

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5436591号
(P5436591)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

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

請求項の数 3 (全 34 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-19521 (P2012-19521) (22) 出願日 平成24年2月1日(2012.2.1) (65) 公開番号 特開2013-156618 (P2013-156618A) (43) 公開日 平成25年8月15日(2013.8.15) 審査請求日 平成25年10月15日(2013.10.15)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(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 (74) 代理人 100085006 弁理士 世良 和信 (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</p>
---	--

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は、シリカ微粒子、並びにアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子を含有し、

該磁性トナーは、粒径が5nm以上、50nm以下の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、粒径が5nm以上、50nm以下の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、

該磁性トナー粒子表面には、該磁性トナー粒子1個当たり、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子が、両者の合計として1個以上、150個以下存在することを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】

該被覆率Aの変動係数が10.0%以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項3】

該磁性トナー粒子表面に存在する、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の量が、下記式(1)を満たすことを特徴する請求項1

又は2に記載の磁性トナー。

$$(X - Y) / X \quad 0.75 \quad \text{式(1)}$$

[式(1)中、Xは、磁性トナー粒子1個当たりの磁性トナー粒子表面に存在する、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の合計の個数であり、Yは、磁性トナー粒子1個当たりの磁性トナー粒子表面に固着された、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の合計の個数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法などを利用した記録方法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が、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体(以下、「感光体」ともいう)上に静電潜像を形成する。次いで前記静電潜像をトナーにより現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの記録媒体にトナー像を転写した後、熱或いは圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。このような電子写真法を用いた画像形成装置としては、複写機やプリンター等がある。

現在、このような複写機やプリンターは低温低湿や高温多湿などの多種多様な環境で使用されており、環境の影響を受けずに高品質な画像を出力することが要求されている。また、最近の画像出力装置の小型化及び簡易化も相まって屋外での使用例も増えており、さらに環境に依らずに安定的に画像が出力することが求められている。

使用環境によってトナーの帯電状態が変わることがあり、それによって発生する画像弊害の一つに「ゴースト」と呼ばれる濃淡ムラが画像上に出てしまう現象がある。以下、簡単に「ゴースト」について説明する。

トナー担持体に担持されたトナーが静電潜像に移ることによって現像が行われる。この際、トナー担持体表面のトナーが消費された領域(画像部に対応する領域)には新たなトナーが供給され、一方、トナーの消費が無かった領域(非画像部に対応する領域)には、消費されなかったトナーがそのまま残ることとなる。結果、新たに供給されたトナー(以後、供給トナーと呼ぶ)と残存したトナー(以後、残存トナーと呼ぶ)の帯電量に相違が生じる。具体的には、新たに補給されたトナーの帯電量は相対的に低くなり、残存したトナーの帯電量は相対的に高くなる。そして、この相違に起因して、ゴーストが生じる(図1参照)。

この残存トナーと供給トナーの帯電量差についてであるが、供給トナーは帯電する回数、即ち、規制ブレードとトナー担持体との当接部(以後、当接部と呼ぶ)を通過する回数が1回であるのに対し、残存トナーは帯電する回数が多数回に上る事に起因する。

一方、湿度が低い環境では、空気中の水分が少ないため、トナーの帯電を抑えるものがなく、トナーの帯電が立ち上がり易い状態になっている。そのため、低湿環境では残存トナーの帯電量が高い状態になってしまい、供給トナーと残存トナーの帯電量差がより大きくなり、ゴーストがさらに悪化する。

これまでに、ゴーストを改善する方法として、アルミナやチタニアなどの外添剤を添加する試みがなされている。

例えば、特許文献1ではBET比表面積を調節した疎水性シリカやチタン酸ストロンチウムと共にアルミナを外添して、トナーの流動性を向上させ、凝集性を改善させている。

特許文献2では、大粒径のアルミナ微粒子をトナーに均一かつ強固に付着させ、遊離した外添剤量を少なくすることでトナー担持体での搬送性を向上させている。

前述のいずれの特許文献もある一定の効果があるが、ゴーストが発生し易い低湿環境において、その効果は不十分である。

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

10

20

30

40

50

開示されている（例えば、特許文献3乃至4）が、これらの場合もトナーの帯電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っており、このような理論被覆率では上記課題であるゴーストとは相関がなく、改善が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【特許文献1】国際公開第2009/031551号

【特許文献2】特開2006-201563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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来技術の問題に鑑みなされたものであり、環境に依らず、画像濃度が高く、ゴーストの発生が無い画像を得ることができる磁性トナーを提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、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、

該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、並びにアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子を含有し、

該磁性トナーは、粒径が5nm以上、50nm以下の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、粒径が5nm以上、50nm以下の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、

30

該磁性トナー粒子表面には、該磁性トナー粒子1個当たり、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子が、両者の合計として1個以上、150個以下存在することを特徴とする磁性トナーに関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、環境に依らず、画像濃度が高く、ゴーストの発生が無い画像を得ることができる磁性トナーが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

40

【図1】ゴーストの概念図

【図2】規制ブレードとトナー担持体との当接部でのトナー挙動の模式図

【図3】外添剤量と外添剤被覆率の相関を示す図

【図4】外添剤量と外添剤被覆率の相関を示す図

【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】画像形成装置の一例を示す図

【図8】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】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の磁性トナー（以下、単にトナーともいう）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、該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、並びにアルミナ微粒子及び／又はチタニア微粒子を含有し、該磁性トナーは、粒径が5 nm以上、50 nm以下の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、粒径が5 nm以上、50 nm以下の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〕（以下単にB／Aともいう）が0.50以上、0.85以下であり、該磁性トナー粒子表面には、該磁性トナー粒子1個当たり、粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及び／又はチタニア微粒子が、両者の合計として1個以上、150個以下存在することを特徴とする。

10

以下、粒径が5 nm以上、50 nm以下の無機微粒子を単に、無機微粒子と表記する場合があります。また、粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子を大粒径アルミナ、大粒径チタニアとも表記する。

【0009】

上述したように、ゴーストは供給トナーの帯電量と、残存トナーの帯電量の差が生じることで起こる現象である。帯電量差をなくすには供給トナーの帯電量を高めることが必要である。トナーの帯電は規制ブレードとの接触で発生するため、規制ブレードとトナーの接触頻度を増やすことが重要になってくる。

20

規制ブレードとトナー担持体との当接部でのトナー挙動の模式図を図2に示す。トナーはトナー担持体により搬送され、当接部においてトナーはトナー担持体で搬送されることによる矢印A方向の力と規制ブレードからの押圧によるB方向の力が働く。この力の働き、及びトナー担持体表面の凹凸の影響でトナーはかき混ざるように入れ替わりながら搬送されていく。当接部でトナーが入れ替わる事によりトナーは規制ブレードやトナー担持体と接触し、摺擦を受ける。これによりトナーは帯電し、電荷を帯びるようになる。

しかし、低湿環境においては、トナーの帯電分布がブロードになりやすく、逆極性の帯電を持つ成分（以下、反転成分ともいう）が発生し易い。この反転成分と通常帯電のトナーが静電的に引き合うことで、静電凝集が発生し、上述した当接部でのトナーの入れ替わりが阻害されてしまう。このような理由により、低湿環境下ではゴーストが悪化しやすい。

30

このため、トナーの静電凝集を抑制することで、トナーと規制ブレードの接触する頻度が増えてトナーの帯電量が増して、ゴーストの改善が期待できる。

このトナーの静電凝集を抑制する方法としては、アルミナやチタニアを外添する手法が知られている。しかし、ただ単純にアルミナやチタニアを外添しただけでは、低湿環境下のようなゴーストに厳しい環境下での効果が不十分であった。

