

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5882728号
(P5882728)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

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

請求項の数 4 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-286202 (P2011-286202)	(73) 特許権者	00001007
(22) 出願日	平成23年12月27日(2011.12.27)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2013-134447 (P2013-134447A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成25年7月8日(2013.7.8)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成26年12月12日(2014.12.12)		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

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Aの変動係数が10.0%未満であり、

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、

下記式(1)から得られる該磁性トナーの圧縮率が38%以上、42%以下であることを特徴とする磁性トナー。

式(1)：圧縮率(%) = { 1 - (見掛け密度 / タップ密度) } × 100

【請求項2】

該磁性トナーの平均円形度が0.935以上、0.955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請求項 1 又は 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 4】

該磁性トナーは、磁場 79.6 kA/m における、残留磁化 (r) の磁化の強さ (s) に対する比 $[r / s]$ が 0.09 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。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。

これらプリンターや複写機は近年アナログからデジタルへの移行が進み、潜像の再現性に優れ高解像度であると同時に、特にプリンターでは小型化が強く求められている。

従来、プリンターはネットワークにつながり、多人数がそのプリンターで印刷するという使われ方が多かったが、近年は個人の机に PC とプリンターを置き、手で印刷するという需要も多くなってきた。そのためにはプリンターの省スペース化が必要であり、プリンターは小型化の要求が強い。

ここで、プリンターの小型化に着目すると、小型化には主に定着器の小型化と現像装置（カートリッジ）の小型化が有効であることが分かる。特に、後者はプリンターの容積のかなりの部分を占めており、現像装置の小型化がプリンターの小型化には必須であると言える。

そこで現像方式について考えると、プリンターの現像方式には 2 成分現像方式や 1 成分現像方式があるが、小型化と言う意味では磁性 1 成分現像方式が最も適している。これは、キャリアやトナー塗布ローラー等の部材を使用しないためである。

次に、磁性 1 成分現像方式における小型化について考えると、現像装置の小型化には静電潜像担持体やトナー担持体の径を小さくする事が有効である一方、それらの径を小さくする事による課題も顕在化してしまう。

その一つが「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である。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。

さらに、トナー担持体が小径であると言う事は、トナー担持体の曲率が大きい事を意味し、規制ブレードとトナー担持体の当接部の面積が減少してトナーの帯電の立ち上がり

10

20

30

40

50

遅くなる。このため、供給トナーと残存トナーの帯電量差が大きくなり、ゴーストが悪化してしまう。

これに対し、トナーの流動性を制御することで改善する試みがなされている。例えば凝集度を調整したもの（特許文献1）、トナーの圧縮率を制御したもの（特許文献2）などがある。しかし、トナー担持体が小径であると前述の如く規制ブレードとの当接部の面積が小さく、効果が不十分である。さらに、一般的に規制ブレードはトナーとは逆帯電性であり、規制ブレードにトナーが貼りついてしまい、均一な帯電を得る事が出来ない。この結果、ゴーストの改善については不十分であり、更なる改良が求められていた。

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（例えば、特許文献3乃至4参照）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】

【特許文献1】特開2003-43738号公報

【特許文献2】特開2001-356516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】

本発明の課題は上記従来技術の問題に鑑みなされたものであり、画像濃度が高く、ゴーストの発生が無い画像を得る事が出来るトナーを提供する事である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

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Aの変動係数が10%未満であり、

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、

下記式(1)から得られる該磁性トナーの圧縮率が38%以上、42%以下であることを特徴とする磁性トナー。

式(1)：圧縮率(%) = { 1 - (見掛け密度 / タップ密度) } × 100

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、画像濃度が高く、ゴーストの無い画像を得る事が出来るトナーを提供することが可能となる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0007】

【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】被覆率と静止摩擦係数の相関を示す図

【図6】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7】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8】画像形成装置の一例を示す図

10

【図9】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。

本発明は、結着樹脂及び磁性体を含む磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子とを含む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を含むし、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、

20

該被覆率Aが45.0%以上、70.0%以下であり、該被覆率Aの変動係数が10%未満であり、

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、

下記式(1)から得られる該磁性トナーの圧縮率が38%以上、42%以下であることを特徴とする磁性トナーに関する。

式(1): 圧縮率(%) = { 1 - (見掛け密度 / タップ密度) } × 100

まず、当接部での磁性トナーの挙動の模式図を図2に示す。磁性トナーはトナー担持体102により搬送され、当接部において磁性トナーはトナー担持体で搬送されることによる力と規制ブレード103からの押圧による力が働き、トナー担持体表面の凹凸の影響で磁性トナーはかき混ぜるように入れ替わりながら搬送されていく。当接部で磁性トナーが入れ替わる事により磁性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。これにより磁性トナーは帯電し、電荷を帯びるようになる。

30

しかし、規制ブレード近傍の磁性トナーはトナー担持体表面の凹凸から相対的に遠いため、その影響を受け難く磁性トナーが入れ替わり難い。そのため、規制ブレード近傍の磁性トナーはそのまま搬送されるだけの傾向がある。

