求める。

【0019】

本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性体としては、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アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、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の混合物等が挙げられる。

これらの磁性体は一次粒子の個数平均粒径が2μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.05乃至0.50μmである。

また、79.6kA/m印加での磁気特性として、抗磁力（Hc）1.6乃至12.0kA/mであることが好ましく、磁化の強さ（σs）が30乃至90Am²/kgであることが好ましく、より好ましくは40乃至80Am²/kgであり、残留磁化（σr）が1乃至10Am²/kgであることが好ましく、より好ましくは1.5乃至8Am²/kgである。

本発明の磁性トナーは、磁性体の含有量が、35質量%以上、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、40質量%以上、50質量%以下である。

磁性体の含有量をこの範囲とすることにより、本発明において望ましい誘電特性に制御しやすい。

磁性体の含有量が、35質量%未満の場合には、誘電特性を調整しにくくなるだけでなく、現像スリーブ内のマグネットロールとの磁気引力が低下し、カブリが発生しやすくなる傾向にある。一方、50質量%を超える場合には、上記同様に誘電特性を調整しにくくなるだけでなく、現像性が低下しやすい傾向にある。

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、TGA7を用いて測定することができる。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度25℃/分で常温から900℃まで、磁性トナーを加熱し、100～750℃まで間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。

【0020】

本発明の磁性トナーは磁場79.6kA/mにおける、残留磁化（σr）の磁化の強さ（σs）に対する比[σr/σs]が0.09以下である事が好ましく、より好ましくは0.06以下である。[σr/σs]が小さいと言う事は、磁性トナーの残留磁化が小さい事を意味する。

ここで、磁性一成分現像について考えると、トナー担持体内部に存在する多極のマグネットの影響で磁性トナーはトナー担持体に取り込まれたり、吐き出されたりする。吐き出された磁性トナー（トナー担持体から離れた磁性トナー）は[σr/σs]が小さいと磁気凝集し難い。このような磁性トナーが再び取り込み極でトナー担持体に付着し、当接部に突入すると磁気凝集していないため、トナー量の規制がきちんに行われ、トナー担持体

上の磁性トナー量が安定する。このため、現像ブレードと現像スリーブとの当接部での磁性トナー量が安定化し、該当接部での磁性トナーの入れ替わりが極めて良好となり、帯電量分布が非常にシャープになる。その結果、ゴーストが良化するばかりでなく、画像濃度がより高く、カブリの少ない画像を得る事ができる。

なお、 $[\sigma_r / \sigma_s]$ は、磁性トナーが含有する磁性体の粒径、形状、および、磁性体を製造する際に添加する添加剤を調整することで、上記範囲に調整することが可能である。具体的には、磁性体にシリカやリン等を添加する事によって σ_s を高く保ったまま、 σ_r をより低くする事が可能となる。また、磁性体の表面積が小さいほど σ_r は小さくなり、形状は八面体よりも磁気異方性が小さな球形の方が σ_r は小さくなる。これらを組み合わせる事により、 σ_r を非常に低くする事が可能となり、 $[\sigma_r / \sigma_s]$ を 0.09 以下に

10

制御する事が出来る。本発明において磁性トナー、及び磁性体の磁化の強さ (σ_s) 及び残留磁化 (σ_r) は、振動型磁力計 VSM P-1-10 (東英工業社製) を用いて、25℃の室温にて外部磁場 79.6 kA/m で測定する。磁気特性を、外部磁場が 79.6 kA/m にて測定する理由についてであるが、一般的に、トナー担持体中に固定されているマグネットローラの現像極の磁力は 79.6 kA/m (1000 エルステッド) 前後である。このため、外部磁場 79.6 kA/m で残留磁化を測定する事により現像領域でのトナー挙動を捉える事が出来るからである。

【0021】

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を含有する。

20

磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子としてはシリカ微粒子、チタニア微粒子、及びアルミナ微粒子が挙げられ、それら微粒子表面に疎水化処理を施したものも好適に用いる事が出来る。

また、本発明において磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子は、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た少なくとも 1 種の金属酸化物微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の 85 質量%以上がシリカ微粒子であることが重要である。さらには、該金属酸化物微粒子中の 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、磁性トナー間の凝集力低減の点でも優れているためである。

30

磁性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。

さらに、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子はシリカ微粒子が主成分であることが好ましい。具体的には、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子は、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た少なくとも 1 種の金属酸化物微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の 80 質量%以上がシリカ微粒子であることが好ましい。より好ましくは 90 質量%以上がシリカ微粒子である。これは、上記と同様の理由であると推察しており、帯電性付与及び流動性付与の点でシリカ微粒子が最も優れており、これにより磁性トナーの帯電の立ち上がりが素早くなる。その結果、高い画像濃度を得る事が出来、非常に好ましい。

40

ここで、磁性トナー粒子表面に存在する金属酸化物微粒子中の 85 質量%以上、及び磁性トナー粒子表面に固着された金属酸化物粒子中の 80 質量%以上を、それぞれシリカ微粒子とするには、無機微粒子添加の量やタイミングにより調整すればよい。

また、後述する無機微粒子の定量方法によりその存在量を確認することが可能である。

【0022】

本発明における無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径 (D_1) は、5 nm 以上、50 nm 以下であることが好ましい。より好ましくは一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が 10 nm 以上、35 nm 以下である。

無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が上記範囲であることにより、被覆率 A

50

、及び B/A を適正に制御しやすい。一次粒子の個数平均粒径 ($D1$) が 5 nm 未満であると、無機微粒子同士が凝集しやすく、 B/A の値が大きくなりにくいだけでなく、被覆率 A の変動係数が大きくなりやすい。一方、一次粒子の個数平均粒径 ($D1$) が 50 nm より大きいと、無機微粒子の添加量を多くしても、被覆率 A が小さくなりやすく、さらに無機微粒子が磁性トナー粒子に固着しにくいため、 B/A の値も小さくなりやすい。すなわち、一次粒子の個数平均粒径 ($D1$) が 50 nm より大きい場合には、前述の付着力低減やベアリング効果が得られにくい。

【0023】

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

10

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。

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。

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。

20

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事が出来、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事が可能である。

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表面を均一に処理し易く、非常に好ましい。

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。

本発明に用いられる無機微粒子において、無機微粒子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、無機微粒子を有機ケイ素化合物とシリコンオイルにより処理したものである。疎水化度が好適に制御できるからである。

30

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。

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 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。

本発明で用いられるシリカ微粒子、チタニア微粒子、及びアルミナ微粒子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、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものがより好ましい。

40

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。

ここで、無機微粒子の添加量は、磁性トナー粒子 100 質量部に対して、無機微粒子 1.5 質量部以上、 3.0 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは、 1.5 質量部以上、 2.6 質量部以下、さらに好ましくは、 1.8 質量部以上、 2.6 質量部以下で

50

ある。

無機微粒子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を適正に制御しやすく、さらに画像濃度やカブリの点でも好ましい。

無機微粒子の添加量が3.0質量部を超える場合には、外添装置や外添方法を工夫しても、無機微粒子が遊離することに起因して、画像上にスジなどが発生しやすくなる。

本発明の磁性トナーには、上記無機微粒子に加えて、一次粒子の個数平均粒径(D1)が80nm以上、3μm以下の粒子を添加してもよい。例えばフッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末などの研磨剤；シリカ等のスペーサー粒子を本発明の効果に影響を与えない程度に少量用いることもできる。

【0024】

<無機微粒子の定量方法>

(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。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、コーヒーミルにより混合する。

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。

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。

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5nm以上、50nm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5nm以上、50nm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。

(2) 磁性トナー粒子から無機微粒子の分離

磁性トナー5gを、精密天秤を用いて200mlの蓋付きポリカップに秤量し、メタノールを100ml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回繰り返したのち、10%NaOHを100ml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、軽く混合したのち、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、粒子A中に残存する。

(3) 粒子A中のSi強度測定

3gの粒子A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。

10

20

30

40

50

(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。磁石により磁性粒子を引き付け、上澄み液を捨てる。この作業を5回繰り返し、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解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ことが好ましく、加熱後に得られた粒子Cを、磁性トナーに含有されていた磁性体と近似することができる。

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。

10

(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。

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％）

20

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／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／100}

(6) 磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子において、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。

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の除去」操作をした後の磁性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。

30

【0025】

本発明の磁性トナーは、磁性トナー粒子にチタン酸ストロンチウム微粒子が外添される。

該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)は60 nm以上、300 nm以下であり、好ましくは70 nm以上、250 nm以下であり、更に好ましくは80 nm以上、200 nm以下である。チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)が60 nm未満の場合は、チタン酸ストロンチウム微粒子の比表面積が増大し、吸湿特性が悪化し、現像剤の帯電低下を引き起こす。また、本体部材への付着により画像の乱れを引き起こし、更には、本体部材の寿命を縮める原因となり易い。一方、チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)が300 nmを超える場合は、現像容器内の物理的な力によってチタン酸ストロンチウム微粒子が磁性トナーから剥離しやすいため、剥離帯電によりチャージアップした磁性トナーが現像スリーブ上に滞留してしまう。これにより、濃度低下が発生する。また、個数平均粒径(D1)が300 nmを超えるチタン酸ストロンチウム微粒子を強い力で磁性トナー粒子表面に埋め込んだ場合、現像容器内で剥離せず、さらに現像領域における電気的な力によってもチタン酸ストロンチウム微粒子が磁性トナーから剥離しない。このため、現像領域において剥離帯電が起きず、磁性トナーが潜像通りに現像しなくなる。