そこで、本発明者らが鋭意検討したところ、磁性トナーにおいて、粒径が5 nm以上、50 nm以下の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、磁性トナー粒子表面に固着された、粒径が5 nm以上、50 nm以下の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を45.0％以上、70.0％以下とし、被覆率Bの被覆率Aに対する比〔B／A〕を0.50以上、0.85以下とし、磁性トナー粒子表面に存在する大粒径アルミナ及び／又は大粒径チタニアの個数を調整することで、湿度が低くゴーストに厳しい環境においてゴーストが大幅に改善できた。この理由は以下の通りである。

40

上記B／Aが0.50以上、0.85以下と言う事は、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、その上に無機微粒子が自由に挙動出来る状態で存在している事を表している。また、B／Aは0.55以上、0.80以下であることが好ましい。

無機微粒子を上記外添状態にした上で、磁性トナー粒子表面に大粒径アルミナ及び／又は大粒径チタニアを存在させると、磁性トナーの静電凝集抑制効果が飛躍的に高まること

50

が分かった。その理由については以下のように考えている。

本発明における無機微粒子の外添状態では、大粒径アルミナや大粒径チタニアがトナー上を自由に動き回れるため、それによって静電凝集抑制効果が最大限に発揮されると考えている。大粒径アルミナや大粒径チタニアが、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子の上を自由に動き回れる理由は以下のように説明できる。

無機微粒子が固着された磁性トナー粒子の表面は何も固着されていない磁性トナー粒子の表面よりも硬いと考えられる。このような表面状態であれば、大粒径アルミナや大粒径チタニアは磁性トナー粒子の表面上を転がり易いと推測される。したがって、無機微粒子が固着されている外添状態であれば、大粒径アルミナや大粒径チタニアがトナー表面を自由に動き回れるようになり、静電凝集抑制効果が最大限に発揮されると予想される。また、固着されていない無機微粒子は大粒径アルミナや大粒径チタニアに流動性を与えると考えられる。それによって大粒径アルミナや大粒径チタニアの動き易さをさらに高めて転がり易くなり、静電凝集抑制効果が最大限まで高まると推測される。

【0010】

また、大粒径アルミナや大粒径チタニアと磁性トナー粒子間に生じる力としてVan der Waals力が挙げられる。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。これを大粒径アルミナや大粒径チタニアの表面に適用すると、大粒径アルミナや大粒径チタニア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)が小さい事が予想される。つまり大粒径アルミナや大粒径チタニアが磁性トナー粒子と直接接するよりも、磁性トナー粒子に固着された無機微粒子を介して接する方が互いの粒子が受けるVan der Waals力は小さいと考えられる。

次に、大粒径アルミナや大粒径チタニアが磁性トナー粒子と直接接するか、無機微粒子を介して接するかは、無機微粒子が磁性トナー粒子表面をどの程度覆っているか、即ち無機微粒子の被覆率に依存する。このため、磁性トナー粒子表面の無機微粒子の被覆率について考える必要がある。無機微粒子の被覆率が高いと大粒径アルミナや大粒径チタニアは磁性トナー粒子と直に接する頻度は減少する。それにより、無機微粒子を介して接する頻度も増し、Van der Waals力を殆ど受けずに動き回れる大粒径アルミナ、大粒径チタニアの個数が増加する。そのため、大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアが磁性トナー粒子表面上で動き易くなり、静電凝集抑制効果が最大限発揮されていると考えられる。

一方、無機微粒子の被覆率が低いと、大粒径アルミナや大粒径チタニアは磁性トナー粒子と直に接する頻度が多くなる。それにより、無機微粒子を介して接する頻度も減少し、Van der Waals力を受けることになり、動きにくい大粒径アルミナ、大粒径チタニアの個数が増加する。そのため、大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアが磁性トナー粒子表面上で動きにくくなり、静電凝集抑制効果が低下すると考えられる。

【0011】

外添剤としての無機微粒子の被覆率についてであるが、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算出することは可能である。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ゴーストとは関連しない。

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3、図4参照)。なお、シリカ微粒子としては体積平均粒子径 (D_v) が 15nm のシリカ微粒子を用いた。また、理論被覆率を算出する際には、シリカ微粒子の真比重を 2.2g/cm^3 、磁性トナーの真比重を 1.65g/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 15nm 、 $8.0 \mu\text{m}$ の単分散の粒子とした。

図3のグラフから明らかなように、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、実際の観察により得られる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。

10

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4参照)。なお、外添条件Aは図5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。

20

無機微粒子の被覆率であるが、上述のように被覆率Aが高いほど大粒径アルミナや大粒径チタニアは磁性トナー粒子表面上を転がり易くなり、静電凝集抑制効果が増すように考えると考えられる。

上記被覆率Aが 45.0% 以上であり、 B/A が 0.50 以上であると、大粒径アルミナや大粒径チタニアは、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子を介して磁性トナーに接触する頻度が増えて磁性トナー粒子表面上を動き易くなり、静電凝集抑制効果が顕著に現れると考えられる。

一方、被覆率Aを 70.0% よりも大きくしようとする必要があり、外添処理の工夫をしても遊離した無機微粒子による画像欠陥、例えば縦スジが発生しやすくなり、好ましくない。

30

また、被覆率Aが 45.0% より小さいと、大粒径アルミナや大粒径チタニアが磁性トナーに直に接触する頻度が増えて磁性トナー粒子表面上で動きづらくなって静電凝集抑制効果が薄れる。そのため、規制ブレードとトナー担持体との当接部での混ざりが悪くなり、帯電の立ち上がりが遅く、ゴーストが良化しない。なお、上記被覆率Aは 45.0% 以上、 65.0% 以下であることが好ましい。

【0012】

本発明において、磁性トナー粒子表面には、該磁性トナー粒子1個当たり、粒径が 100nm 以上、 800nm 以下のアルミナ微粒子 (すなわち、大粒径アルミナ) 及び/又はチタニア微粒子 (すなわち、大粒径チタニア) が、両者の合計として1個以上、 150 個以下存在することが重要である。

40

大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアが、上述した外添状態で静電凝集を抑制する理由は次のように考えられる。

まず、大粒径アルミナや大粒径チタニアは誘電率が高いため、磁性トナー表面上に付着した状態で分極する。すると、大粒径アルミナや大粒径チタニアの磁性トナー粒子と接していない側の表面は磁性トナー粒子と同極性になり、この同極同士が静電反発し、斥力が発生する。その結果、静電凝集抑制効果が現れると考えられる。そして、上述したように大粒径アルミナや大粒径チタニアは磁性トナー表面上を自由に動き回れることから、静電凝集抑制効果はより高まりゴーストが改善されると考えられる。

次に、大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの個数について考える。磁性トナー粒

50

子1個当たり、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子が、両者の合計として1個以上、150個以下であるときに、磁性トナー表面上で分極した大粒径アルミナや大粒径チタニア同士が同極で反発する機会が増える。それによって磁性トナーの静電凝集抑制効果が働き、ゴーストが改善する。磁性トナー粒子1個当たりの大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの合計が1個未満の場合、その存在量が少ないため、静電凝集抑制効果が薄れる。一方、大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの合計が150個を超える場合、遊離する大粒径粒子が増え、それによる画像欠陥、例えば縦スジが発生しやすくなり好ましくない。

また、上記アルミナ微粒子又はチタニア微粒子の粒径が100nmより小さい場合は、磁性トナー粒子表面に固着されやすくなり、磁性トナー表面上で大粒径アルミナ又は大粒径チタニアが動きにくくなり、静電凝集抑制効果が低下する。逆に、上記アルミナ微粒子又はチタニア微粒子の粒径が800nmより大きい場合は、磁性トナーから完全に遊離して挙動するため、それによる画像欠陥が発生しやすくなるので好ましくない。

なお、上記大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの個数は1個以上、120個以下であることが好ましい。

一方、上記大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの個数は、添加量、外添条件、大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの粒径を制御することで、上記範囲に調整することができる。