さらに、一般的に規制ブレードは磁性トナーを摩擦帯電させるために磁性トナーとは逆帯電性であり、磁性トナーと規制ブレード間には静電的な力が働くようになり、規制ブレード近傍の磁性トナーは動き難い状態であると考えられる。

40

特に、磁性トナーを迅速に帯電させようとした場合、磁性トナーと規制ブレード間に生じる静電的な力はより大きなものとなる。この結果、磁性トナーはより規制ブレードに貼り付きやすくなり、規制ブレード近傍の磁性トナーの入れ替わりが阻害されてしまう。

このような状態では磁性トナーの帯電は阻害されやすく、帯電量が低い磁性トナーも存在する事となり、ゴーストの改善は難しい。

このため、当接部で磁性トナーの入れ替わりが良好であれば当接部を通過する際に多くの磁性トナーが規制ブレードと接触する事が出来る。さらに、規制ブレードやトナー担持体に接触した磁性トナーが自由回転する事により摩擦帯電が非常に良好に生じ、その結果磁性トナーの帯電の立ち上がりが良好となり、ゴーストの発生が低下すると考えられる。

50

ここで、当接部にて磁性トナーの入れ替わりを阻害する規制ブレードへの貼り付きについて考えるときには、磁性トナーと規制ブレードとの間に生じる力を考える必要がある。この力としては、[1] 非静電的な力、すなわち V a n d e r W a a l s 力と、[2] 静電的な力（静電付着力）、すなわち鏡映力があると考えられる。

まず、[1] V a n d e r W a a l s 力について考えると、平板と粒子間に生じる V a n d e r W a a l s 力 (F) は以下の式で示される。

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

ここで、H は H a m a k e r 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

10

上記式より、V a n d e r W a a l s 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、粒子径が小さな無機微粒子が平板に接した方が V a n d e r W a a l s 力 (F) が小さい事が予想される。すなわち、V a n d e r W a a l s 力を考えた場合、磁性トナーは磁性トナー粒子が規制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 V a n d e r W a a l s 力は小さいと考えられる。

次に、静電付着力であるが、静電付着力は鏡映力と言い換える事も可能であり、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

20

磁性トナーの帯電について考えると、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と考えられる。このため、磁性トナー粒子表面と平板（ここでは規制ブレード）との距離が離れている方が鏡映力は小さくなると考えられる。

ここで再び磁性トナー表面に着目すると、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、鏡映力が低下すると考えられる。

これまで述べてきたように、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規制ブレードと接する事により、磁性トナーと規制ブレード間に生じる V a n d e r W a a l s 力と鏡映力が低下する、すなわち磁性トナーと規制ブレードとの付着力が低下する。

30

次に、磁性トナー粒子が直接規制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。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磁性トナー粒子が直接規制ブレードと接する機会は減少し、磁性トナーは規制ブレードに貼り付き難いと考えられる。一方、無機微粒子の被覆率が低いと磁性トナーは規制ブレードに貼り付きやすくなり、当接部での磁性トナーの入れ替わりが阻害される。

【 0 0 0 9 】

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。

40

そこで本発明者らは、磁性トナー表面の走査電子顕微鏡 (S E M) 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、体積平均粒径 (D v) が 8 . 0 μ m の粉碎法による磁性トナー粒子 (磁性体の含有量は 4 3 . 5 質量 %) にシリカ微粒子の添加量 (磁性トナー粒子 1 0 0 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径 (D v) が 1 5 n m 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 .

50

2 g / c m ³、磁性トナーの真比重を 1 . 6 5 g / c m 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 1 5 n m、8 . 0 μ m の単分散の粒子とした。

図 3 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 1 0 0 % 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、1 0 0 % 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(図 4 参照)。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。なお、外添条件 A は図 6 の装置を用い、1 . 0 W / g、処理時間 5 分の条件で混合したものである。外添条件 B はヘンシェルミキサー F M 1 0 C (三井三池化工機株式会社製)を用い、4 0 0 0 r p m、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 S E M 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を行った。

ここでは、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(磁性トナー表面の S E M 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 μ 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 5 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 V a n d e r W a a l s 力と鏡映力の総和と相関すると考えられる。図 5 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。

【 0 0 1 0 】

以上の結果をもとに本発明者らが鋭意検討したところ、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、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 が 4 5 . 0 % 以上、7 0 . 0 % 以下であり、被覆率 A の変動係数が 1 0 . 0 % 未満であり、被覆率 B の被覆率 A に対する比 [B / A] が 0 . 5 0 以上、0 . 8 5 以下であり、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を含有し、該金属酸化物微粒子中の 8 5 質量 % 以上がシリカ微粒子であり、磁性トナーの圧縮率を 3 8 % 以上、4 2 % 以下とする事で、上記ゴーストの発生を顕著に低減できた。この理由は以下の通りである。

まず被覆率 A であるが、上述のように被覆率が高いほど部材との付着力が低減する。このため、被覆率 A が 4 5 % 以上であると規制ブレードとの付着力が低減し、貼り付きが阻止されると考えられる。一方、被覆率 A を 7 0 . 0 % よりも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、好ましくない。また、被覆率 A が 4 5 . 0 % より小さいと磁性トナーと規制ブレードとの付着力が大きくなり、磁性トナーの入れ替わりが不十分になりゴーストの発生を低減できない。