40

該チタン酸ストロンチウム微粒子の個数平均粒径(D1)については、電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真から100個の粒径を測定して、その算術平均を求めた。球状粒子に関しては、その直径、楕円形球状粒子に関しては短径と長径の平均値をもって、

50

前記粒子の粒径とし、それらの平均値を求め個数平均粒径（D1）とした。

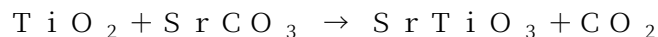
該チタン酸ストロンチウム微粒子の含有量は、外添剤を含めた磁性トナー全量に対して、0.1質量%以上、3.0質量%以下であり、好ましくは0.2質量%以上、2.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.3質量%以上、1.0質量%以下である。この範囲内で添加した場合、十分な添加効果が得られるため、現像器内でのチャージアップを抑制でき、且つ、現像領域における剥離帯電が十分に引き起こされ、濃度低下やカブリといった問題の発生を抑制できる。

【0026】

チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法としては、特に制限を受けないが、例えば、以下の方法で製造される。

一般的なチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法として、酸化チタンと炭酸ストロンチウムとの固相反応後、焼結する方法が挙げられる。

この製造方法において採用される公知の反応は下記式によって表すことができる。



すなわち、酸化チタンと炭酸ストロンチウムを含む混合物を洗浄、乾燥後、焼結させて、機械粉碎、分級を行い、作製される。この時、原材料、及び焼成条件を調整することにより、チタン酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、および酸化チタンを含有する複合無機微粉体を得ることができる。

原料である炭酸ストロンチウムは、 SrCO_3 組成を有する物質であれば、特に制限されず、何れの市販のものも用いることができる。原料として用いられる炭酸ストロンチウムの好ましい個数平均粒径は30nm以上、200nm以下であり、さらに好ましくは50nm以上、150nm以下である。

また、原料である酸化チタンは、 TiO_2 組成を有する物質であれば特に制限されない。前記酸化チタンの例には、硫酸法によって得られたメタチタン酸スラリー（未乾燥の含水酸化チタン）、酸化チタン粉体、などが含まれる。好ましい酸化チタンは、硫酸法によって得られたメタチタン酸スラリーである。これは、水系湿式中での均一分散性に優れているためである。酸化チタンの好ましい個数平均粒径は20nm以上、50nm以下である。

これら必須原料のモル比率は特に制限されないが、好ましくは、 $\text{TiO}_2 : \text{SrCO}_3 = 1.00 : 0.80 \sim 1.00 : 1.10$ であり、 TiO_2 、 SrCO_3 のどちらか一方が過剰であると、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の収率が悪化してしまう場合がある。

前記焼結は、温度500～1300℃で行うことが好ましく、更に好ましくは650～1100℃である。焼成温度が1300℃より高いと、粒子間での焼結による2次凝集が起こり易くなり粉碎工程における負荷が大きくなる。また、焼成温度が600℃より低いと、未反応成分が多く残り、安定したチタン酸ストロンチウム微粒子の製造が困難である。

また、好ましい焼成時間は0.5～16時間であり、更に好ましくは1～5時間である。焼成時間が16時間より長いと同様に炭酸ストロンチウム及び酸化チタンが全て反応し、得られるチタン酸ストロンチウム粒子が2次凝集してしまう場合があり、焼成時間が0.5時間より短いと未反応成分が多く残り、安定したチタン酸ストロンチウム微粒子の製造が困難である。

一方、焼結工程を経ないチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法として、硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水酸化チタンスラリーのpHを調整して得たチタニアゾルの分散液に、ストロンチウムの水酸化物を添加して、反応温度まで加温することで合成する方法がある。該含水酸化チタンスラリーのpHは0.5～1.0とすることで、良好な結晶化度及び粒径のチタニアゾルが得られる。

又、チタニアゾル粒子に吸着しているイオンを除去する目的で、該チタニアゾルの分散液に、水酸化ナトリウムの如きアルカリ性物質を添加することが好ましい。このときナトリウムイオン等を含水酸化チタン表面に吸着させないために、該スラリーのpHを7以上

10

20

30

40

50

にしないことが好ましい。又、反応温度は60℃～100℃が好ましく、所望の粒度分布を得るためには昇温速度を30℃／時間以下にすることが好ましく、反応時間は3～7時間であることが好ましい。

上記の如き方法により製造されたチタン酸ストロンチウム微粒子を脂肪酸又はその金属塩で表面処理を行う方法としては以下の方法がある。たとえば、Arガス又はN₂ガス雰囲気下、チタン酸ストロンチウム微粒子スラリーを脂肪酸ナトリウム水溶液中に入れ、ペロブスカイト型結晶表面に脂肪酸を析出させることができる。また、たとえばArガス又はN₂ガス雰囲気下、チタン酸ストロンチウム微粒子スラリーを脂肪酸ナトリウム水溶液中に入れ、攪拌しながら、所望の金属塩水溶液を滴下することで、ペロブスカイト型結晶表面に脂肪酸金属塩を析出、吸着させることができる。例えばステアリン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウムを用いればステアリン酸アルミニウムを吸着させることができる。

10

【0027】

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乃至10.0μmであることが好ましく、より好ましくは、7.0μm乃至9.0μmである。

また、本発明の磁性トナーは、チタン酸ストロンチウム微粒子の磁性トナー粒子への付着性を向上させ、現像容器内のチャージアップを抑制する観点から、走査型プローブ顕微鏡で測定される本発明の磁性トナー粒子の平均面粗さ(R_a)が30.0nm以上、70.0nm以下であることが好ましい。

20

磁性トナー粒子の平均面粗さが30.0nmより小さい場合、磁性トナー粒子表面の凹凸が少ないため、隣接する磁性トナーとの摩擦力によってチタン酸ストロンチウム微粒子が遊離しやすく、現像容器内で剥離帯電が起きる。一方、磁性トナー粒子の平均面粗さが70.0nmより大きい場合、磁性トナー粒子表面の凹凸によりチタン酸ストロンチウム微粒子を均一に拡散させることができなくなり、チタン酸ストロンチウム微粒子が凝集する。これにより、現像領域におけるチタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率が低下する。磁性トナー粒子の平均面粗さが30.0nm以上、70.0nm以下の場合、磁性トナー粒子の凹凸が適切であるため、磁性トナー粒子にチタン酸ストロンチウム微粒子をより均一に拡散させることができる。さらに、磁性トナー粒子表面に微小な凹凸があることによって、隣接する磁性トナーとの摩擦力を拡散させることができるため、現像容器内でのチタン酸ストロンチウム微粒子の遊離を防ぐことができる。その結果、画像濃度が高く、カブリが少ない画像を得ることができる。

30

【0028】

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。

本発明の磁性トナーは、被覆率A、B/A、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率及び[D₄/D₁]を調整することができ、好ましくは被覆率Aの変動係数、及び磁性トナー粒子の平均面粗さ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。

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、離型剤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してから、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溶融、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめる。

40

得られた溶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。

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

50

；レーディゲミキサー（マツボー社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン株式会社製）等が挙げられる。

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（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、ニダールニーダー（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。

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（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング）等が挙げられる。

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、磁性トナー粒子の平均面粗さ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、平均面粗さの値が大きくなり、排気温度を高く（例えば50℃前後）すると、平均面粗さの値が小さくなる。

上記分級機としては、クラッシャー、マイクロンクラッシュファイアー、スペディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；マイクロンセパレータ、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）等が挙げられる。

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）；レゾナシブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；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（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

この中で、 $[D4/D1]$ を調整するためには、微粉、および、粗粉の量を調整する事が好ましく、エルボージェットを好適に用いる事が出来る。具体的には、微粉量を少なくする事で $[D4/D1]$ を小さくする事が出来る。

【0029】

チタン酸ストロンチウム微粒子及び無機微粒子（以下単に、無機微粒子ともいう）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 、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率及び被覆率Aの変動係数を容易に制御できる点で図5に示すような装置が好ましい。

図5は、本発明に用いられる無機微粒子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 、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率及び被覆率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。

一方、図6は、上記混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図である。

以下、上記無機微粒子の外添混合工程について図5及び図6を用いて説明する。

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。

本体ケーシング 1 の内周部と、攪拌部材 3 との間隙（クリアランス）は、磁性トナー粒子に均一にシェアを与え、磁性トナー粒子表面に無機微粒子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。

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 5 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。

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ェ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 mm 以上 5 mm 以下程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 800 mm 程度の場合は、10 mm 以上 30 mm 以下程度とすればよい。

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

図 6 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を回転体の軸方向の一方向に送り用攪拌部材 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り用攪拌部材 3 b として形成されている。

ここで、図 5 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。

すなわち、図 6 に示すように、送り用攪拌部材 3 a の板面は送り方向（13）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（12）に磁性トナー粒子及び無機微粒子を送るように傾斜している。

これにより、「送り方向」への送り（13）と、「戻り方向」への送り（12）とを繰り返しながら、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子の外添混合処理を行う。