【0013】

本発明において、上記被覆率Aの変動係数は10.0%以下である事が好ましい。より好ましくは8.0以下である。これまで述べてきたように、被覆率Aは磁性トナー粒子表面上で大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアの挙動のし易さと相関すると考えられる。被覆率Aの変動係数が10.0%以下と言う事は、磁性トナー粒子間、及び磁性トナー粒子内での被覆率Aが均一であることを意味する。被覆率Aが均一であると大粒径アルミナや大粒径チタニアが動きやすくなる磁性トナー粒子表面上の領域のムラがなくなるため、静電凝集抑制効果が高まり、ゴーストがさらに良化する。

また、被覆率Aの分布の変動係数を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粒径が5nm以上、50nm以下の無機微粒子を高度に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。

【0014】

本発明において、磁性トナー粒子表面に存在する、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の量が、下記式(1)を満たすことが好ましい。より好ましくは、下記式(2)を満たすことである。

$$(X - Y) / X \geq 0.75 \quad \text{式(1)}$$

$$(X - Y) / X \geq 0.90 \quad \text{式(2)}$$

上記式(1)及び(2)中、Xは、磁性トナー粒子1個当たりの磁性トナー粒子表面に存在する、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の合計の個数を示す。また、Yは、磁性トナー粒子1個当たりの磁性トナー粒子表面に固着された、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の合計の個数を示す。

上記(X - Y) / Xが0.75以上であるということは、75%以上の大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアが磁性トナー粒子表面上において、磁性トナー粒子に固着されずに付着した状態で存在していることを示している。この状態であると、磁性トナー粒子表面上で自由に挙動できる大粒径アルミナ又は大粒径チタニアの個数が多く、静電凝集抑制効果が高まり、ゴーストはより良化する。

上記(X - Y) / Xは、外添工程において、無機微粒子と大粒径アルミナ及び/又は大粒径チタニアを同時に添加して外添することにより上記範囲に調整することができる。また、外添工程を2段階以上に分け、一段目に大粒径アルミナ又は大粒径チタニアを外添することで、上記範囲の下限値付近に調整することができる。

【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。

ビニル系樹脂の具体例として、ポリスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸オクチル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-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、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。これらは単独で又は複数種を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、特にスチレン系共重合体及びポリエステル系樹脂が現像特性、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。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ために好ましい。

【0017】

本発明の磁性トナーにおいて、荷電制御剤を添加して使用することが好ましい。なお、本発明の磁性トナーは、負帯電性トナーであることが好ましい。

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る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おいて、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、ベトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体、エステルワックスなどである。ここで、誘導体とは酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。また、エステルワックスとしては1官能エステルワックス、2官能エステルワックスをはじめ、4官能や6官能等の多官能エステルワックスを用いる事が出来る。

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

10

20

30

40

50

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とアルミニウム、銅、マグネシウム、スズ、亜鉛、ベリリウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びそれらの混合物等が挙げられる。

上記磁性体は一次粒子の個数平均粒径(D1)が0.50μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.05μm乃至0.30μmである。

また、上記磁性体の795.8kA/m印加での磁気特性として、抗磁力(Hc)が1.6乃至12.0kA/mであることが好ましく、磁化の強さ(s)が50乃至200Am²/kgであることが好ましく、より好ましくは50乃至100Am²/kgであり、残留磁化(r)が2乃至20Am²/kgであることが好ましい。

本発明の磁性トナーは、磁性体を35質量%以上、50質量%以下含有することが好ましく、40質量%以上、50質量%以下含有することがより好ましい。

磁性トナーにおける磁性体の含有量が35質量%未満の場合には、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。一方、磁性体の含有量が50質量%を超える場合には、現像性が低下することにより、濃度が低下する場合がある。

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TGA Q5000IR等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、磁性トナー粒子表面に無機微粒子を含有する。

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、又は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のも好適に用いる事が出来る。

本発明において、被覆率A、被覆率B及びB/Aに関係する無機微粒子には、一次粒子の個数平均粒径(D1)が、5nm以上、50nm以下であるものを用いることが好ましい。より好ましくは、10nm以上、35nm以下である。

小粒径無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)が上記範囲であることにより、被覆率A、及びB/Aを適正に制御しやすい。一次粒子の個数平均粒径(D1)が5nm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、小粒径無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)が50nm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50nm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。

本発明に用いる一次粒子の個数平均粒径(D1)が、5nm以上、50nm以下の無機

10

20

30

40

50

微粒子及び一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が 100 nm 以上、 800 nm 以下のアルミナ微粒子及びノ又はチタニア微粒子 (以下、まとめて無機微粒子という) 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。

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、トリメチルククロシラン、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。

10

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、 γ -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。

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。

20

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。

上記無機微粒子はシリコンオイルにより処理したものが好ましく、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が疎水化度を好適に制御出来、好ましい。

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。

30

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一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上、 50 nm 以下の、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。

一方、本発明で用いられる一次粒子の個数平均粒径が 100 nm 以上、 800 nm 以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子は磁性トナーに良好な静電凝集抑制効果を付与させる為に、窒素吸着による BET 法で測定した比表面積 (BET 比表面積) が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 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。

本発明において、被覆率 A、被覆率 B 及び B/A に関係する、一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上、 50 nm 以下の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、 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

50

5 質量部以上、2.6 質量部以下であり、さらに好ましくは1.8 質量部以上、2.6 質量部以下である。

一方、一次粒子の個数平均粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子の添加量は、磁性トナー粒子100 質量部に対して、0.01 質量部以上、20 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.01 質量部以上、18 質量部以下であり、さらに好ましくは0.01 質量部以上、15 質量部以下である。

一次粒子の個数平均粒径と添加する質量部数を調整することにより、磁性トナー粒子1 個当たりにおける粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子の個数を調整することができる。

被覆率A、被覆率B及びB/Aに関係する、一次粒子の個数平均粒径が5 nm以上、50 nm以下の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、さらに画像濃度やかぶりの点でも好ましい。

一方、一次粒子の個数平均粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子の添加量が上記範囲であることにより、上記静電凝集抑制効果を適切に発揮させられる。

なお、本発明において、一次粒子の個数平均粒径が100 nm以上、800 nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子は、その組成は特に限定されるものではなく、2種の複合組成であっても構わない。また、その製造方法についても、気相分解法、燃焼法、爆燃法など従来公知の技術によって製造されるものを使用することができる。

さらに、本発明の磁性トナーには、更に他の添加剤、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粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；ケーキング防止剤；または逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として、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。これらの添加剤の表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0021】

<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3 gを直径30 mmのアルミリングに入れ、10トンの圧力でペレットを作製する。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、個数平均一次粒径が12 nmのシリカ微粒子を、磁性トナーに対して1.0質量%添加して、コーヒーマルにより混合する。

この際、混合するシリカ微粒子は、個数平均一次粒径が5 nm以上、50 nm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、個数平均一次粒径が5 nm以上、50 nm以下のチタニア微粒子を添加混合し、チタン(Ti)強度を求めることにより、定量することができる。アルミナ含有量(質量%)については、個数平均一次粒径が5 nm以上、50 nm以下のアルミナ微粒子を添加混合し、アルミニウム(Al)強度を求めることにより、定量することができる。

(2) 磁性トナー粒子から無機微粒子の分離

磁性トナー5 gを、精密天秤を用いて200 mlの蓋付きポリカップに秤量し、メタノ

10

20

30

40

50

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。

10

(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。

(4) 磁性トナーから磁性体の分離

5gの粒子Aに対して、100ml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。

20

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(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)を乗じる。

(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。

30

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

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

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

【0022】

40

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及び磁性トナー粒子表面に存在する大粒径アルミナ又は大粒径チタニアの量を調整することができ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。

50

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

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）；パンバリーミキサー（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、平均円形度の制御が可能である。排気温度を低く（例えば40以下）すると、平均円形度の値が小さくなり、排気温度を高く（例えば50前後）すると、平均円形度の値が大きくなる。