なお、上記被覆率 A は 4 5 . 0 % 以上、6 5 . 0 % 以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0011】

次に、被覆率Aの変動係数は10.0%未満である事が重要である。被覆率Aの変動係数が10.0%未満と言う事は、磁性トナー粒子間、及び磁性トナー粒子内での被覆率Aが極めて均一であることを意味しており、被覆率Aが均一であればあるほど規制ブレードへの付着力が均一なものとなり、当接部でのトナーの入れ替わりが良好なものとなり非常に好ましい。

ここで、被覆率Aの変動係数を10.0%未満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。

なお、上記被覆率Aの変動係数は8.0%以下であることが好ましい。

10

【0012】

さらに、磁性トナーの圧縮率が38%以上、42%以下である事が重要である。磁性トナーの圧縮率が38%以上、42%以下と言う事は、磁性トナーは圧縮され難い事を意味する。このような磁性トナーは規制ブレードとトナー担持体との当接部で圧縮され難く、当接部においても良好な流動性を維持出来ると考えられる。規制ブレードへの付着力が小さく、該当接部で良好な流動性を維持出来る事の相乗効果で、当接部での磁性トナーの入れ替わり(循環)が非常に良好になる。このため、本発明では磁性トナーの圧縮率は38%以上、42%以下である事が必要である。

上記圧縮率が42%よりも大きい場合、当接部において磁性トナーは圧縮され良好な流動性が得られない。このため、当接部での磁性トナーの入れ替わり(循環)が阻害され、ゴーストは良化しない。

20

一方、圧縮率が38%よりも小さいと磁性トナーは当接部においても圧縮されず、非常に良好な流動性を得られると考えられる。しかし、流動性が良すぎるため、規制ブレードからの押圧やトナー担持体の搬送力といった力が磁性トナーにかかり難くなり、当接部において磁性トナーの入れ替わりが生じ難くなると考えられる。この結果、残存トナーと供給トナーの帯電量差は解消できず、ゴーストは良化しない。

上記磁性トナーの圧縮率は磁性トナーの平均円形度や粒度分布、離型剤の添加量等によって上記範囲に制御する事が可能である。

なお、上記磁性トナーの圧縮率は39%以上、42%以下であることが好ましい。

【0013】

30

本発明の磁性トナーにおいて、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である被覆率B(%)の被覆率A(%)に対する比[B/A]が0.50以上、0.85以下である。この事により、規制ブレード等の帯電部材表面に付着した磁性トナーの自由回転が良好に行えるようになると考えられる。

また、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、その上にさらに無機微粒子が、磁性トナー粒子から離れて挙動出来る状態で、存在している事を意味している。

ここで、当接部について再度考えると、当接部は押圧がかかっており、磁性トナーの圧縮率が本発明の如く小さくほぐれ易い磁性トナーであっても、磁性トナーの自由回転は阻害されやすいと考えられる。

40

しかし、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子が存在し、さらに磁性トナー粒子から離れて挙動出来る無機微粒子が存在する事で、ある程度圧力がかかった状態であっても磁性トナーは自由回転する事が可能であると考えられる。これは、固着された無機微粒子に対し、遊離可能な無機微粒子が滑る事により、ベアリングのような効果を生み出しているからだと考えている。このような理由から、本発明の磁性トナーは規制ブレード等の部材への付着力が小さく、磁性トナーの自由回転が可能な状態であるため、規制ブレードと接触した部分の磁性トナーの摩擦帯電性が非常に良好なものとなる。

これまで述べてきたように、本発明の磁性トナーは当接部での磁性トナーの入れ替わり(循環)が良好で、規制ブレードに接触した磁性トナーの自由回転が良好なために帯電の立ち上がりが非常に早く、均一なものとなる。

50

その結果、残存トナーと供給トナーの帯電量の差がなくなり、ゴースト発生が顕著に低減される。

なお、上述の付着力低減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共に、一次粒子の個数平均粒径 ($D1$) において、 50 nm 以下程度の比較的小さな無機微粒子であるときに最大限に得られることがわかった。よって、被覆率 A 及び、被覆率 B を算出する際には、 50 nm 以下の無機微粒子に着目した。

なお、上記 B/A は 0.55 以上、 0.80 以下であることが好ましい。

ここで、上記被覆率 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求めることができる。

【0014】

本発明の磁性トナーの重量平均粒径 ($D4$) は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $12.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。重量平均粒径 ($D4$) が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $12.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると良好な流動性が得られ、潜像に忠実に現像する事が出来る。このため、ドット再現性に優れた良好な画像を得る事が出来る。