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。

図 6 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。

さらに、図 6 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を、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、図 6 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 6 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。

なお、羽根の形状に関しては、図 6 に示すような形状以外にも、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。

以下、図 5 及び図 6 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。

図 5 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

10

20

30

40

50

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。

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

更に、図 5 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。

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

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

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 、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率及び被覆率 A の変動係数を得るうえで好ましい。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。

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。

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。

外添混合時の攪拌部材の回転数については特に限定されないが、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 、チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率及び被覆率 A の変動係数を得やすくなる。

さらに、本発明において、特に好ましい処理方法は、外添混合処理操作の前に、プレ混合工程を持たせることである。プレ混合工程を入れることにより、無機微粒子が磁性トナー粒子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。

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が固着されてしまう場合がある。

さらに、本発明において、チタン酸ストロンチウムの遊離率を高めるために特に好ましい処理方法は、無機微粒子（例えば、シリカ微粒子）のみで外添混合処理を行った後に、チタン酸ストロンチウムを添加して外添混合処理を行うことである。磁性トナー粒子表面を無機微粒子（例えば、シリカ微粒子）で被覆することにより、チタン酸ストロンチウム

10

20

30

40

50

を埋め込まずに磁性トナー粒子表面に分散させることができ、さらにチタン酸ストロンチウムの遊離率を高めることができる。

より具体的には、無機微粒子（例えば、シリカ微粒子）のみの外添処理条件として、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて、攪拌部材の回転数を3000rpm以上、4000rpm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。シリカ微粒子のみの外添処理条件として、回転数が3000rpmより低い、或いは処理時間が0.5分より短い場合には、シリカ微粒子と磁性トナー粒子が十分に均一混合されにくい。一方、シリカ微粒子のみの外添処理条件として、4000rpm以上、或いは処理時間が1.5分より長い場合には、シリカ微粒子が磁性トナー粒子表面に埋め込まれてしまう場合がある。

10

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

【0030】

次に、本発明の磁性トナーを好適に使用できる画像形成装置の一例を図4に沿って具体的に説明する。図4において、100は静電潜像担持体（以下、感光体とも呼ぶ）であり、その周囲に帯電部材117（以下、帯電ローラーともよぶ）、トナー担持体102を有する現像器140、転写部材114（以下、転写ローラーともよぶ）、クリーナー116、定着器126、レジスタローラー124等が設けられている。静電潜像担持体100は帯電部材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部材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116に収納される。

20

【0031】

次に、本発明に係る各物性の測定方法に関して記載する。

<被覆率Aの算出>

30

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。

（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。

（2）S-4800観察条件設定

40

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出来る。

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20～40μA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

50

移動させる。

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[0.8kV]、エミッション電流を[20μA]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ブ電流を[Normal]に、焦点モードを[UHR]に、WDを[3.0mm]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。

(3) 磁性トナーの個数平均粒径(D1)算出

10

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。

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。

20

(4) 焦点調整

(3)で得た、個数平均粒径(D1)の±0.1μm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。

30

(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。磁性トナー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。

40

(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。

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。

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

50

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。

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24000～26000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。

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。

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

10

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。

【0032】

<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。

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

【0033】

<被覆率Bの算出>

20

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。

(1) 固着されていない無機微粒子の除去

固着されていない無機微粒子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。

一例として、図5の装置を使用して、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。

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。

30

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。

超音波振動機UH-50（株式会社エスエムテール製、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、超音波をかけた後、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。

40

(2) 被覆率Bの算出

上述の乾燥後の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。

【0034】

<無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径の測定方法>

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

上述した「被覆率Aの算出」と同様に（1）～（3）まで操作を行い、（4）と同様に

50

磁性トナー表面を倍率5万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10万倍とした後に(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、10万倍にてピントを合わせる。

その後、磁性トナー表面上の少なくとも300個の無機微粒子について粒径を測定して、一次粒子の個数平均粒径(D1)を求める。ここで、無機微粒子は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるものの最大径を求め、得られた最大径を算術平均することによって、一次粒子の個数平均粒径(D1)を得る。

【0035】

<磁性トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)の測定方法>

磁性トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)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2万5千チャンネルで行う。

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

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。

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 μ m」(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 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

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 μ mから60 μ mまでに設定する。

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250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200ml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/秒にて行なう。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100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30ml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0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHz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120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetor 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3l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

10

20

30

40

50

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)の電解質水溶液を滴下し、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)および個数平均粒径(D1)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)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0036】

<磁性トナー粒子の平均面粗さの測定方法>

磁性トナー粒子の平均面粗さは走査型プローブ顕微鏡を用いて測定される。以下に、測定方法の例を示す。

プローブステーション：SPI3800N(セイコーインスツルメンツ(株)製)

測定ユニット：SPA400

測定モード：DFM(共振モード)形状像

カンチレバー：SI-DF40P

解像度：Xデータ数 256

Yデータ数 128

本発明においては、磁性トナー粒子の表面の1μm四方のエリアを測定する。測定するエリアは、走査型プローブ顕微鏡で測定される磁性トナー粒子表面の、中央部の1μm四方のエリアとする。測定する磁性トナー粒子は、コールター・カウンター法で測定される重量平均粒径(D4)に等しい磁性トナー粒子をランダムに選択して、その磁性トナー粒子を測定する。測定されたデータは、2次補正を行う。異なる磁性トナー粒子を5個以上測定し、得られたデータの平均値を算出して、その磁性トナー粒子の平均面粗さとする。

磁性トナー粒子に外添剤が外添されているトナーにおいて、磁性トナー粒子の表面を、走査型プローブ顕微鏡を用いて測定する場合は外添剤を取り除く必要があり、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) 磁性トナー粒子45mgをサンプル瓶に入れ、メタノールを10ml加える。
- 2) 超音波洗浄機で1分間試料を分散させて外添剤を分離させる。
- 3) 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る。
- 4) 上記2)、3)を計3回行い、得られた磁性トナー粒子を、真空乾燥機を用い、室温で十分に乾燥させる。

外添剤を取り除いた磁性トナー粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、外添剤がなくなっているのを確認した後、走査型プローブ顕微鏡で磁性トナー粒子の表面観察をする。外添剤が十分に取り除ききれていない場合には、外添剤が十分に取り除かれるまで2)、3)を繰り返し行った後に走査型プローブ顕微鏡での磁性トナー粒子の表面観察を行う。

2)、3)に代わる外添剤を取り除く他の方法としては、アルカリで外添剤を溶解させる方法が挙げられる。アルカリとしては水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

以下、平均面粗さ(Ra)について説明する。

本発明における平均面粗さ(Ra)は、JIS B0601で定義されている中心線平均粗さRaを、測定面に対して適用できるように三次元に拡張したものである。基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値で、次式で表される。

【0037】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dX dY$$

【0038】

<チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率の測定方法>

磁性トナーからチタン酸ストロンチウム微粒子を分離するために、(株)エトワス社製帯電分離式帯電量測定装置を用いる。上記測定装置を用いることで、磁性トナー中のチタン酸ストロンチウム微粒子を余すことなく効果的に分離することができる。磁性トナーとチタン酸ストロンチウム微粒子を分離する際、一回に5.0gの磁性トナーを用いた。

装置のスリーブに磁性トナーをセットし、-3kVの印加電圧を与えながら、1分間、2000rpmにてスリーブ内部の磁石(1000ガウス)を回転させる。すると、スリーブ外周に5mmの間隔を空けて配置した円筒(ステンレス製)の内側にチタン酸ストロンチウム微粒子のみが飛翔し、スリーブ上に磁性トナーのみが残る。この磁性トナーをサンプリングし、そのサンプルを蛍光X線にて測定する。その時、サンプル(磁性トナー)に含まれる金属元素(今回の場合はストロンチウム)のX線強度を測定する。そして、チタン酸ストロンチウム微粒子を分離前の磁性トナーと分離後の磁性トナーの両方について、それぞれのチタン酸ストロンチウム微粒子の蛍光X線強度(チタン酸ストロンチウム微粒子を分離する前の蛍光X線強度 $[X_1]$ 及び分離した後の蛍光X線強度 $[X_2]$)を測定する。遊離率は下記式で得られる。

(式):チタン酸ストロンチウム微粒子の遊離率(%) = $\{1 - X_2 / X_1\} \times 100$
【0039】

<磁性トナー全量に対するチタン酸ストロンチウム微粒子の含有量の測定方法>

磁性トナー全量に対するチタン酸ストロンチウム微粒子の含有量を測定するために、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」(PANalytical社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQver. 4.0F」(PANalytical社製)を用いる。尚、X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径(コリメーターマスク径)は27mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーションカウンタ(PC)、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ(SC)で検出する。

測定サンプルは、専用のプレス用アルミリングの中にサンプル約4gを入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」(前川試験機製作所社製)を用いて、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ約2mm、直径約39mmに成型したペレットを用いる。

上記条件で測定を行い、得られたX線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりのX線光子の数である計数率(単位: cps)からその濃度を算出し、検量線から磁性トナー全量に対するチタン酸ストロンチウム微粒子の含有量(質量%)を算出する。

