

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成27年3月12日(2015.3.12)

【公開番号】特開2013-156616(P2013-156616A)  
 【公開日】平成25年8月15日(2013.8.15)  
 【年通号数】公開・登録公報2013-043  
 【出願番号】特願2012-19519(P2012-19519)  
 【国際特許分類】

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/083 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 7 5

G 0 3 G 9/08 1 0 1

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 9/08 3 6 5

【手続補正書】

【提出日】平成27年1月27日(2015.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

次に、無機微粒子の付着状態であるが、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としたときに、該被覆率Aが45.0%以上、70.0%以下であることが重要である。また、該被覆率Aは45.0%以上、65.0%以下であることが好ましい。

本発明の磁性トナー粒子は低温定着性に優れたものであるが、高温環境下での耐ブロッキング性といった保存安定性と低温定着性を高度に両立するためには、無機微粒子の付着状態を制御することが重要である。該被覆率Aを45.0%以上と高くすることで、磁性トナー粒子母体の露出を抑制し、高温環境下での保存安定性を向上させることができる。一方、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外添する必要がある。この場合、外添処理の方法を工夫しても、磁性トナー粒子から遊離した無機微粒子により定着時の伝熱効率が悪くなり、低温定着性が悪化する。

また、被覆率Aを45.0%以上、70.0%以下と高くすることで、上述のように保存安定性を向上できるほか、低温定着性にも効果があることが分かった。これは、無機微粒子によるベアリング効果の発生と、van der Waals力低下による磁性トナー同士の凝集力や部材との付着力の低減による為である。これらにより、現像装置内で静電潜像担持体に現像された磁性トナーは、凝集せずにほぐれている為に、最密充填構造に近い状態になっている。また、静電潜像担持体から紙などの記録媒体に磁性トナーが転写される際にも、静電潜像担持体との付着力が低減され、良好な転写性を示す。その結果、未定着画像の表面が平滑で、かつ最密充填構造に近い状態で磁性トナーが存在しているため、定着領域において良好な熱伝導性を示す。このため、低温定着性の向上に大きく貢献しているものと考えられる。

被覆率Aで表わされる無機微粒子は、磁性トナー粒子表面に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を含む。ここで、磁性トナー

同士の凝集力や部材との付着力を低減することができる理由としては、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いると考えられる。

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。

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

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用すると、磁性トナー粒子が平板に接するよりも、粒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、磁性トナー粒子が定着フィルム等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。

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 (ここでは定着フィルム) 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。

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定着フィルムと接する事により、磁性トナーと定着フィルム間に生じる van der Waals 力と鏡映力が低下する。すなわち、磁性トナーと定着フィルムとの付着力が低下する。

次に、磁性トナー粒子が直接定着フィルムと接するか、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定着フィルムと接する機会は減少し、磁性トナーは定着フィルムに貼り付き難いと考えられる。一方、無機微粒子の被覆率が低いと磁性トナーは定着フィルムに貼り付きやすくなり、定着フィルムからの離型性が低下する。

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、計算式で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<sub>v</sub>) が 8.0 μm 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 2、図 3 参照)。なお、シリカ微粒子としては体積平均粒子径 (D<sub>v</sub>) が 15 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 g/cm<sup>3</sup>、磁性トナーの真比重を 1.65 g/cm<sup>3</sup> とし、シリカ微粒子及び磁性トナー粒子に関しては、それぞれ粒径 15 nm、8.0 μm の単分散の粒子とした。

図 2 に示すように、シリカ微粒子の添加部数を増やしていくと理論被覆率は 100% を超える。一方、実際の観察により得られる被覆率はシリカ微粒子の添加部数と共に変化するが、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3参照)。なお、外添条件Aは図6の装置を用い、1.0W/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、4000rpm、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。

また上述のように、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(D4)=7.5 $\mu$ 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4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4より、シリカ微粒子の被覆率が高いと静止摩擦係数が小さくなる傾向がある。すなわち、無機微粒子による被覆率が高い磁性トナーは部材との付着力も小さい事が推測される。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

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>

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

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20~40 $\mu$ Aであることを確認する。試料ホルダをS-4800筐体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の[原点]を押し試料ホルダを観察位置に

移動させる。

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[20 $\mu$ A]に設定する。オペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、信号選択を[SE]に設置し、SE検出器を[上(U)]および[+BSE]を選択し、[+BSE]の右の選択ボックスで[L.A.100]を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、電子光学系条件ブロックのプロブ電流を[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

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/AALIGNMENT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/AALIGNMENT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。

#### (4) 焦点調整

(3)で得た、個数平均粒径(D1)の $\pm 0.1\mu\text{m}$ の粒子について、最大径の中点を測定画面の中央に合わせた状態でコントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を10000(10k)倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE]を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャ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/AALIGNMENT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/AALIGNMENT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/AALIGNMENT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。

#### (5) 画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640 $\times$ 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。

#### (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 5.1 J

ツールバーの「測定」から「カウント/サイズ」、「オプション」の順に選択し、二値

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

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 $24000 \sim 26000$ 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。

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

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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は何らこれに制約されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

<低分子量重合体A-1の製造例>

4つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、昇温して還流させ、スチレン85質量部、n-ブチルアクリレート15質量部、及び重合開始剤としてジ(セカンダリーブチル)パーオキシジカーボネート5.0質量部の混合液を5時間かけて滴下して、低分子量重合体A-1溶液を得た。

<低分子量重合体A-2~A-10の製造例>

低分子量重合体A-1の製造において、重合性単量体比率、重合開始剤量を表1に記載のものに変更した以外は同様にして、低分子量重合体A-2溶液乃至A-10溶液を得た。

<高分子量重合体B-1の製造例>

4つ口フラスコ内に脱気水180質量部とポリビニルアルコールの2質量%水溶液20質量部を投入した後、スチレン75質量部、n-ブチルアクリレート25質量部、架橋剤としてジビニルベンゼン0.1質量部、及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド3.0質量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して重合し、24時間保持して高分子量重合体(B-1)の重合を完了した。

<高分子量重合体B-2、B-3の製造例>

高分子量重合体B-1において、重合開始剤種及び量を表2に記載のものに変更し、85℃で24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド1.0質量部を追加添加し、さらに、12時間保持した以外は同様にして、高分子量重合体B-2、B-3を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

<磁性トナー粒子29の製造例>

100質量部の磁性トナー粒子1、及び、0.5質量部のシリカ微粒子1をヘンシェルミキサーFM10C(三井三池化工機(株))に投入し、回転数を3000rpmとし、

2 分間混合・攪拌した。尚、上記シリカ微粒子 1 は、B E T 比表面積： $130\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径（ $D_1$ ）： $16\text{ nm}$ のシリカ 100 質量部をヘキサメチルジシラン 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。

次いで、この混合・攪拌物を、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  $2\text{ kg/hr}$ 、熱風流量  $700\text{ L/min}$ 、吐出熱風温度  $300$  で行った。このような熱風処理を行って、磁性トナー粒子 29 を得た。磁性トナー粒子 29 の重量平均径（ $D_4$ ）は  $7.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。