【0015】

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 以下である事が好ましく、より好ましくは 1.25 以下である。 $D4/D1$ が 1.30 以下という事は、磁性トナーの粒度分布がシャープであることを意味する。これまで述べてきたように、本発明の磁性トナーは、上記 B/A が 0.50 以上、 0.85 以下であり、遊離して拳動出来る無機微粒子のおかげで当接部にて押圧を受けても磁性トナーは自由回転することが出来る。しかし、圧力を受ける磁性トナーについて考えると、磁性トナーの大きさがまちまちの場合、磁性トナーが受ける圧力は粒子毎に大きくバラつくと考えられる。この場合、大きい圧力を受けた磁性トナーの自由回転は阻害され易くなってしまいうため、本発明の効果が十二分には発揮されない傾向にある。よって、個々の磁性トナーが受ける圧力を一定とし、磁性トナーの自由回転を非常に良好なものとするために、 $D4/D1$ は 1.30 以下である事が好ましい。

上記 $D4/D1$ は、磁性トナーの製造方法や、製造条件の調整によって上記範囲に調整することが可能である。

【0016】

本発明の磁性トナーは、平均円形度が 0.935 以上、 0.955 以下である事が好ましく、より好ましくは 0.938 以上、 0.950 以下である。平均円形度が 0.935 以上 0.955 以下と言う事は、磁性トナーは不定形で凹凸が存在する事を意味する。

通常、平均円形度が高い方がトナーとしての流動性が高く、当接部におけるトナーの入れ替わりは有利であると考えられる。しかし、本発明では無機微粒子による被覆率が高い上に、磁性トナーと規制ブレードとの付着力の低減が最大の狙いである。

ここで再び Van der Waals 力 (F) について考えると、前記 D はトナー粒径であるが、実際には平板と接触する部分の曲率半径であるとも考えられる。このため、曲率半径が小さくなる不定形トナーの方が Van der Waals 力が小さくなり易く、本発明の効果が非常に良好に発揮できるものと本発明者らは考えている。このため、本発明においては、トナーの平均円形度が 0.935 以上 0.955 以下である事が好ましい。

なお、本発明の磁性トナーの平均円形度は、磁性トナーの製造方法や、製造条件の調整によって上記範囲に調整することが可能である。

【0017】

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-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

10

20

30

40

50

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て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。

【0018】

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。

10

【0019】

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。

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。

20

【0020】

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。

30

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。

40

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 10 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、

50

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。

【0021】

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。

10

上記磁性体は一次粒子の個数平均粒径 (D_1) が $0.50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 乃至 $0.30 \mu\text{m}$ である。

また、上記磁性体の 79.6 kA/m 印加での磁気特性として、抗磁力 (H_c) が 1.6 乃至 12.0 kA/m であることが好ましく、磁化の強さ (s) が 30 乃至 $90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましく、より好ましくは 40 乃至 $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、残留磁化 (r) が 1 乃至 $10 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましく、より好ましくは 1.5 乃至 $8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。

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。

20

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、トナー担持体内のマグネトロールとの磁気引力が低下し、カブリが発生し易くなる。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 Q5000 IR を用いて測定することができる。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度 25 /分 で常温から 900 まで磁性トナーを加熱し、 $100 \sim 750$ 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。

本発明の磁性トナーは、磁場 79.6 kA/m における、残留磁化 (r) の磁化の強さ (s) に対する比 $[r/s]$ 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。 r/s 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 1 成分現像方式について考えると、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 $[r/s]$ 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、トナー量の規制が適切に行われ、トナー担持体上の磁性トナー量が安定する。このため、当接部での磁性トナー量が安定化し、これまで述べてきたような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、画像濃度が高く、カブリの少ない画像を得る事ができ、非常に好ましい。

30

40

なお、 $[r/s]$ 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 s を高く保ったまま、 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 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 r は小さくなる。これらを組み合わせる事により、 r を非常に低くする事が可能となり、 $[r/s]$ を 0.09 以下に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 (s) 及び残留磁化 (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。磁性トナーの磁気特性を、外部磁場が 79.6 kA/m

50

mにて測定する理由については以下の通りである。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ーの現像極の磁力は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。

【0022】

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、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。

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、カブリが低減すると共に高い画像濃度を得る事が出来、非常に好ましい。

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を調整すればよい。

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。

【0023】

本発明における無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)は、5nm以上、50nm以下であることが好ましく、10nm以上、35nm以下であることがより好ましい。

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、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。

【0024】

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。

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

10

20

30

40

50

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、 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。

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されたものである。疎水化度が好適に制御できるからである。

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。

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、画像濃度やカプ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、3 μm 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、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；シリカや樹脂粒子等のスパ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。

【0025】

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、被覆率Aの変動係数及びB/Aを調整することができ、好ましくは平均円形度及び[D4/D1]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

10

20

30

40

50

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。

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。

10

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。

20

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）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）等が挙げられる。

30

粗粒等をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；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用いて分級する方法が例示できる。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。

40

【0026】

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 、及び被覆率 A の変動係数を容易に制御できる点で図6に示すような装置が好ましい。

図6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

50

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 7 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 6 及び図 7 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 6 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 130mm 程度の場合は、クリアランスを 2mm 以上 5mm 以下程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 800mm 程度の場合は、10mm 以上 30mm 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 7 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。