【実施例】

【0040】

以下、本発明を製造例及び実施例により更に具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0041】

<チタン酸ストロンチウム微粒子1の製造例>

硫酸チタニル粉末を蒸留水に、溶液中のTi濃度が1.5(mol/l)となるように溶解した。次いで、この溶液に反応終了時の硫酸濃度が2.8(mol/l)になるように、硫酸及び蒸留水を添加した。この溶液を、密閉した容器中で、110℃で36時間加熱し、加水分解反応を行った。その後、水洗浄を行い十分に硫酸、不純物を除去し、メタチタン酸スラリーを得た。このスラリーに、酸化チタンに対して等モル量になるように炭酸ストロンチウム(個数平均粒径80nm)を添加する。水系媒体中で十分に混合した後、洗浄、乾燥し、その後、1000℃にて4時間焼結し、機械的衝撃力による粉碎、分級を経て個数平均粒径110nmのチタン酸ストロンチウム微粒子1を得た。得られたチタン酸ストロンチウム微粒子1の個数平均粒径を表1に示す。

<チタン酸ストロンチウム微粒子2～8の製造例>

上記メタチタン酸スラリーを用い、使用する炭酸ストロンチウムの粒径、及び焼成条件を表1に示すように変更し、粉碎、分級条件を適宜調整する以外は、チタン酸ストロンチウム微粒子1の製造例と同様にして、チタン酸ストロンチウム微粒子2～8を得た。得ら

れたチタン酸ストロンチウム微粒子 2～8 の個数平均粒径を表 1 に示す。

【0042】

＜チタン酸ストロンチウム微粒子 9 の製造例＞

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pH を 0.7 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に NaOH を添加し、分散液の pH を 5.0 に調整し、上澄み液の電気伝導度が $70 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返しした。

該含水酸化チタンに対し、0.98 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて SUS 製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で $0.5 \text{ mol}/\text{リットル}$ になるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを 80°C まで $7^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 80°C に到達してから 6 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子 9 を得た。該チタン酸ストロンチウム微粒子 9 の個数平均粒径を表 1 に示す。

【0043】

【表 1】

	原料の SrCO_3 粒径(nm)	焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	焼成時間 (h)	チタン酸ストロンチウムの 個数平均粒径(nm)
チタン酸ストロンチウム微粒子 1	80	900	4	110
チタン酸ストロンチウム微粒子 2	80	850	6	80
チタン酸ストロンチウム微粒子 3	150	800	7	200
チタン酸ストロンチウム微粒子 4	80	800	8	70
チタン酸ストロンチウム微粒子 5	160	850	5	250
チタン酸ストロンチウム微粒子 6	180	900	5	300
チタン酸ストロンチウム微粒子 7	50	900	3	60
チタン酸ストロンチウム微粒子 8	210	800	7	350
チタン酸ストロンチウム微粒子 9	—	—	—	100

【0044】

＜磁性体 1 の製造例＞

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対して珪素元素換算で 0.60 質量%となる量の SiO_2 、鉄元素に対してリン元素換算で 0.15 質量%となる量のリン酸ソーダを混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85°C で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 7.5 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して、一次粒子の個数平均粒径が $0.21 \mu\text{m}$ 、磁場 $9.6 \text{ kA}/\text{m}$ （1000 エルステッド）における磁化の強さが $66.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が $4.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ の磁性体 1 を得た。

＜磁性体 2 の製造例＞

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対して珪素元素換算で 0.60 質量%となる量の SiO_2 を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85°C で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8.5 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して、一次粒子の個数平均粒径が $0.22 \mu\text{m}$ 、磁場 $9.6 \text{ kA}/\text{m}$ （1000 エルステッド）における磁化の強さが $66.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、

残留磁化が $5.9 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ の磁性体 2 を得た。

<磁性体 3 の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85°C で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 12.8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して、一次粒子の個数平均粒径が $0.20 \mu\text{m}$ 、磁場 79.6 kA/m （1000 エルステッド）における磁化の強さが $65.9 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化が $7.3 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ の磁性体 3 を得た。

10

【0045】

<磁性トナー粒子 1 の製造>

・スチレン／*n*-ブチルアクリレート共重合体 1 100.0 質量部
（表 2 における、St／nBA 共重合体 1）
（スチレン及び *n*-ブチルアクリレートの質量比が 78：22、ガラス転移温度（T_g）が 58°C 、ピーク分子量が 8500）

・磁性体 1 95.0 質量部
・ポリエチレンワックス（融点： 102°C ） 5.0 質量部
・モノアゾ染料の鉄錯体（T-77：保土谷化学工業（株）製） 2.0 質量部

20

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。その後、回転数 250 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 145°C となるように設定温度を調節し、混練した。

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 25.0 kg/h とし、排気温度が 38°C になるようエアー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（D₄）が $8.4 \mu\text{m}$ 、平均面粗さ（R_a）が 42.4 nm の磁性トナー粒子 1 を得た。磁性トナー粒子 1 の製造条件を表 2 に示す。

30

<磁性トナー粒子 2 の製造>

磁性トナー粒子 1 の製造において、磁性体 1 の代わりに、磁性体 2 を用いた以外は同様にして、重量平均粒径（D₄）が $8.5 \mu\text{m}$ 、平均面粗さ（R_a）が 42.0 nm の磁性トナー粒子 2 を得た。磁性トナー粒子 2 の製造条件を表 2 に示す。

<磁性トナー粒子 3 の製造>

微粉碎する装置をジェットミル粉碎機に変え、フィード量を 3.0 kg/h 、粉碎圧を 3.0 kPa とした事以外は磁性トナー粒子 2 の製造と同様にして、重量平均粒径（D₄）が $8.2 \mu\text{m}$ 、平均面粗さ（R_a）が 69.2 nm の磁性トナー粒子 3 を得た。磁性トナー粒子 3 の製造条件を表 2 に示す。

<磁性トナー粒子 4 の製造>

40

磁性トナー粒子 2 の製造において、ターボミル T-250 の排出温度を高め 48°C に制御し、磁性トナー粒子の平均面粗さを小さくする調整を行った事以外は磁性トナー粒子 2 の製造と同様にして、重量平均粒径（D₄）が $8.3 \mu\text{m}$ 、平均面粗さ（R_a）が 31.2 nm の磁性トナー粒子 4 を得た。磁性トナー粒子 4 の製造条件を表 2 に示す。

<磁性トナー粒子 5 の製造>

磁性トナー粒子 3 の製造において、スチレン／*n*-ブチルアクリレート共重合体 1（スチレン及び *n*-ブチルアクリレートの質量比が 78：22、ガラス転移温度（T_g）が 58°C 、ピーク分子量が 8500）をスチレン／*n*-ブチルアクリレート共重合体 2（スチレン及び *n*-ブチルアクリレートの質量比が 78：22、ガラス転移温度（T_g）が 57°C 、ピーク分子量が 6500；表 2 における、St／nBA 共重合体 2）に変えた事以外

50

は磁性トナー粒子3の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.1 μm、平均面粗さ(Ra)が67.3 nmの磁性トナー粒子5を得た。磁性トナー粒子5の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子6の製造>

磁性トナー粒子5の製造において、分級条件を変更し微粉を取り込むようにした事以外は磁性トナー粒子5の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.1 μm、平均面粗さ(Ra)が65.1 nmの磁性トナー粒子6を得た。磁性トナー粒子6の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子7の製造>

磁性トナー粒子5の製造において、磁性体2の代わりに磁性体3を用いた事以外は磁性トナー粒子5の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.3 μm、平均面粗さ(Ra)が68.5 nmの磁性トナー粒子7を得た。磁性トナー粒子7の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子8の製造>

磁性トナー粒子1の製造において、磁性体1の代わりに、磁性体3を用いた以外は同様にして、重量平均粒径(D4)が8.5 μm、平均面粗さ(Ra)が42.0 nmの磁性トナー粒子8を得た。磁性トナー粒子8の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子9の製造>

磁性トナー粒子5において、ジェットミル粉碎機のフィード量を2.0 kg/hr、粉碎圧を1.5 kPa、磁性体2の代わりに、磁性体3を用いた以外は磁性トナー粒子5の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.1 μm、平均面粗さ(Ra)が72.1 nmの磁性トナー粒子9を得た。磁性トナー粒子9の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子10の製造>

磁性トナー粒子8において、分級後に得られた磁性トナー粒子8を、表面改質装置ファカルティール(ホソカワミクロン社製)を用いて、表2の製造条件に基づき、微粉碎品の投入量を1サイクル当たり8.6 kgとし、分散ローターの回転周速、サイクルタイム(原料供給が終了してから排出弁が開くまでの時間)、排出温度、表面処理回数を調整して、表面改質及び微粉除去を行った以外は磁性トナー粒子8の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.0 μm、平均面粗さ(Ra)が19.8 nmの磁性トナー粒子10を得た。磁性トナー粒子10の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子11の製造>

磁性トナー粒子5の製造において、分級条件を変更し微粉を取り込むようにした事以外は磁性トナー粒子5の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.0 μm、平均面粗さ(Ra)が67.5 nmの磁性トナー粒子11を得た。磁性トナー粒子11の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子12の製造>