上記分級機としては、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（日清エンジニアリング社製）；マイクロセパレータ、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）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；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。

【0023】

無機微粒子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 、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 、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

10

20

30

40

50

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エアを与え、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。

10

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エ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し用攪拌部材 3 b として形成されている。

20

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 5 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。

30

これにより、「送り方向」への送り（13）と、「戻り方向」への送り（12）とを繰り返し行いながら、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 6 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エ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エアをかける点で好ましい。

40

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。

50

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、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5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6のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 1000 rpm 以上、 3000 rpm 以下であることが好ましい。 1000 rpm 以上、 3000 rpm 以下であることで本発明で規定する被覆率A、B/A、及び被覆率Aの変動係数を得やすくなる。

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。

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

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7に沿って具体的に説明する。図7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。

10

【 0 0 2 5 】

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。

20

(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20～40μA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移動させる。

30

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ーブ電流を[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。

40

(3) 磁性トナーの個数平均粒径(D1)算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を5000(5k)倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE]を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align]をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム]を選択する。操作パネルの

50

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 (D 1) 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 (D 1) の $\pm 0.1 \mu m$ 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 (10 k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [COARSE] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの [Align] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルのSTIGMA / ALIGNMENTつまみ (X , Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパーチャ] を選択し、STIGMA / ALIGNMENTつまみ (X , Y) を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。その後、倍率を50000 (50 k) 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。

(5) 画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640 x 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「5nm未満」の無機微粒子及び「50nmを超える」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 ~ 10⁷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。

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

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。

【 0 0 2 6 】

< 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 (A) とすると、変動係数は下記式で得られる。

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

【0027】

<被覆率 B の算出>

被覆率 B は、まず、磁性トナー表面の固着されていない無機微粒子を除去し、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 8 に示す。図 8 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 8 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。

より詳細には、水 16.0 g、コンタミノン N (和光純薬製中性洗剤、商品 No. 037-10361) 4.0 g をガラス製の 30 ml 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 1.50 g 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ック製、先端径 6 mm 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 5 mm の高さになるようにセットし、超音波分散による無機微粒子の除去を行う。30 分間、超音波を掛けした後、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。

(2) 被覆率 B の算出

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

【0028】

<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する。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。

【0029】

<大粒径アルミナ及び大粒径チタニアの個数 (X 及び Y) の測定方法>

大粒径アルミナ及び大粒径チタニアの個数は、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) を用いて測定する。観察条件は上述した「被覆率 A の算出」の (1) と (2) と同じである。撮影倍率は 8000 倍として、磁性

10

20

30

40

50

トナー粒子を撮影し、磁性トナー粒子1個あたりに存在する、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子の個数を測定する。ここで、粒径は粒子の最大径でのことである。このサンプル抽出の前に予めエネルギー分散型X線分析装置(EDAX社製)による元素分析を行い、それぞれの粒子がアルミナ微粒子又はチタニア微粒子であるかを確認した上で抽出を行う。この撮影を磁性トナー粒子500個について評価を行い、500個の各々で、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及びチタニア微粒子の個数を数える(これが上記式(1)及び(2)のXである)。また、このときに観察で確認できるのは、試料台の上のトナー上面だけであり、試料台と接している部分の無機微粒子は確認ができない。ここで、磁性トナー粒子1個あたりに粒径100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子又はチタニア微粒子の個数が1個観察できた場合、それを2倍にし、その磁性トナー粒子に2個の粒径100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子又はチタニア微粒子があると規定する。例えば、500個のトナーを観察して、粒径100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子が1600個観察された場合、実際磁性トナー粒子表面に粒径100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子が3200個(1600×2)存在すると規定する。この場合、磁性トナー粒子1個あたりに存在する、粒径100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア粒子の個数は6.4個(3200個/500個)になる。

10

同様に、上記<被覆率Bの算出>に記載の「(1)固着されていない無機微粒子の除去」の方法を用いて、固着されていない微粒子の除去を行い、上記と同様に、磁性トナー粒子1個あたりの磁性トナー粒子表面に固着された、粒径が100nm以上、800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の個数を測定する(これが上記式(1)及び(2)のYである)。

20

【0030】

<磁性トナーの重量平均粒径(D4)の測定方法>

磁性トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100µm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・カウンター 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。

30

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10.0µm」(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1600µA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。

40

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、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2µmから60µm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

50

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、有機ピルグーからなる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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」（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。

10

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行なう。

(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ない、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

20

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例及び比較例等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、実施例及び比較例における「部」及び「%」は特に断りのない限り質量基準である。

<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1.20質量%となる量のSiO₂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pH8.5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体積平均粒径が0.22μm、磁場795.8kA/mにおける磁化の強さが66.1Am²/kg、残留磁化が5.9Am²/kgで、球形の磁性体1を得た。

30

【0032】

<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 100質量部
- (スチレンとn-ブチルアクリレートの質量比が78:22、ガラス転移温度(Tg)が58、ピーク分子量が8500)
- ・磁性体1 95質量部
- ・ポリエチレンワックス(融点:102) 5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

40

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250rpm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

50

25 kg/hrとし、排気温度が38℃になるようエア温度を調整して微粉碎し、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級して、重量平均粒径(D₄)が8.4 μmの磁性トナー粒子1を得た。

【0033】

<磁性トナー粒子2の製造例>

磁性トナー粒子を100質量部、疎水性シリカ0.5質量部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。なお、用いた疎水性シリカは、一次粒子の個数平均粒径(D₁):12nm、BET比表面積:200m²/gのシリカ100質量部をヘキサメチルジシラザン10質量部で表面処理し、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。

10

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2kg/hr、熱風流量700L/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2を得た。

【0034】

<磁性トナー粒子3の製造例>

磁性トナー粒子2の製造例において、添加した疎水性シリカの添加量を1.5質量部とした以外は、磁性トナー粒子2の製造と同様にして磁性トナー粒子3を得た。

【0035】

<磁性トナー粒子4の製造例>

磁性トナー粒子2の製造において、添加した疎水性シリカの添加量を2.0質量部とした以外は、磁性トナー粒子2の製造と同様にして磁性トナー粒子4を得た。

20

【0036】

<磁性トナー1の製造例>

磁性トナー粒子1の製造例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、図5に示す装置で本体ケーシング1の内周部の径が130mmであり、処理空間9の容積が2.0×10⁻³m³の装置を用い、駆動部8の定格動力を5.5kW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3aと攪拌部材3bの重なり幅dを攪拌部材3の最大幅Dに対して0.25Dとし、攪拌部材3と本体ケーシング1内周とのクリアランスを3.0mmとした。

30

上記した装置構成で、磁性トナー粒子1の100質量部(500g)と、以下のシリカ微粒子1の2.00質量部と、アルミナ微粒子1の0.40質量部とを、図5に示す装置に投入した。

シリカ微粒子1は、BET比表面積:130m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D₁):16nm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質量部で処理したものであり、アルミナ微粒子1は、BET比表面積:8m²/g、一次粒子の個数平均粒径(D₁):400nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

40

磁性トナー粒子、シリカ微粒子及びアルミナ微粒子を投入後、磁性トナー粒子、シリカ微粒子及びアルミナ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、駆動部8の動力を0.1W/g(駆動部8の回転数150rpm)とし、処理時間を1分間とした。

プレ混合終了後、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部8の動力を1.0W/g(駆動部8の回転数1800rpm)で一定となるように、攪拌部材3の最外端部周速を調整し、処理時間を5分間とした。外添混合処理条件を表1に示す。

外添混合処理後、直径500mm、目開き75μm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個数平均一次粒径を測定したところ、18nmであ