ここで、図 6 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 6 で右方向）を「送り方向」という。

すなわち、図 7 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 7 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 7 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 7 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 7 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 7 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

10

20

30

40

50

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 3 a 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。

なお、羽根の形状に関しては、図 7 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 6 及び図 7 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 6 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 6 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 6 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 6 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 6 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 7 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

10

20

30

40

50

。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。

【0027】

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8に沿って具体的に説明する。図8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。

【0028】

次に、本発明のトナー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-Proplus 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 $15\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ ）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 36 mm 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 $20 \sim 40\ \mu\text{A}$ 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[0.8 kV]、エミッション電流を[$20\ \mu\text{A}$]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

10

20

30

40

50

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プ電流を[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 10
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。

(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] 20
を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align]をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム]を選択する。操作パネルのSTIGMA/ALIGNMENTつまみ(X,Y)を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に[アパーチャ]を選択し、STIGMA/ALIGNMENTつまみ(X,Y)を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。その後、倍率を50000(50k)倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、STIGMA/ALIGNMENTつまみを使用して焦点調整を行い、再度オートフォーカスでピントを合わせる。この操作を再度繰り返し、ピントを合わせる。ここで、観察面の傾斜角度が大きいと被覆率の測定精度が低くなりやすいので、ピント調整の際に観察面全体のピントが同時に合うものを選ぶことで、表面の傾斜が極力無いものを選択して解析する。 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。

(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。 40

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 50

～ 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。

【0029】

<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、被覆率Aの変動係数は下記式で得られる。

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

【0030】

<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6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9に示す。図9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9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。

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-製、先端径6mmのチタン合金チップ使用)の先端が、バイアルの中央部であり、かつ、バイアル底面から5mmの高さになるようにセットし、超音波分散による無機微粒子の除去を行う。30分間、超音波を掛けた後、磁性トナーを全量取り出して乾燥させる。この時、極力熱を掛けないこととし、30以下で真空乾燥を行う。

(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。

【0031】

<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)にて撮影される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。

10

20

30

40

50

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、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。

【0032】

<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。

10

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。

20

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。

30

(3)粒子A中のSi強度測定

40

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

50

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（ 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。

10

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}

（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。

20

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。

【0033】

<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、100μmのア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。

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/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アーチャのフラッシュ」機能により、アーチャチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

50

(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 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。

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

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

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、前記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、前記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。

【0034】

<磁性トナーの平均円形度の測定方法>

磁性トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」(シスメックス社製)を用い、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約20mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器(例えば「VS-150」(ヴェルヴォクリア社製))を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

測定には、標準対物レンズ(10倍)を搭載した前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用する。前記手順に従い調製した分散液を前記フロー式粒子像測定装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個の磁性トナーを計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm未満に限定し、磁性トナーの平均円形度を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子(例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈)を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

なお、本発明においては、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社

10

20

30

40

50

が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像測定装置を使用する。解析粒子径を円相当径 $1.985 \mu\text{m}$ 以上、 $39.69 \mu\text{m}$ 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、 $1/60$ 秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像は CCD カメラで撮像され、撮像された画像は 512×512 画素の画像処理像度（一画素あたり $0.37 \times 0.37 \mu\text{m}$ ）で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積 S や周囲長 L 等が計測される。

10

次に、上記面積 S と周囲長 L を用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

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

粒子像が円形の時に円形度は 1.000 になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度 $0.200 \sim 1.000$ の範囲を 800 分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

20

【0035】

<磁性トナーの圧縮率の測定方法>

本発明において、磁性トナーの圧縮率は、下記式から算出する。

$$\text{圧縮率}(\%) = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100$$

ここで、上記見掛け密度、及びタップ密度は、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて以下の方法で測定する。

磁性トナーを、直径 5.03 cm 、容積 100 cm^3 の円筒容器へ目開き $608 \mu\text{m}$ （ 24 メッシュ）の篩を通して上方から均一に 30 秒間供給する。この時の供給速度は、 30 秒間で円筒容器に磁性トナーが充分満たされるように調整する。 30 秒間供給した直後に円筒容器の上面の磁性トナーをブレードによりすり切り、円筒容器内の磁性トナーの質量を測定し、磁性トナー質量 $\div 100$ から見掛け密度（ g / cm^3 ）を得る。この操作を 5 回を行い、算術平均値を本発明における見掛け密度（ g / cm^3 ）とする。

30

見掛け密度測定後に円筒状のキャップをはめ、この上縁まで磁性トナーを加えてタップ高さ 1.8 cm のタッピングを 180 回行う。終了後、キャップを外して円筒容器の上面の磁性トナーをブレードによりすり切り、円筒容器内の磁性トナーの質量を測定し、磁性トナー質量 $\div 100$ からタップ密度（ g / cm^3 ）を得る。この操作を 5 回を行い、算術平均値を本発明におけるタップ密度とする。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を製造例、実施例及び比較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、製造例、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。

<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

40

50

・ 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 (D_v) が 0.21 μm、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) における磁化の強さが 66.7 A m² / kg、残留磁化が 4.0 A m² / 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 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。