磁性トナー粒子3の製造において、分級条件を変更し微粉を取り込むようにした事以外は磁性トナー粒子3の製造と同様にして、重量平均粒径(D4)が8.1 μm、平均面粗さ(Ra)が68.2 nmの磁性トナー粒子12を得た。磁性トナー粒子12の製造条件を表2に示す。

<磁性トナー粒子13の製造>

磁性トナー粒子6を100質量部と、後述の磁性トナーの製造例1の外添混合処理に使用した、シリカ微粒子0.5質量部をヘンシェルミキサーFM10C(三井三池化工機(株))で混合し、熱風処理前外添を行った。この際の外添条件は、回転数を3000 rpmとし、処理時間を2分間とした。次いで、この熱風処理前外添を行った磁性トナー粒子を、熱風を吹き付けることにより磁性トナー粒子の表面改質を行う装置であるメテオレインボー(日本ニューマチック工業社製)で表面改質を行った。表面改質時の条件は、原料供給速度2 kg/hr、熱風流量700 L/min、吐出熱風温度300℃で行った。このような熱風処理を行って、重量平均粒径(D4)が8.3 μm、平均面粗さ(Ra)が4.1 nmの磁性トナー粒子13を得た。磁性トナー粒子13の製造条件を表2に示す。

＜磁性トナー粒子14の製造＞

磁性トナー粒子の製造例13において、熱風処理前外添時のシリカ微粒子の添加量を1.5質量部とした以外は、磁性トナー粒子の製造例13と同様にして、重量平均粒径（D₄）が8.1μm、平均面粗さ（Ra）が4.3nmの磁性トナー粒子14を得た。磁性トナー粒子14の製造条件を表2に示す。

【0046】

【表2】

	結着樹脂	磁性体	フックス 添加量	粉碎装置	機械式粉碎機 粉碎条件		機械式粉碎機 エア－温度	表面改質条件			分級条件	平均面粗さ (nm)
					フィード量 (kg/hr)	粉碎圧 (kPa)		分散ローター 周速(m/sec)	サイクル タイム(sec)	排出温度 (℃)		
磁性トナー粒子1	St/nBA 共重合体1	磁性体1	ポリエチレン 5質量部	ターボミル	25.0	-	38℃	-	-	-	条件1	42.1
磁性トナー粒子2	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ターボミル	25.0	-	38℃	-	-	-	条件1	42.5
磁性トナー粒子3	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件1	69.1
磁性トナー粒子4	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ターボミル	25.0	-	48℃	-	-	-	条件1	31.0
磁性トナー粒子5	St/nBA 共重合体2	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件1	67.9
磁性トナー粒子6	St/nBA 共重合体2	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件2	67.2
磁性トナー粒子7	St/nBA 共重合体2	磁性体3	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件1	68.5
磁性トナー粒子8	St/nBA 共重合体1	磁性体3	ポリエチレン 5質量部	ターボミル	25.0	-	38℃	-	-	-	条件1	42.8
磁性トナー粒子9	St/nBA 共重合体2	磁性体3	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	2.0	1.5	-	-	-	-	条件1	72.1
磁性トナー粒子10	St/nBA 共重合体1	磁性体3	ポリエチレン 5質量部	ターボミル	25.0	-	38℃	130	82	38	条件1	19.8
磁性トナー粒子11	St/nBA 共重合体2	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件3	67.5
磁性トナー粒子12	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件2	68.2
磁性トナー粒子13	St/nBA 共重合体2	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件2	4.1
磁性トナー粒子14	St/nBA 共重合体2	磁性体2	ポリエチレン 5質量部	ジェットミル	3.0	3.0	-	-	-	-	条件2	4.3

【0047】

＜磁性トナーの製造例1＞

10

20

30

40

50

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 5 に示す装置を用いて、外添混合処理を行った。

本実施例においては、プレ外添としてヘンシェルミキサー（三井三池化工機；FM-1C）を用い、その後本外添として図 5 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 6 のものとした。そして、図 6 における攪拌部材 3 a と攪拌部材 3 b の重なり幅 d を攪拌部材 3 の最大幅 D に対して $0.25 D$ 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。

上記した装置構成で磁性トナー粒子 1 の 100 質量部と、以下のシリカ微粒子 1 の 2.00 質量部とを、ヘンシェルミキサーに投入した。

10

シリカ微粒子 1 は、BET 比表面積： $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）： 16 nm のシリカ 100 質量部をヘキサメチルジシラザン 10 質量部で処理し、次いでジメチルシリコンオイル 10 質量部で処理を行ったものである。

磁性トナー粒子とシリカ微粒子を均一に混合するために、プレ混合を実施した。プレ混合の条件は、羽の回転数を 4000 rpm とし、処理時間を 1 分間とした。

プレ混合終了後、図 5 に示す装置にて外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部 8 の動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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。一段目の外添終了後、チタン酸ストロンチウム微粒子 1 を磁性トナー全質量に対して 0.3 質量% となるように添加し、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部 8 の動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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 1 分間とした。外添混合処理条件を表 3 に示す。

20

外添混合処理後、直径 500 mm、目開き $75 \mu\text{m}$ 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、 18 nm であった。磁性トナー 1 の外添条件、各物性を表 3、表 4 にそれぞれ示す。

【0048】

<磁性トナーの製造例 2>

磁性トナーの製造例 1 において、磁性トナー粒子 1 の代わりに、磁性トナー粒子 2 を用いた以外は磁性トナーの製造例 1 と同様にして、磁性トナー 2 を得た。

30

<磁性トナーの製造例 3>

磁性トナーの製造例 2 において、シリカ微粒子 1 を、BET 比表面積： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）： 12 nm のシリカに対してシリカ微粒子 1 と同様の表面処理を行った、シリカ微粒子 2 に変更した以外は同様にして、磁性トナー 3 を得た。磁性トナー 3 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 3 の外添条件、各物性を表 3、表 4 に示す。

<磁性トナーの製造例 4>

磁性トナーの製造例 2 において、シリカ微粒子 1 を、BET 比表面積： $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）： 25 nm のシリカに対してシリカ微粒子 1 と同様の表面処理を行った、シリカ微粒子 3 に変更した以外は同様にして、磁性トナー 4 を得た。磁性トナー 4 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、 28 nm であった。磁性トナー 4 の外添条件、各物性を表 3、表 4 に示す。

40

【0049】

<磁性トナーの製造例 5 乃至 9、及び 12 乃至 38、及び 41 乃至 43、及び比較磁性トナーの製造例 1 乃至 25>

磁性トナーの製造例 1 において、チタン酸ストロンチウム微粒子 1 の代わりに、表 3 に示すチタン酸ストロンチウム微粒子を用い、磁性トナー粒子 1 の代わりに、表 3 に示す磁性トナー粒子を用い、表 3 に示す、外添処方、外添装置、外添条件によって、それぞれ外

50

添処理を実施し、磁性トナー 5 乃至 9、及び 1 2 乃至 3 8、及び 4 1 乃至 4 3、及び比較磁性トナー 1 乃至 2 5 を得た。チタン酸ストロンチウム微粒子は磁性トナー 5 乃至 9、及び 1 2 乃至 3 8、及び 4 1 乃至 4 3、及び比較磁性トナー 1 乃至 1 2、及び比較磁性トナー 1 6 乃至 1 7 は図 5 に示す装置を使用して、外添処理した後に投入し、表 3 に記載の外添条件で 1 分間処理を行った。それ以外は、シリカ微粒子と同じタイミングでチタン酸ストロンチウム微粒子を投入した。磁性トナー 5 乃至 9、及び 1 2 乃至 3 8、及び 4 1 乃至 4 3、及び比較磁性トナー 1 乃至 2 5 の物性を表 4 に示す。

なお、表 3 中で使用した、チタニア微粒子とアルミナ微粒子は、それぞれ、アナターゼ型酸化チタン微粒子（BET 比表面積 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（D1）：15 nm、イソブチルトリメトキシシラン 12 質量%処理）、アルミナ微粒子、（BET 比表面積 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（D1）：17 nm、イソブチルトリメトキシシラン 10 質量%処理）を用いた。

なお、磁性トナー 1 2 乃至 3 8、比較磁性トナー 1 乃至 1 2、そして比較磁性トナー 1 6 及び 1 7 については、ヘンシェルミキサーによるプレ混合を行わず、投入後直ちに外添混合処理を実施した。表 3 中、ハイブリタイザーとは、ハイブリタイザー 5 型（奈良機械社製）、ヘンシェルミキサーとは、FM10C（三井三池化工機（株））をそれぞれ示す。

【0050】

<磁性トナーの製造例 10>

磁性トナーの製造例 1 と同じ図 5 の装置を同じ装置構成を使用し、以下の手順で外添混合処理を行った。

磁性トナーの製造例 2 において、添加するシリカ微粒子 1（2.00 質量部）を表 3 に示すように、シリカ微粒子 1（1.70 質量部）とチタニア微粒子（0.30 質量部）に変更した。

まず、100 質量部の磁性トナー粒子 2、0.70 質量部のシリカ微粒子 1、及びチタニア微粒子 0.30 質量部を投入後、磁性トナーの製造例 2 と同様にプレ混合を実施した。

プレ混合終了後の外添混合処理において、駆動部 8 の動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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 2 分間としたのち、一度混合処理を停止した。引き続き、残りのシリカ微粒子 1（磁性トナー粒子 100 質量部に対して、1.00 質量部）を追加投入し、再び、駆動部 8 の動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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 3 分間とし、外添混合処理時間を計 5 分間とした。