50

り、アルミナ微粒子の一次粒子の個数平均粒径は400nmであった。磁性トナー1の外添条件を表1に、磁性トナー物性を表2にそれぞれ示す。

【0037】

<磁性トナー2～36の製造例、及び、比較磁性トナー1～50の製造例>

磁性トナー1の製造例において、磁性トナー粒子1の代わりに表1に示す磁性トナー粒子を用いて、表1に示す外添処方、外添装置、外添条件によって、それぞれ外添処理を実施し、磁性トナー2～36、及び比較磁性トナー1～50を得た。各磁性トナーの物性、各磁性トナー表面で観察された粒径が100nm以上800nm以下のアルミナ微粒子及び/又はチタニア微粒子の個数と添加された一次粒子の個数平均粒径を表2に示す。

また、表1に記載の、チタニア微粒子、アルミナ微粒子、チタン酸ストロンチウム、ステアリン酸亜鉛は以下の通りである。

アルミナ微粒子1は、BET比表面積： $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：400nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子2は、BET比表面積： $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：100nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子3は、BET比表面積： $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：600nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子4は、BET比表面積： $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：800nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子5は、BET比表面積： $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：700nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子6は、AKP-53(住友化学工業(株)製、一次粒子の個数平均粒径(D1)：210nm)である。

アルミナ微粒子7は、BET比表面積： $32\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：90nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子8は、BET比表面積： $3.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：810nm、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で処理したものである。

アルミナ微粒子9は、AKP-3000(住友化学工業(株)製、一次粒子の個数平均粒径(D1)：570nm)である。

チタニア微粒子1は、アナターゼ型酸化チタン、BET比表面積： $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：400nm、イソブチルトリメトキシシラン12質量%で処理したものである。

チタン酸ストロンチウムは、BET比表面積： $32\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径(D1)：70nm、直方体状粒子)、疎水化処理なしである。

ステアリン酸亜鉛は、MZ2(日本油脂(株)製、一次粒子の個数平均粒径D1：900nm)である。

なお、比較磁性トナー13乃至17については、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1中、ハイブリタイザーとは、ハイブリタイザー1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))、球形混合処理槽はQ型20L(三井鉱山(株)製、羽根形状タービン)をそれぞれ示す。

【0038】

以下に、磁性トナー2、3、5、6、8及び27～31、並びに、比較磁性トナー18の製造例の補足を示す。

【0039】

<磁性トナー2の製造例>

磁性トナー1の製造例において、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(D1)：12nm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2を得た。磁性トナー2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、14nmであった。

【 0 0 4 0 】

< 磁性トナー 3 の製造例 >

磁性トナー 1 の製造例において、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 (D1)： 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 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、 28 nm であった。

【 0 0 4 1 】

< 磁性トナー 5 の製造例 >

磁性トナー 4 の製造例において、シリカ微粒子 1 をシリカ微粒子 2 に、変更した以外は同様にして、磁性トナー 5 を得た。磁性トナー 5 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。

10

【 0 0 4 2 】

< 磁性トナー 6 の製造例 >

磁性トナー 4 の製造例において、シリカ微粒子 1 をシリカ微粒子 3 に変更した以外は同様にして、磁性トナー 6 を得た。磁性トナー 6 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。

【 0 0 4 3 】

< 磁性トナー 8 の製造例 >

磁性トナー 7 の製造例において、シリカ微粒子 1 をシリカ微粒子 3 に変更した以外は同様にして、磁性トナー 8 を得た。磁性トナー 8 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。

20

【 0 0 4 4 】

< 磁性トナー 27 の製造例 >

磁性トナー 1 の製造例と同じ装置構成 (図5の装置) 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 1 の製造例 1 において、磁性トナー粒子 1 を 100 質量部とアルミナ微粒子 1 を 0.40 質量部投入後、磁性トナーの製造例 1 と同様にプレ混合を実施した。

30

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 1.6 W/g (駆動部 8 の回転数 2500 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 分間としたのち、一度混合処理を停止した。引き続き、シリカ微粒子 1 (磁性トナー粒子 100 質量部に対して、 1.50 質量部) を追加投入し、再び、駆動部 8 の動力を 1.6 W/g (駆動部 8 の回転数 2500 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、外添混合処理時間を計 10 分間とした。

外添混合処理後、磁性トナー 1 の製造例と同様に円形振動篩機で粗粒等を除去し、磁性トナー 27 を得た。

【 0 0 4 5 】

< 磁性トナー 28 ~ 31 の製造例 >

磁性トナー 27 の製造例において、外添処方及び / 又は外添条件を変更する以外は磁性トナー 27 の製造例と同様にして磁性トナー 28 ~ 31 を得た。

40

【 0 0 4 6 】

< 比較磁性トナー 18 の製造例 >

磁性トナーの製造例 1 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 18 を得た。比較磁性トナー 18 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。

50

【 0 0 4 7 】
【 表 1 - 1 】

磁性トナー番号	磁性トナー粒子	アルミナ/ チタニア粒子	外添剤 (質量部)			外添剤の 個数平均粒径 (nm)	外添装置	外添条件		100nm以上800nm以下の アルミナ微粒子及び/又は チタニア微粒子の外添条件
			シリカ	アルミナ	チタニア			混合条件	混合時間	
トナー1	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー2	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー3	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー4	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.00	-	0.40	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー5	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.00	-	0.40	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー6	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.00	-	0.40	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー7	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.80	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー8	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.80	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー9	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー10	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー11	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	1.50	0.01	-	100	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー12	トナー粒子1	アルミナ微粒子4	1.50	0.30	-	800	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー13	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	1.60	0.07	-	100	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー14	トナー粒子1	アルミナ微粒子3	1.60	15.00	-	600	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー15	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	1.50	0.01	-	100	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー16	トナー粒子1	アルミナ微粒子4	1.50	0.30	-	800	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー17	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	1.50	0.07	-	100	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー18	トナー粒子1	アルミナ微粒子3	1.50	15.00	-	600	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー19	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	2.60	0.01	-	100	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー20	トナー粒子1	アルミナ微粒子4	2.60	0.30	-	800	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー21	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	2.60	0.07	-	100	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー22	トナー粒子1	アルミナ微粒子3	2.60	15.00	-	600	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー23	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	2.60	0.01	-	100	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー24	トナー粒子1	アルミナ微粒子4	2.60	0.30	-	800	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー25	トナー粒子1	アルミナ微粒子2	2.60	0.07	-	100	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー26	トナー粒子1	アルミナ微粒子3	2.60	15.00	-	600	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー27	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	図5の装置	①1.6W/g(2500rpm) ②1.6W/g(2500rpm)	①5min ②5min	アルミナ微粒子を外添した後、シリカ微粒子を外添
トナー28	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	図5の装置	①1.6W/g(2500rpm) ②0.6W/g(1400rpm)	①5min ②5min	アルミナ微粒子を外添した後、シリカ微粒子を外添
トナー29	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	図5の装置	①1.6W/g(2500rpm) ②1.6W/g(2500rpm)	①5min ②5min	アルミナ微粒子を外添した後、シリカ微粒子を外添
トナー30	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	図5の装置	①1.6W/g(2500rpm) ②0.6W/g(1400rpm)	①5min ②5min	アルミナ微粒子を外添した後、シリカ微粒子を外添
トナー31	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.20	0.40	-	400	図5の装置	①2.0W/g(3000rpm) ②1.6W/g(2500rpm)	①5min ②5min	アルミナ微粒子を外添した後、シリカ微粒子を外添
トナー32	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.30	0.40	-	400	ハイブリタイザー	6000rpm	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー33	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.30	0.40	-	400	ハイブリタイザー	7000rpm	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー34	トナー粒子1	アルミナ微粒子5	2.00	18.00	-	700	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー35	トナー粒子1	アルミナ微粒子5	2.00	20.00	-	700	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
トナー36	トナー粒子1	アルミナ微粒子1 チタニア微粒子1	2.00	0.20	0.20	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添