10

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 (D_v) が 0.22 μm、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) における磁化の強さが 66.1 A m² / kg、残留磁化が 5.9 A m² / 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 で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

20

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 (D_v) が 0.20 μm、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 A m² / kg、残留磁化が 7.3 A m² / kg の磁性体 3 を得た。

【 0 0 3 7 】

< 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 1 における、St / nBA 共重合体 1)
- (質量比 : スチレン / n - ブチルアクリレート = 78 / 22、ガラス転移温度 T_g : 58、ピーク分子量 : 8500)
- ・ 磁性体 1 95.0 質量部
- ・ ポリエチレンワックス (融点 : 102) 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

30

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 となるように設定温度を調節し、混練した。

得られた熔融混練物を冷却し、冷却された熔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 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。トナー粒子 1 の製造条件を表 1 に示す。

40

< 磁性トナー粒子 2 の製造 >

磁性体 1 の代わりに磁性体 2 を用いた事以外は磁性トナー粒子 1 の製造と同様にして磁性トナー粒子 2 を得た。磁性トナー粒子 2 の製造条件を表 1 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た事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。磁性トナー粒子 3 の製造条件を表 1 に示す。

50

< 磁性トナー粒子 4 の製造 >

磁性トナー粒子 2 の製造において、ターボミル T - 2 5 0 の排出温度をやや高めの 4 4 に制御し、磁性トナー粒子の平均円形度を高めに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 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

< 磁性トナー粒子 5 の製造 >

磁性体 1 の代わりに磁性体 3 を用いた事以外は磁性トナー粒子 1 の製造と同様にして磁性トナー粒子 5 を得た。磁性トナー粒子 5 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 6 及び 7 の製造 >

磁性トナー粒子 5 の製造において、分級工程における多分割分級機の分級エッジの位置を調整し、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磁性トナー粒子 6 及び 7 を得た。磁性トナー粒子 6 及び 7 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 8 の製造 >

磁性トナー粒子 3 の製造において磁性体 2 の代わりに磁性体 3 を用い、分級条件を変更し、より多く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 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 9 の製造 >

磁性トナー粒子 4 の製造において磁性体 2 の代わりに磁性体 3 を用い、分級条件を変更し、より多く微粉を取り込むようにした事以外は磁性トナー粒子 4 の製造と同様にして磁性トナー粒子 9 を得た。磁性トナー粒子 9 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 1 0 の製造 >

磁性トナー粒子 8 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 (質量比 : 7 8 / 2 2 、 T g : 5 8 、ピーク分子量 : 8 5 0 0) をスチレン / n - ブチルアクリレート共重合体 2 (表 1 における、S t / n B A 共重合体 2 、質量比 : 7 8 / 2 2 、 T g : 5 7 、ピーク分子量 : 6 5 0 0) に変えた事以外は磁性トナー粒子 8 の製造と同様にして磁性トナー粒子 1 0 を得た。磁性トナー粒子 1 0 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 1 1 の製造 >

磁性トナー粒子 9 の製造において、ターボミル T - 2 5 0 の排出温度を更に高めの 4 8 に制御し、磁性トナー粒子の平均円形度を高めにする調整を行った事以外は磁性トナー粒子 9 の製造と同様にして磁性トナー粒子 1 1 を得た。磁性トナー粒子 1 1 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 1 2 の製造 >

磁性トナー粒子 3 の製造において、ポリエチレンワックスの添加量を 7 質量部に変更し、分級条件を変更して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磁性トナー粒子 1 2 を得た。磁性トナー粒子 1 2 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 1 3 の製造 >

磁性トナー粒子 4 の製造において、ポリエチレンワックスの添加量を 3 質量部に変更し、分級工程における多分割分級機の分級エッジの位置を調整し、微粉を除くようにした事以外は磁性トナー粒子 4 の製造と同様にして磁性トナー粒子 1 3 を得た。磁性トナー粒子 1 3 の製造条件を表 1 に示す。

< 磁性トナー粒子 1 4 の製造 >

磁性トナー粒子 2 を 1 0 0 . 0 質量部、疎水性シリカ 0 . 5 質量部をヘンシェルミキサー F M 1 0 C (三井三池化工機 (株)) に投入し、回転数を 3 0 0 0 r p m 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 (D 1) 1 2 n m 、 B E T 比表面積 : 2 0 0 m ² / g のシリカ 1 0 0 質量部をヘキサメチルジシラザン 1 0 質量部で表面処理し、次いでジメチルシリコンオイル 1 0 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

10

20

30

40

50

。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、磁性トナー粒子 14 を得た。

< 磁性トナー粒子 15 の製造 >

磁性トナー粒子 14 の製造において、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 14 の製造と同様にして磁性トナー粒子 15 を得た。

【0039】

【表 1】

	バインダー樹脂	磁性体	ワックス添加量	粉碎装置	粉碎時の排出温度
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	38℃
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	38℃
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	-
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	44℃
トナー粒子5	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	38℃
トナー粒子6	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	38℃
トナー粒子7	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	38℃
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	ジェットミル	-
トナー粒子9	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	44℃
トナー粒子10	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	-
トナー粒子11	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	48℃
トナー粒子12	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン： 7質量部	ジェットミル	-
トナー粒子13	St/nBA 共重合体1	磁性体2	ポリエチレン： 3質量部	ターボミル	44℃
トナー粒子14	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	38℃
トナー粒子15	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	38℃