該一段目の外添終了後、チタン酸ストロンチウム微粒子 1 を磁性トナー全質量に対して 0.3 質量%添加し、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部 8 動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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 1 分間とした。外添混合処理条件を表 3 に示す。

外添混合処理後、磁性トナーの製造例 2 と同様に円形振動篩機で粗粒等を除去し、磁性トナー 10 を得た。磁性トナー 10 の外添条件、各物性を表 3、表 4 にそれぞれ示す。

<磁性トナーの製造例 11>

磁性トナーの製造例 1 と同じ図 5 の装置を同じ装置構成で使用し、以下の手順で外添混合処理を行った。

磁性トナーの製造例 2 において、添加するシリカ微粒子 1（2.00 質量部）を表 3 に示すように、シリカ微粒子 1（1.70 質量部）とチタニア微粒子（0.30 質量部）に変更した。

まず、100 質量部の磁性トナー粒子 2 と 1.70 質量部のシリカ微粒子 1 を投入後、磁性トナーの製造例 2 と同様にプレ混合を実施した。

プレ混合終了後の外添混合処理において、駆動部 8 の動力を 0.9 W/g （駆動部 8 の回転数 2750 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

10

20

30

40

50

時間を2分間としたのち、一度混合処理を停止した。引き続き、残りのチタニア微粒子（磁性トナー粒子100質量部に対して、0.30質量部）を追加投入し、再び、駆動部8の動力を0.9W/g（駆動部8の回転数2750rpm）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3分間とし、外添混合処理時間を計5分間とした。

該一段目の外添終了後、チタン酸ストロンチウム微粒子1を磁性トナー全質量に対して0.3質量%添加し、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部8動力を0.9W/g（駆動部8の回転数2750rpm）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1分間とした。外添混合処理条件を表3に示す。

外添混合処理後、磁性トナーの製造例2と同様に円形振動篩機で粗粒等を除去し、磁性トナー11を得た。磁性トナー11の外添条件、各物性を表3、表4にそれぞれ示す。

10

【0051】

<磁性トナーの製造例39>

磁性トナーの製造例2において、磁性トナー粒子2の代わりに、磁性トナー粒子8を用い、シリカ微粒子1を、磁性トナー粒子の100質量部（500g）に対して2.00質量部添加したところを、1.80質量部とした以外は同様にして、磁性トナー39を得た。磁性トナー39の外添条件、各物性を表3、表4にそれぞれ示す。

<磁性トナーの製造例40>

磁性トナーの製造例4において、磁性トナー粒子2の代わりに、磁性トナー粒子8を用い、シリカ微粒子3を、磁性トナー粒子の100質量部（500g）に対して2.00質量部添加したところを、1.80質量部とした以外は同様にして、磁性トナー40を得た。磁性トナー40の外添条件、各物性を表3、表4にそれぞれ示す。

20

【0052】

<比較磁性トナーの製造例26>

磁性トナーの製造例2において、シリカ微粒子1を、BET比表面積： $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（D1）： 51 nm のシリカに対してシリカ微粒子1と同様の表面処理を行った、シリカ微粒子4に変更した以外は同様にして、比較磁性トナー26を得た。比較磁性トナー26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、 53 nm であった。比較磁性トナー26の外添条件、各物性を表3、表4にそれぞれ示す。

30

【0053】

【表 3-1】

[illegible]

10

20

30

40

【表 3 - 2】

	磁性トナー粒子	シリカ 微粒子 (質量部)	アルミナ 微粒子 (質量部)	チタニア 微粒子 (質量部)	チタン酸ストロンチウム微粒子	チタン酸 ストロンチウム 微粒子 (質量%)	外添装置	外添装置運転条件	外添装置 運転時間
比較磁性トナー1	磁性トナー粒子6	1.60	-	0.40	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー2	磁性トナー粒子6	1.60	0.20	0.20	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー3	磁性トナー粒子6	1.20	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 0.6W/g	3min+1min
比較磁性トナー4	磁性トナー粒子6	1.50	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 0.6W/g	3min+1min
比較磁性トナー5	磁性トナー粒子6	1.20	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 1.6W/g	3min+1min
比較磁性トナー6	磁性トナー粒子6	1.50	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 2.2W/g	3min+1min
比較磁性トナー7	磁性トナー粒子6	3.10	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 1.6W/g	3min+1min
比較磁性トナー8	磁性トナー粒子6	2.60	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 0.6W/g	3min+1min
比較磁性トナー9	磁性トナー粒子6	3.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 2.2W/g	3min+1min
比較磁性トナー10	磁性トナー粒子6	2.60	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	図5の装置	ブレ無し 2.2W/g	3min+1min
比較磁性トナー11	磁性トナー粒子11	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー12	磁性トナー粒子6	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子8	0.1	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー13	磁性トナー粒子8	2.60	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子8	0.3	ヘンシェルミキサー	3000rpm	2min+1min
比較磁性トナー14	磁性トナー粒子6	2.60	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	5min+1min
比較磁性トナー15	磁性トナー粒子6	1.50	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	5min+1min
比較磁性トナー16	磁性トナー粒子6	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子6	3.1	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー17	磁性トナー粒子6	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子6	0.05	図5の装置	ブレ無し 0.9W/g	3min+1min
比較磁性トナー18	磁性トナー粒子6	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	ハイブリタイザー	6000rpm	5min+1min
比較磁性トナー19	磁性トナー粒子12	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	ハイブリタイザー	6000rpm	5min+1min
比較磁性トナー20	磁性トナー粒子6	1.50	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	ハイブリタイザー	7000rpm	8min+1min
比較磁性トナー21	磁性トナー粒子6	1.50	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子7	3.0	ハイブリタイザー	7000rpm	8min+1min
比較磁性トナー22	磁性トナー粒子13	1.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min+1min
比較磁性トナー23	磁性トナー粒子13	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min+1min
比較磁性トナー24	磁性トナー粒子14	1.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min+1min
比較磁性トナー25	磁性トナー粒子14	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min+1min
比較磁性トナー26	磁性トナー粒子2	2.00	-	-	チタン酸ストロンチウム微粒子1	0.3	図5の装置	0.9W/g	5min+1min

【0054】

10

20

30

40

【表 4 - 1】

	磁性トナー粒子	被覆率A (%)	B/A (-)	チタン酸 ストロンチウム 微粒子の遊離率 (%)	D4/D1 (-)	σ_r/σ_s (-)	被覆率Aの 変動係数 (%)	固着された微粒子 のうちの シリカ微粒子含有量 (質量%)
磁性トナー-1	磁性トナー-粒子1	61.3	0.70	29	1.24	0.06	7.5	100
磁性トナー-2	磁性トナー-粒子2	60.4	0.72	27	1.25	0.09	7.2	100
磁性トナー-3	磁性トナー-粒子2	62.1	0.73	26	1.24	0.09	6.7	100
磁性トナー-4	磁性トナー-粒子2	55.3	0.65	25	1.23	0.09	8.1	100
磁性トナー-5	磁性トナー-粒子3	60.1	0.71	23	1.26	0.09	7.0	100
磁性トナー-6	磁性トナー-粒子4	60.2	0.72	25	1.26	0.09	6.9	100
磁性トナー-7	磁性トナー-粒子2	59.9	0.70	24	1.25	0.09	6.9	88
磁性トナー-8	磁性トナー-粒子2	59.6	0.68	23	1.25	0.09	7.0	84
磁性トナー-9	磁性トナー-粒子2	59.1	0.69	21	1.25	0.09	6.7	83
磁性トナー-10	磁性トナー-粒子2	59.2	0.66	22	1.25	0.09	7.0	83
磁性トナー-11	磁性トナー-粒子2	59.7	0.69	24	1.25	0.09	7.0	84
磁性トナー-12	磁性トナー-粒子5	53.6	0.69	19	1.28	0.09	9.6	100
磁性トナー-13	磁性トナー-粒子5	51.5	0.66	17	1.28	0.09	10.7	100
磁性トナー-14	磁性トナー-粒子6	51.2	0.71	14	1.30	0.09	10.5	100
磁性トナー-15	磁性トナー-粒子6	51.6	0.73	13	1.30	0.09	10.6	100
磁性トナー-16	磁性トナー-粒子6	51.8	0.71	12	1.29	0.09	10.5	100
磁性トナー-17	磁性トナー-粒子6	51.7	0.70	12	1.30	0.09	10.6	100
磁性トナー-18	磁性トナー-粒子6	51.5	0.68	15	1.28	0.09	10.4	100
磁性トナー-19	磁性トナー-粒子6	51.1	0.66	17	1.27	0.09	10.6	100
磁性トナー-20	磁性トナー-粒子6	51.6	0.69	14	1.28	0.09	10.4	100
磁性トナー-21	磁性トナー-粒子6	50.9	0.70	18	1.30	0.09	10.7	100
磁性トナー-22	磁性トナー-粒子6	50.8	0.67	20	1.29	0.09	10.5	100
磁性トナー-23	磁性トナー-粒子6	51.1	0.68	13	1.28	0.09	10.8	100
磁性トナー-24	磁性トナー-粒子6	51.2	0.68	14	1.30	0.09	10.4	100
磁性トナー-25	磁性トナー-粒子6	51.4	0.67	10	1.30	0.09	10.6	100
磁性トナー-26	磁性トナー-粒子6	50.9	0.65	26	1.30	0.09	10.8	100
磁性トナー-27	磁性トナー-粒子6	51.0	0.66	18	1.29	0.09	10.6	100
磁性トナー-28	磁性トナー-粒子6	69.2	0.64	17	1.30	0.09	10.5	100
磁性トナー-29	磁性トナー-粒子6	68.4	0.65	14	1.28	0.09	10.5	83
磁性トナー-30	磁性トナー-粒子6	68.7	0.66	15	1.30	0.09	10.4	84
磁性トナー-31	磁性トナー-粒子6	45.4	0.56	16	1.28	0.09	10.6	100
磁性トナー-32	磁性トナー-粒子6	45.2	0.54	15	1.30	0.09	10.8	83
磁性トナー-33	磁性トナー-粒子6	46.3	0.58	15	1.30	0.09	10.3	84
磁性トナー-34	磁性トナー-粒子6	46.1	0.83	14	1.29	0.09	10.4	100
磁性トナー-35	磁性トナー-粒子6	45.8	0.53	12	1.30	0.09	10.8	100
磁性トナー-36	磁性トナー-粒子6	69.1	0.54	16	1.28	0.09	10.5	100
磁性トナー-37	磁性トナー-粒子6	69.1	0.82	17	1.29	0.09	10.5	100
磁性トナー-38	磁性トナー-粒子7	51.8	0.68	14	1.28	0.11	10.6	100
磁性トナー-39	磁性トナー-粒子8	55.1	0.71	23	1.25	0.11	6.5	100
磁性トナー-40	磁性トナー-粒子8	52.3	0.64	21	1.24	0.11	9.2	100
磁性トナー-41	磁性トナー-粒子8	61.3	0.68	17	1.23	0.11	7.5	100
磁性トナー-42	磁性トナー-粒子9	59.7	0.70	14	1.28	0.11	7.0	100
磁性トナー-43	磁性トナー-粒子10	65.1	0.74	15	1.27	0.11	7.1	100