【表 1 - 2】

磁性トナー番号	磁性トナー粒子	アルミナ/ チタニア粒子	外添剤 (質量部)			外添剤の 一次粒子の 個数平均粒径 (nm)		外添装置	外添条件		100nm以上800nm以下の アルミナ微粒子及び/又は チタニア微粒子の外添条件
			シリカ	アルミナ	チタニア	アルミナ	チタニア		混合条件	混合時間	
比較トナー1	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	3000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー2	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー3	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	3000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー4	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー5	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	3.50	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	3000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー6	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	ハイブリタイザー	6000rpm	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー7	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	ハイブリタイザー	7000rpm	8min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー8	トナー粒子2	アルミナ微粒子1	1.00	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー9	トナー粒子2	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー10	トナー粒子3	アルミナ微粒子1	1.00	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー11	トナー粒子3	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー12	トナー粒子4	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー13	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	ヘンシェルミキサー	4000rpm	2min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー14	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.20	0.40	-	400	-	図5の装置	ブレ無	3min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー15	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	3.10	0.40	-	400	-	図5の装置	ブレ無 0.6W/g(1400rpm)	3min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー16	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.60	0.40	-	400	-	図5の装置	ブレ無 1.6W/g(2500rpm)	3min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー17	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.40	-	400	-	図5の装置	ブレ無 0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー18	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	0.40	-	400	-	図5の装置	ブレ無 2.2W/g(3300rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー19	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	0.01	-	400	-	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー20	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.00	4.80	-	400	-	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー21	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.00	-	0.01	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー22	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.00	-	4.80	-	400	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー23	トナー粒子1	アルミナ微粒子7	2.18	0.40	-	90	-	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー24	トナー粒子1	アルミナ微粒子8	2.18	0.40	-	810	-	図5の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー25	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.01	-	400	-	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー26	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.63	4.80	-	400	-	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー27	トナー粒子1	チタニア微粒子1	1.50	-	0.01	-	400	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー28	トナー粒子1	チタニア微粒子1	1.63	-	4.80	-	400	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添
比較トナー29	トナー粒子1	アルミナ微粒子7	1.50	0.40	-	90	-	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添

10

20

30

40

【 表 1 - 3 】

磁性トナー 番号	磁性トナー粒子	アルミナ/ チタニア粒子	外添剤 (質量部)			外添剤の 一次粒子の 個数平均粒径 (nm)		外添装置	外添条件		100nm以上800nm以下の アルミナ微粒子及び/又は チタニア微粒子の外添条件
			シリカ	アルミナ	チタニア	アルミナ	チタニア		混合条件	混合時間	
比較トナー30	トナー粒子1	アルミナ微粒子8	1.63	0.40	-	810	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー31	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.50	0.01	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー32	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	1.63	4.80	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー33	トナー粒子1	チタニア微粒子1	1.50	-	0.01	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー34	トナー粒子1	チタニア微粒子2	1.63	-	4.80	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー35	トナー粒子1	アルミナ微粒子7	1.50	0.40	-	90	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー36	トナー粒子1	アルミナ微粒子8	1.63	0.40	-	810	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー37	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.80	0.01	-	400	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー38	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.83	4.80	-	400	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー39	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.80	-	0.01	-	400	図5の装置	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー40	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.83	-	4.80	-	400	図5の装置	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー41	トナー粒子1	アルミナ微粒子7	2.80	0.40	-	90	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー42	トナー粒子1	アルミナ微粒子8	2.83	0.40	-	810	図5の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー43	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.80	0.01	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー44	トナー粒子1	アルミナ微粒子1	2.83	4.80	-	400	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー45	トナー粒子1	チタニア微粒子1	2.80	-	0.01	-	400	図5の装置	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー46	トナー粒子1	チタニア微粒子2	2.83	-	4.80	-	400	図5の装置	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー47	トナー粒子1	アルミナ微粒子7	2.80	0.40	-	90	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー48	トナー粒子1	アルミナ微粒子8	2.83	0.40	-	810	図5の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min	無機微粒子と同時に添加して外添	
比較トナー49	トナー粒子1	アルミナ微粒子9	1.70	0.20	-	570	ヘンシェルミキサー	①2500rpm ②2500rpm	①4min ②4min	2段で外添 ①アルミナ0.20質量部、シリカ1.70質量部 ②チタニア0.20質量部、シリカ1.00質量部	
比較トナー50	トナー粒子1	アルミナ微粒子6	1.10	0.20	-	210	球形混合処理槽	①50m/s ②50m/s ③50m/s	①2min ②2min ③2min	3段で外添 ①シリカ1.00質量部 ②アルミナ0.20質量部 ③ステアリン酸亜鉛0.10質量部、及び、 シリカ0.10質量部	

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

磁性トナー 番号	被覆率A (%)	B/A	粒径100nm以上 800nm以下 のアルミナ微粒子 及び/又は チタニア微粒子の 個数(個)	アルミナ微粒子 /チタニア微粒子 のD1(nm)	被覆率Aの 変動係数 (%)	(X-Y)/X
トナー1	55.1	0.69	15.0	400	6.5	0.91
トナー2	58.3	0.73	15.1	400	6.3	0.92
トナー3	50.2	0.63	14.9	400	9.4	0.90
トナー4	55.1	0.69	15.0	400	6.5	0.91
トナー5	58.2	0.72	14.9	400	6.5	0.92
トナー6	50.0	0.62	14.8	400	9.5	0.90
トナー7	50.2	0.69	14.9	400	6.6	0.90
トナー8	46.8	0.63	14.9	400	9.8	0.90
トナー9	45.5	0.72	15.1	400	6.7	0.92
トナー10	68.4	0.67	15.0	400	6.4	0.91
トナー11	45.2	0.84	1.0	100	6.6	0.91
トナー12	46.0	0.83	1.1	800	6.6	0.95
トナー13	45.2	0.84	149.0	100	6.6	0.91
トナー14	45.2	0.84	149.4	600	6.6	0.94
トナー15	45.9	0.52	1.1	100	7.1	0.90
トナー16	46.0	0.53	1.2	800	6.1	0.98
トナー17	45.9	0.52	148.0	100	7.1	0.90
トナー18	46.0	0.53	149.8	600	6.1	0.97
トナー19	69.1	0.84	1.0	100	6.7	0.92
トナー20	69.1	0.84	1.2	800	6.6	0.94
トナー21	69.1	0.84	149.0	100	6.7	0.90
トナー22	69.1	0.84	149.7	600	6.6	0.95
トナー23	69.0	0.52	1.1	100	6.6	0.91
トナー24	69.0	0.52	1.3	800	6.6	0.98
トナー25	69.0	0.52	147.0	100	6.6	0.90
トナー26	69.0	0.52	149.9	600	6.6	0.97
トナー27	45.2	0.84	15.5	400	6.6	0.75
トナー28	45.9	0.52	15.2	400	7.1	0.79
トナー29	69.1	0.84	15.4	400	6.7	0.76
トナー30	69.0	0.52	15.2	400	6.6	0.77
トナー31	55.1	0.69	15.4	400	6.6	0.73
トナー32	55.5	0.69	15.7	400	12.4	0.70
トナー33	55.0	0.70	15.9	400	11.2	0.71
トナー34	54.8	0.69	115.2	700	6.5	0.90
トナー35	54.6	0.68	125.4	700	6.6	0.91
トナー36	55.0	0.69	15.0	400	6.5	0.91