【0040】

< 磁性トナー 1 の製造 >

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 6 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 6 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 7 のものとした。そして、図 7 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 (500 g) と、以下のシリカ微粒子 1 の 2.00 質量部とを、図 6 に示す装置に投入した。

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 (D1)： 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投入後、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、駆動部 8 の動力を 0.1 W/g (

駆動部 8 の回転数 1 5 0 r p m) 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 . 0 W / g (駆動部 8 の回転数 1 8 0 0 r p m) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 5 分間とした。外添混合処理条件を表 2 に示す。

外添混合処理後、直径 5 0 0 m m 、目開き 7 5 μ 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、1 8 n m であった。磁性トナー 1 の外添条件を表 2 に、磁性トナー 1 の物性を表 3 にそれぞれ示す。

【 0 0 4 1 】

< 磁性トナー 2 ~ 4 、 7 、 8 、 1 1 ~ 1 7 、 1 9 ~ 3 3 の製造、及び、比較磁性トナー 1 ~ 1 9 、 2 1 ~ 3 0 の製造 >

磁性トナー 1 の製造において、磁性トナー粒子 1 の代わりに表 2 に示す磁性トナー粒子を用いて、表 2 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 ~ 4 、 7 、 8 、 1 1 ~ 1 7 、 1 9 ~ 3 3 、 及び比較磁性トナー 1 ~ 1 9 、 2 1 ~ 3 0 を得た。各磁性トナーの物性を表 3 に示す。

なお、表 2 に記載の、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 [B E T 比表面積 : 8 0 m ² / g 、一次粒子の個数平均粒径 (D 1) : 1 5 n m 、イソブチルトリメトキシシラン 1 2 質量 % 処理] 、アルミナ微粒子 [B E T 比表面積 : 7 0 m ² / g 、一次粒子の個数平均粒径 (D 1) : 1 7 n m 、イソブチルトリメトキシシラン 1 0 質量 % 処理] を用いた。

また、表 2 中には、シリカ微粒子以外に、チタニア微粒子、アルミナ微粒子を添加した場合のシリカ微粒子の割合 (質量 %) を示す。

なお、比較磁性トナー 1 5 乃至 1 9 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 2 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、F M 1 0 C (三井三池化工機 (株)) をそれぞれ示す。

【 0 0 4 2 】

< 磁性トナーの製造例 5 >

磁性トナーの製造例 2 において、シリカ微粒子 1 を、B E T 比表面積 : 2 0 0 m ² / g 、一次粒子の個数平均粒径 (D 1) : 1 2 n m 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 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、1 4 n m であった。磁性トナー 5 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 にそれぞれ示す。

< 磁性トナーの製造例 6 >

磁性トナーの製造例 2 において、シリカ微粒子 1 を、B E T 比表面積 : 9 0 m ² / g 、一次粒子の個数平均粒径 (D 1) : 2 5 n m 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 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、2 8 n m であった。磁性トナー 6 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 にそれぞれ示す。

【 0 0 4 3 】

< 磁性トナーの製造例 9 >

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

磁性トナーの製造例 1 において、磁性トナー粒子 1 を磁性トナー粒子 2 に変更し、添加するシリカ微粒子 1 (2 . 0 0 質量部) を表 2 に示すように、シリカ微粒子 1 (1 . 7 0 質量部) とチタニア微粒子 (0 . 3 0 質量部) に変更した。

まず、磁性トナー粒子 2 を 1 0 0 質量部とシリカ微粒子 0 . 7 0 質量部、チタニア微粒子 0 . 3 0 質量部を投入後、磁性トナーの製造例 1 と同様にプレ混合を実施した。

10

20

30

40

50

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 1.0 W/g (駆動部 8 の回転数 1800 rpm) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 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 (100 質量部の磁性トナー粒子に対して、1.00 質量部) を追加投入し、再び、駆動部 8 の動力を 1.0 W/g (駆動部 8 の回転数 1800 rpm) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 3 分間とし、外添混合処理時間を計 5 分間とした。外添混合処理後、磁性トナーの製造例 1 と同様に円形振動篩機で粗粒等を除去し、磁性トナー 9 を得た。磁性トナー 9 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 にそれぞれ示す。

< 磁性トナーの製造例 10 >

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

磁性トナーの製造例 1 において、磁性トナー粒子 1 を磁性トナー粒子 2 に変更し、添加するシリカ微粒子 1 (2.00 質量部) を表 2 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、磁性トナー粒子 2 を 100 質量部とシリカ微粒子 1.70 質量部を投入後、磁性トナーの製造例 1 と同様にプレ混合を実施した。