10

20

30

【表 4 - 2】

	磁性トナー粒子	被覆率A (%)	B/A (-)	チタン酸 ストロンチウム 微粒子の遊離率 (%)	D4/D1 (-)	σ_r/σ_s (-)	被覆率Aの 変動係数 (%)	固着された微粒子 のうちの シリカ微粒子含有量 (質量%)
比較磁性トナー1	磁性トナー粒子6	48.9	0.52	14	1.30	0.09	10.6	78
比較磁性トナー2	磁性トナー粒子6	47.8	0.57	14	1.31	0.09	10.4	77
比較磁性トナー3	磁性トナー粒子6	42.6	0.53	12	1.33	0.09	10.1	100
比較磁性トナー4	磁性トナー粒子6	45.5	0.48	14	1.31	0.09	10.4	100
比較磁性トナー5	磁性トナー粒子6	42.8	0.85	11	1.32	0.09	10.2	100
比較磁性トナー6	磁性トナー粒子6	45.3	0.88	10	1.30	0.09	10.3	100
比較磁性トナー7	磁性トナー粒子6	73.1	0.53	14	1.31	0.09	10.1	100
比較磁性トナー8	磁性トナー粒子6	69.3	0.45	12	1.31	0.09	10.4	100
比較磁性トナー9	磁性トナー粒子6	71.1	0.81	13	1.32	0.09	10.3	100
比較磁性トナー10	磁性トナー粒子6	68.9	0.86	12	1.30	0.09	10.2	100
比較磁性トナー11	磁性トナー粒子11	49.6	0.68	15	1.35	0.09	11.6	100
比較磁性トナー12	磁性トナー粒子6	50.6	0.65	18	1.30	0.09	11.7	100
比較磁性トナー13	磁性トナー粒子8	46.8	0.36	21	1.32	0.09	13.4	100
比較磁性トナー14	磁性トナー粒子6	48.2	0.35	7	1.31	0.09	13.2	100
比較磁性トナー15	磁性トナー粒子6	37.5	0.41	5	1.30	0.09	18.1	100
比較磁性トナー16	磁性トナー粒子6	50.5	0.61	35	1.33	0.09	11.5	100
比較磁性トナー17	磁性トナー粒子6	50.9	0.64	11	1.30	0.09	11.4	100
比較磁性トナー18	磁性トナー粒子6	54.1	0.53	7	1.31	0.09	12.4	100
比較磁性トナー19	磁性トナー粒子12	54.3	0.51	9	1.33	0.09	12.2	100
比較磁性トナー20	磁性トナー粒子6	43.7	0.81	12	1.30	0.09	13.6	100
比較磁性トナー21	磁性トナー粒子6	44.6	0.87	10	1.30	0.09	13.8	100
比較磁性トナー22	磁性トナー粒子13	41.8	0.48	3	1.30	0.09	14.9	100
比較磁性トナー23	磁性トナー粒子13	54.3	0.46	5	1.31	0.09	15.3	100
比較磁性トナー24	磁性トナー粒子14	63.7	0.86	6	1.30	0.09	13.5	100
比較磁性トナー25	磁性トナー粒子14	71.8	0.84	8	1.31	0.09	13.2	100
比較磁性トナー26	磁性トナー粒子2	36.2	0.51	9	1.25	0.09	14.1	100

【0055】

<実施例1>

(画像形成装置)

画像形成装置として、直径10mmである小径の現像スリーブを搭載した、LBP-3100(キヤノン(株)製)を用い、印字枚数を16枚/分から20枚/分に改造した。また、小径の現像スリーブを搭載した画像形成装置において、印字枚数を20枚/分に変更する事で耐久性を厳しく評価できる。

この改造機を用いて、磁性トナー1を使用し、常温常湿環境下[NN環境下](23℃/50%RH)で画像チェックを行った後、苛酷環境下(40℃/95%RH)に30日放置し、ベタ画像を1枚間欠モードで50枚画出し試験を行った。

その結果、苛酷環境放置直後でも、濃度低下が抑制され、非画像部へのカブリの少ない良好な画像を得る事が出来た。評価結果を表5に示す。

【0056】

本発明の実施例及び比較例で行った各評価の評価方法とその判断基準について以下に述べる。

<画像濃度>

画像濃度はベタ画像部を形成し、このベタ画像の濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。苛酷環境放置後（苛酷保管後ともいう）の初期50枚目までの50枚のベタ画像の平均反射濃度の判断基準（評価1）は以下の通りである。

A：非常に良好（1.45以上）

10

B：良好（1.40以上1.45未満）

C：普通（1.30以上1.40未満）

D：悪い（1.30未満）

【0057】

苛酷保管前後での画像濃度の判断基準（評価2）は以下の通りである。

苛酷保管前のベタ画像の反射濃度と、苛酷保管直後のベタ画像の反射濃度の差が、小さいほど良好としている。

A：非常に良好（0.05未満）

B：良好（0.05以上0.10未満）

C：普通（0.10以上0.15未満）

20

D：悪い（0.15以上）

【0058】

<苛酷保管後のカブリ（評価3）>

苛酷保管後に白画像を出力して、その反射率を東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。一方、白画像形成前の転写紙（標準紙）についても同様に反射率を測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。白画像出力前後の反射率から、下記式を用いてカブリを算出した。

カブリ（反射率）（％）

＝標準紙の反射率（％）－白画像サンプルの反射率（％）

なお、カブリの判断基準は以下の通りである。

30

A：非常に良好（1.2％未満）

B：良好（1.2％以上2.0％未満）

C：普通（2.0％以上3.0％未満）

D：悪い（3.0％以上）

【0059】

<実施例2乃至42、及び比較例1乃至26>

磁性トナーとして、磁性トナー2乃至42、及び比較磁性トナー1乃至26を使用し、実施例1と同様の条件でトナー評価を行った。評価結果を表5に示す。比較磁性トナー7においては、現像スリーブ上に遊離シリカ微粒子が多く蓄積し、縦スジ状の画像欠陥が発生した。