10

20

30

【 0 0 4 9 】

【表 2 - 2】

磁性トナー番号	被覆率A (%)	B/A	粒径100nm以上 80nm以下のアルミナ微粒子 及び/又はチタニア微粒子の 個数(個)	アルミナ微粒子/ チタニア微粒子のD1(nm)	被覆率Aの変動係数 (%)	(X-Y)/X
比較トナー1	36.0	0.41	14.9	400	17.8	0.93
比較トナー2	38.1	0.42	14.8	400	18.1	0.92
比較トナー3	50.1	0.35	14.9	400	13.1	0.93
比較トナー4	52.3	0.36	14.9	400	12.0	0.91
比較トナー5	72.0	0.45	15.0	400	14.0	0.92
比較トナー6	43.4	0.83	14.9	400	13.3	0.84
比較トナー7	44.6	0.85	14.9	400	12.6	0.87
比較トナー8	42.5	0.47	14.9	400	15.1	0.90
比較トナー9	55.2	0.48	14.9	400	14.7	0.92
比較トナー10	63.0	0.88	14.8	400	13.1	0.91
比較トナー11	71.4	0.82	14.9	400	12.9	0.90
比較トナー12	72.0	0.88	15.1	400	12.9	0.89
比較トナー13	46.1	0.47	14.9	400	12.3	0.91
比較トナー14	43.0	0.53	14.8	400	13.4	0.92
比較トナー15	72.2	0.53	14.9	400	12.1	0.90
比較トナー16	68.1	0.47	14.9	400	11.9	0.91
比較トナー17	46.9	0.88	14.9	400	12.5	0.90
比較トナー18	35.8	0.48	15.0	400	10.2	0.92
比較トナー19	55.1	0.70	0.2	400	6.6	0.90
比較トナー20	55.5	0.69	158.2	400	6.5	0.91
比較トナー21	55.1	0.70	0.2	400	6.6	0.91
比較トナー22	55.5	0.69	159.0	400	6.5	0.92
比較トナー23	55.1	0.70	-	90	6.6	0.91
比較トナー24	55.5	0.69	-	810	6.5	0.91
比較トナー25	45.9	0.84	0.2	400	6.5	0.90
比較トナー26	46.2	0.83	158.5	400	6.5	0.90
比較トナー27	45.9	0.84	0.2	400	6.5	0.90
比較トナー28	46.2	0.83	159.3	400	6.5	0.90
比較トナー29	45.9	0.84	-	90	6.5	0.90
比較トナー30	46.2	0.83	-	810	6.5	0.90
比較トナー31	45.5	0.52	0.2	400	6.5	0.94
比較トナー32	46.0	0.52	158.0	400	6.5	0.95
比較トナー33	45.5	0.52	0.2	400	6.5	0.93
比較トナー34	46.0	0.52	158.8	400	6.5	0.94
比較トナー35	45.5	0.52	-	90	6.5	0.94
比較トナー36	46.0	0.52	-	810	6.5	0.93
比較トナー37	69.1	0.82	0.2	400	6.1	0.91
比較トナー38	68.5	0.84	158.4	400	6.1	0.90
比較トナー39	69.1	0.82	0.2	400	6.1	0.90
比較トナー40	68.5	0.84	159.2	400	6.1	0.90
比較トナー41	69.1	0.82	-	90	6.1	0.90
比較トナー42	68.5	0.84	-	810	6.1	0.90
比較トナー43	69.3	0.52	0.2	400	6.4	0.94
比較トナー44	69.0	0.51	157.9	400	6.4	0.93
比較トナー45	69.3	0.52	0.2	400	6.4	0.92
比較トナー46	69.0	0.51	158.7	400	6.4	0.94
比較トナー47	69.3	0.52	-	90	6.4	0.93
比較トナー48	69.0	0.51	-	810	6.4	0.93
比較トナー49	50.0	0.35	2.3	570	13.1	0.90
比較トナー50	41.0	0.40	48.6	210	15.4	0.82

【 0 0 5 0 】

< 実施例 1 >

(画像形成装置)

画像形成装置として、直径 10 mm である小径のトナー担持体を搭載した、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。小径のトナー担持体を搭載した画像形成装置において、印字枚数を 20 枚/分に変更する事で残存トナーと供給トナーの帯電量差が顕著に表れる環境となり、耐久性及びゴースト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 (23 . 0 / 50 % RH) と低温低湿環境下 (15 . 0 / 10 % RH) にて印字率が 2 % の横線を 1 枚間欠モ

10

20

30

40

50

ードで1500枚画出し耐久試験を行った。その後、3日間同環境で放置した後に、画像濃度、カブリ、及びゴーストの評価を行った。常温常湿環境下より低温低湿度環境の方が、空気中の水分が少ないため、磁性トナーの帯電を抑えるものがなく、磁性トナーの帯電が立ち上がり易い状態になるのでより厳しく評価できる。また1500枚画出し後に3日間放置すると流動性が低下し易いため、さらに厳しく評価できる。

その結果、低温低湿環境においても画像濃度が高く、ゴーストの発生が無く、非画像部へのカブリも少ない画像を得ることができた。常温常湿度環境下と低温低湿環境下の評価結果を表3に示す。

【0051】

上記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。

10

<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。

【0052】

<カブリ>

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（%）

20

なお、カブリの判断基準は以下の通りである。

- ・非常に良好（1.5%未満）
- ・良好（1.5%以上2.5%未満以下）
- ・普通（2.5%以上4.0%未満以下）
- ・悪い（4.0%以上）

【0053】

<ゴースト>

10mm×10mmのベタ画像複数個を画像の前半に出し、後半は2ドット3スペースのハーフトーン画像をだし、ハーフトーン画像上に前記ベタ画像の痕跡がどの程度出るかを目視で判断する。なお、画像濃度はマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。

30

A：非常に良好（ゴースト未発生）。

B：良好。（ゴーストが発生しているが、ほとんど目視では確認できない。ベタ画像部とハーフトーン画像の濃度差が0.05未満）

C：実用的には問題の無い画像。（ベタ画像部とハーフトーン画像の境界が曖昧になっている。両者の濃度差が0.05以上、0.20未満）

D：ゴーストのレベルが悪く、実用上好ましくない画像（ベタ画像部とハーフトーンの画像部の境界がはっきりしていて、両者の濃度差が0.20以上）

【0054】

<実施例2～36>

40

磁性トナー2～36を用いたこと以外は実施例1と同様に画出し試験を行った。その結果、いずれの磁性トナーも上記評価において実用上問題ないレベル以上の画像が得られた。常温常湿度環境下と低温低湿環境下の評価結果を表3に示す。

【0055】

<比較例1～50>

比較トナー1～50を用いたこと以外は、実施例1と同様に画出し試験を行った。その結果、いずれの磁性トナーも低温低湿環境下におけるゴーストが顕著に悪かった。常温常湿度環境下と低温低湿環境下の評価結果を表3に示す。