40

【0060】

【表 5 - 1】

		評価1 (苛酷保管後の 初期濃度)	評価2 (苛酷保管後の濃 度低下幅)	評価3 (苛酷保管後の カブリ)
実施例1	磁性トナー1	A(1.50)	A(0.02)	A(0.3)
実施例2	磁性トナー2	A(1.48)	A(0.03)	A(0.5)
実施例3	磁性トナー3	A(1.47)	A(0.03)	A(0.5)
実施例4	磁性トナー4	A(1.47)	A(0.04)	A(0.7)
実施例5	磁性トナー5	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
実施例6	磁性トナー6	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
実施例7	磁性トナー7	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
実施例8	磁性トナー8	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
実施例9	磁性トナー9	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
実施例10	磁性トナー10	A(1.45)	A(0.04)	A(0.8)
実施例11	磁性トナー11	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
実施例12	磁性トナー12	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
実施例13	磁性トナー13	B(1.41)	B(0.08)	A(0.8)
実施例14	磁性トナー14	C(1.39)	B(0.09)	A(0.8)
実施例15	磁性トナー15	C(1.38)	B(0.09)	A(0.7)
実施例16	磁性トナー16	C(1.36)	B(0.09)	A(0.8)
実施例17	磁性トナー17	C(1.35)	B(0.08)	A(0.9)
実施例18	磁性トナー18	C(1.38)	B(0.09)	A(0.9)
実施例19	磁性トナー19	C(1.37)	B(0.09)	A(0.9)
実施例20	磁性トナー20	C(1.37)	B(0.09)	A(1.0)
実施例21	磁性トナー21	C(1.36)	B(0.09)	B(1.2)
実施例22	磁性トナー22	C(1.36)	B(0.09)	B(1.5)
実施例23	磁性トナー23	C(1.36)	B(0.09)	B(1.3)
実施例24	磁性トナー24	C(1.36)	B(0.08)	B(1.7)
実施例25	磁性トナー25	C(1.35)	B(0.09)	A(0.9)
実施例26	磁性トナー26	C(1.39)	B(0.08)	B(1.4)
実施例27	磁性トナー27	C(1.37)	B(0.06)	B(1.1)
実施例28	磁性トナー28	C(1.38)	C(0.12)	B(1.4)
実施例29	磁性トナー29	C(1.37)	C(0.14)	B(1.5)
実施例30	磁性トナー30	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
実施例31	磁性トナー31	C(1.38)	C(0.11)	B(1.3)
実施例32	磁性トナー32	C(1.37)	C(0.13)	B(1.4)
実施例33	磁性トナー33	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
実施例34	磁性トナー34	C(1.36)	C(0.13)	B(1.6)
実施例35	磁性トナー35	C(1.35)	C(0.12)	B(1.7)
実施例36	磁性トナー36	C(1.35)	C(0.12)	B(1.6)
実施例37	磁性トナー37	C(1.37)	C(0.13)	B(1.5)
実施例38	磁性トナー38	C(1.31)	B(0.09)	A(0.8)
実施例39	磁性トナー39	C(1.35)	B(0.05)	A(0.7)
実施例40	磁性トナー40	C(1.34)	B(0.05)	A(0.9)
実施例41	磁性トナー41	C(1.33)	B(0.05)	A(0.5)
実施例42	磁性トナー42	C(1.32)	B(0.07)	A(1.0)
実施例43	磁性トナー43	C(1.33)	B(0.09)	A(0.5)

10

20

30

【表 5 - 2】

		評価1 (苛酷保管後の 初期濃度)	評価2 (苛酷保管後の濃 度低下幅)	評価3 (苛酷保管後の カブリ)
比較例1	比較磁性トナー1	C(1.34)	C(0.14)	C(2.2)
比較例2	比較磁性トナー2	C(1.34)	C(0.13)	C(2.1)
比較例3	比較磁性トナー3	C(1.31)	D(0.15)	B(1.5)
比較例4	比較磁性トナー4	C(1.32)	D(0.16)	B(1.6)
比較例5	比較磁性トナー5	C(1.32)	D(0.16)	B(1.5)
比較例6	比較磁性トナー6	C(1.31)	D(0.18)	B(1.6)
比較例7	比較磁性トナー7	C(1.34)	C(0.12)	C(2.3)
比較例8	比較磁性トナー8	C(1.32)	C(0.13)	C(2.1)
比較例9	比較磁性トナー9	D(1.29)	D(0.19)	B(1.6)
比較例10	比較磁性トナー10	D(1.28)	D(0.18)	B(1.4)
比較例11	比較磁性トナー11	D(1.25)	D(0.16)	B(1.4)
比較例12	比較磁性トナー12	D(1.12)	D(0.34)	A(0.7)
比較例13	比較磁性トナー13	D(1.10)	D(0.19)	A(0.8)
比較例14	比較磁性トナー14	D(1.08)	D(0.27)	A(0.6)
比較例15	比較磁性トナー15	D(1.10)	D(0.29)	A(0.6)
比較例16	比較磁性トナー16	D(1.06)	D(0.38)	A(0.7)
比較例17	比較磁性トナー17	D(1.12)	D(0.32)	A(1.0)
比較例18	比較磁性トナー18	D(1.28)	C(0.12)	C(2.4)
比較例19	比較磁性トナー19	C(1.31)	C(0.13)	C(2.2)
比較例20	比較磁性トナー20	C(1.34)	C(0.10)	C(2.1)
比較例21	比較磁性トナー21	C(1.31)	C(0.14)	C(2.2)
比較例22	比較磁性トナー22	D(1.11)	D(0.31)	A(0.8)
比較例23	比較磁性トナー23	D(1.13)	D(0.29)	A(0.7)
比較例24	比較磁性トナー24	D(1.13)	D(0.32)	A(0.6)
比較例25	比較磁性トナー25	D(1.11)	D(0.28)	A(0.8)
比較例26	比較磁性トナー26	C(1.30)	D(0.15)	B(1.5)

10

20

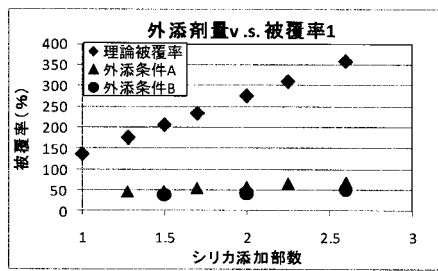
【符号の説明】

【0061】

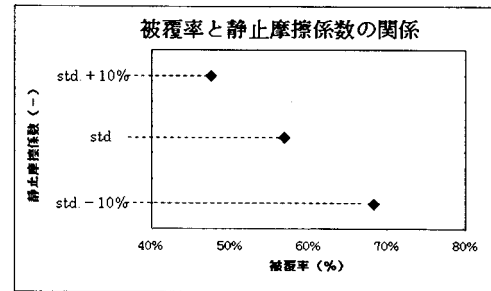
1：本体ケーシング、2：回転体、3、3a、3b：攪拌部材、4：ジャケット、5：原料投入口、6：製品排出口、7：中心軸、8：駆動部、9：処理空間、10：回転体端部側面、11：回転方向、12：戻り方向、13：送り方向、16：原料投入口用インナーピース、17：製品排出口用インナーピース、d：攪拌部材の重なり部分を示す間隔、D：攪拌部材の幅、100：静電潜像担持体（感光体）、102：トナー担持体（現像スリーブ）、103：現像ブレード、114：転写部材（転写ローラー）、116：クリーナー、117：帯電部材（帯電ローラー）、121：レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）、123：レーザー、124：レジスタローラー、125：搬送ベルト、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材

30

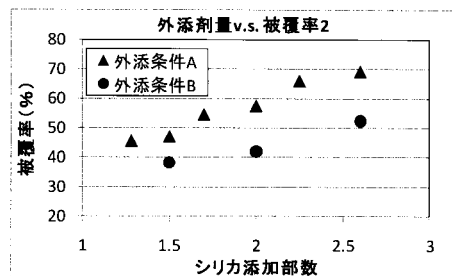
【図 1】



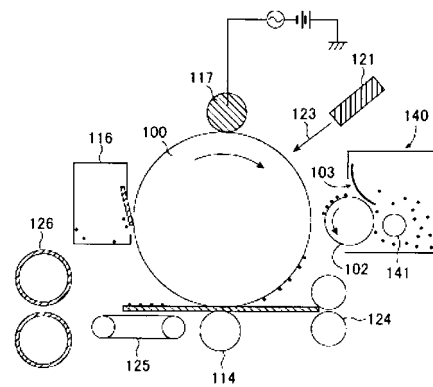
【図 3】



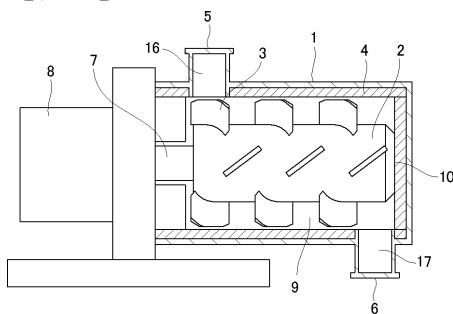
【図 2】



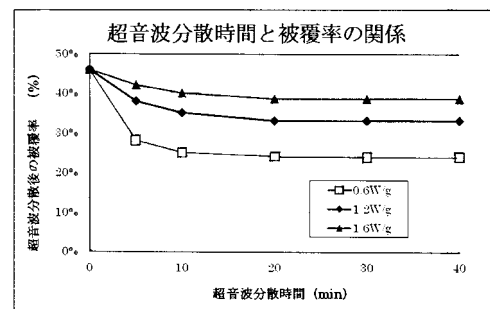
【図 4】



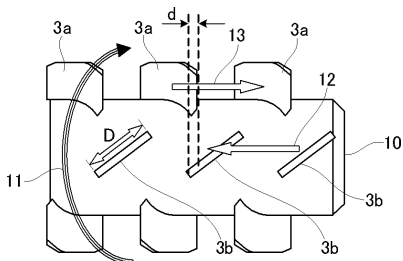
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 大森 淳彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 田中 啓介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 馬籠 道久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 長谷川 雄介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2008-015248 (JP, A)
特開平8-328291 (JP, A)
特開2007-183339 (JP, A)
特開2006-071850 (JP, A)
特開2006-154060 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/083
G03G 9/08