【0056】

【表 3 - 1】

トナー番号	常温常湿環境 (1500枚耐久後+3日間放置後)			低温低湿環境 (1500枚耐久後+3日間放置後)		
	画像濃度	カブリ	ゴースト	画像濃度	カブリ	ゴースト
トナー1	1.54	0.4	A	1.52	0.6	A
トナー2	1.52	0.3	A	1.51	0.5	A
トナー3	1.48	0.5	A	1.47	0.5	A
トナー4	1.55	0.3	A	1.54	0.5	A
トナー5	1.51	0.3	A	1.50	0.6	A
トナー6	1.47	0.5	A	1.46	0.5	A
トナー7	1.50	0.5	A	1.48	0.8	A
トナー8	1.47	0.6	A	1.46	0.7	A
トナー9	1.53	0.4	A	1.51	0.6	A
トナー10	1.53	0.4	A	1.52	0.6	A
トナー11	1.49	0.5	A	1.47	0.7	A
トナー12	1.48	0.5	A	1.46	0.7	A
トナー13	1.50	0.5	A	1.48	0.7	A
トナー14	1.49	0.6	A	1.47	0.8	A
トナー15	1.49	0.5	A	1.47	0.7	A
トナー16	1.48	0.5	A	1.46	0.7	A
トナー17	1.50	0.5	A	1.49	0.7	A
トナー18	1.49	0.6	A	1.47	0.8	A
トナー19	1.49	0.5	A	1.47	0.7	A
トナー20	1.48	0.5	A	1.46	0.7	A
トナー21	1.50	0.5	A	1.48	0.7	A
トナー22	1.49	0.6	A	1.47	0.8	A
トナー23	1.49	0.5	A	1.47	0.7	A
トナー24	1.48	0.5	A	1.46	0.7	A
トナー25	1.50	0.5	A	1.49	0.7	A
トナー26	1.49	0.6	A	1.47	0.8	A
トナー27	1.46	0.8	A	1.44	1.1	A
トナー28	1.47	0.7	A	1.45	1.1	A
トナー29	1.46	0.8	A	1.44	1	A
トナー30	1.46	0.7	A	1.44	0.9	A
トナー31	1.44	1.1	A	1.42	1.3	A
トナー32	1.38	1.5	B	1.35	1.9	C
トナー33	1.39	1.6	B	1.36	2	C
トナー34	1.36	1.7	B	1.33	2.1	C
トナー35	1.34	1.8	B	1.32	2.3	C
トナー36	1.54	0.5	A	1.53	0.7	A

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【表 3 - 2】

トナー番号	常温常湿環境 (1500枚耐久後+3日間放置後)			低温低湿環境 (1500枚耐久後+3日間放置後)		
	画像濃度	カブリ	ゴースト	画像濃度	カブリ	ゴースト
比較トナー1	1.30	2.5	C	1.27	2.7	D
比較トナー2	1.31	2.4	C	1.29	2.6	D
比較トナー3	1.28	2.9	C	1.24	3.1	D
比較トナー4	1.30	2.6	C	1.27	2.8	D
比較トナー5	1.30	2.8	C	1.28	3	D
比較トナー6	1.30	2.6	C	1.27	2.8	D
比較トナー7	1.3	2.8	C	1.28	3	D
比較トナー8	1.28	2.9	C	1.26	3.1	D
比較トナー9	1.38	2.3	C	1.36	2.5	D
比較トナー10	1.36	2.2	C	1.34	2.4	D
比較トナー11	1.38	2.2	C	1.36	2.4	D
比較トナー12	1.38	2.4	C	1.36	2.6	D
比較トナー13	1.38	1.7	C	1.36	1.9	D
比較トナー14	1.39	1.6	C	1.37	1.8	D
比較トナー15	1.38	1.7	C	1.36	1.9	D
比較トナー16	1.37	1.7	C	1.35	1.9	D
比較トナー17	1.37	1.7	C	1.35	1.9	D
比較トナー18	1.33	2.4	C	1.32	2.7	D
比較トナー19	1.49	0.5	C	1.49	0.5	D
比較トナー20	1.50	0.4	C	1.50	0.4	D
比較トナー21	1.50	0.5	C	1.50	0.5	D
比較トナー22	1.51	0.4	C	1.51	0.4	D
比較トナー23	1.50	0.5	C	1.50	0.5	D
比較トナー24	1.47	0.5	C	1.47	0.5	D
比較トナー25	1.46	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー26	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー27	1.47	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー28	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー29	1.47	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー30	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー31	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー32	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー33	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー34	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー35	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー36	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー37	1.46	0.6	C	1.32	0.8	D
比較トナー38	1.47	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー39	1.46	0.6	C	1.32	0.8	D
比較トナー40	1.47	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー41	1.46	0.6	C	1.32	0.8	D
比較トナー42	1.47	0.7	C	1.33	0.9	D
比較トナー43	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー44	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー45	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー46	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー47	1.48	0.8	C	1.34	1.0	D
比較トナー48	1.49	0.6	C	1.35	0.8	D
比較トナー49	1.44	1.2	C	1.42	1.4	D
比較トナー50	1.45	1.1	C	1.43	1.3	D

10

20

30

40

【符号の説明】

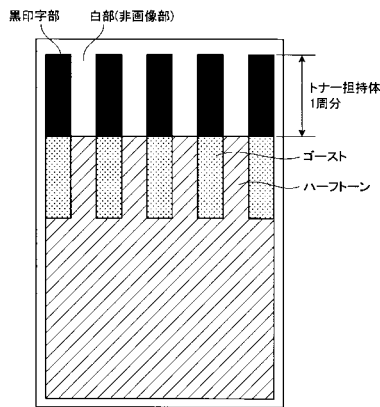
【0058】

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

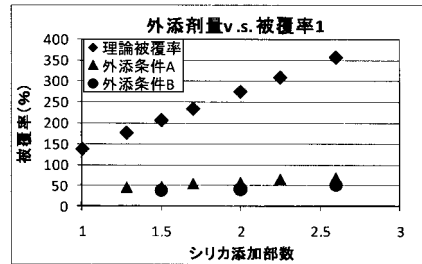
50

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、103：規制ブレード、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

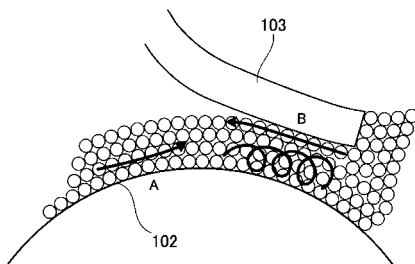
【図1】



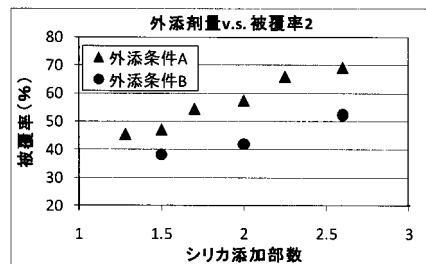
【図3】



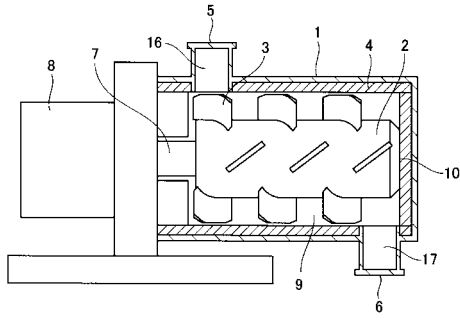
【図2】



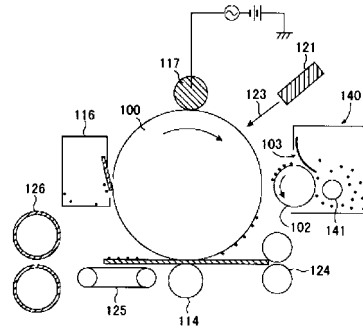
【図4】



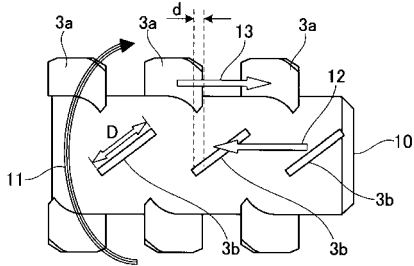
【図5】



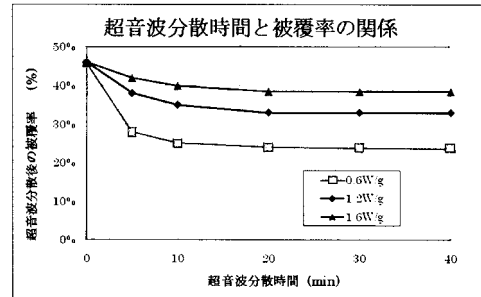
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

- (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 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 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 神尾 寧

- (56)参考文献 特開2001-305780(JP,A)
特開2010-85667(JP,A)
特開2010-282017(JP,A)
特開2010-224128(JP,A)

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