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 1.0 W/g (駆動部 8 の回転数 1800 rpm) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 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 (100 質量部の磁性トナー粒子に対して、0.30 質量部) を追加投入し、再び、駆動部 8 の動力を 1.0 W/g (駆動部 8 の回転数 1800 rpm) で一定となるように、攪拌部材 3 の最外端部周速を調整し、処理時間を 3 分間とし、外添混合処理時間を計 5 分間とした。外添混合処理後、磁性トナーの製造例 1 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 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 にそれぞれ示す。

【0044】

< 磁性トナーの製造例 18 >

磁性トナーの製造例 6 において、シリカ微粒子 3 を 1.80 質量部に変更した以外は同様にして、磁性トナー 18 を得た。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、 28 nm であった。磁性トナー 18 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 にそれぞれ示す。

【0045】

< 比較磁性トナーの製造例 20 >

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 20 を得た。比較磁性トナー 20 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 20 の外添条件を表 2 に、物性を表 3 に示す。

【0046】

10

20

30

【表 2 - 1】

磁性トナー番号	磁性トナー粒子	無機微粒子(質量部)			シリカ 微粒子の 含流量 (質量%)	固着された 無機微粒子 のうちの シリカ微粒子 含有量 (質量%)	外添条件		混合時間
		シリカ 微粒子	チタニア 微粒子	アルミナ 微粒子			外添装置	混合条件	
トナー1	トナー粒子1	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー2	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー3	トナー粒子3	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー4	トナー粒子4	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー5	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー6	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー7	トナー粒子2	1.70	0.30	-	85	85	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー8	トナー粒子2	1.70	0.15	0.15	85	85	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー9	トナー粒子2	1.70	0.30	-	85	80	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー10	トナー粒子2	1.70	0.30	-	85	90	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー11	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー12	トナー粒子2	1.28	0.22	-	85	85	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー13	トナー粒子2	1.28	0.12	0.10	85	85	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー14	トナー粒子2	2.60	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー15	トナー粒子2	2.25	0.35	-	86	86	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー16	トナー粒子2	2.25	0.20	0.15	86	86	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー17	トナー粒子2	1.80	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー18	トナー粒子2	1.80	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー19	トナー粒子3	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
トナー20	トナー粒子4	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
トナー21	トナー粒子3	1.50	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
トナー22	トナー粒子4	1.50	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
トナー23	トナー粒子3	2.60	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
トナー24	トナー粒子4	2.60	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
トナー25	トナー粒子3	2.60	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
トナー26	トナー粒子4	2.60	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
トナー27	トナー粒子5	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー28	トナー粒子6	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー29	トナー粒子7	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー30	トナー粒子8	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー31	トナー粒子9	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー32	トナー粒子10	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
トナー33	トナー粒子11	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min

【表 2 - 2】

磁性トナー番号	磁性トナー粒子	無機微粒子(質量部)			シリカ微粒子の含流量(質量%)	固着された無機微粒子のうちのシリカ微粒子含有量(質量%)	外添条件		
		シリカ微粒子	チタニア微粒子	アルミナ微粒子			外添装置	混合条件	混合時間
比較トナー1	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	3000rpm	2min
比較トナー2	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	5min
比較トナー3	トナー粒子2	2.60	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	3000rpm	2min
比較トナー4	トナー粒子2	2.60	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	5min
比較トナー5	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	ハイブリタイザー	7000rpm	8min
比較トナー6	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	ハイブリタイザー	7000rpm	8min
比較トナー7	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	ハイブリタイザー	6000rpm	5min
比較トナー8	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	ハイブリタイザー	7000rpm	8min
比較トナー9	トナー粒子14	1.00	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	2min
比較トナー10	トナー粒子15	2.00	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	2min
比較トナー11	トナー粒子14	1.00	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	2min
比較トナー12	トナー粒子15	2.00	-	-	100	100	ハンシエルミキサー	4000rpm	2min
比較トナー13	トナー粒子2	1.60	0.40	-	80	80	図6の装置	4000rpm	2min
比較トナー14	トナー粒子2	1.60	0.20	0.20	80	80	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
比較トナー15	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
比較トナー16	トナー粒子2	1.20	-	-	100	100	図6の装置	ブレ無0.6W/g(1400rpm)	3min
比較トナー17	トナー粒子2	3.00	-	-	100	100	図6の装置	ブレ無0.6W/g(1400rpm)	3min
比較トナー18	トナー粒子2	2.60	-	-	100	100	図6の装置	ブレ無1.6W/g(2500rpm)	3min
比較トナー19	トナー粒子2	1.50	-	-	100	100	図6の装置	ブレ無0.6W/g(1400rpm)	3min
比較トナー20	トナー粒子2	2.00	-	-	100	100	図6の装置	ブレ無2.2W/g(3300rpm)	5min
比較トナー21	トナー粒子12	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
比較トナー22	トナー粒子13	2.00	-	-	100	100	図6の装置	1.0W/g(1800rpm)	5min
比較トナー23	トナー粒子12	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
比較トナー24	トナー粒子13	1.50	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
比較トナー25	トナー粒子12	1.50	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
比較トナー26	トナー粒子13	1.50	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
比較トナー27	トナー粒子12	2.60	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
比較トナー28	トナー粒子13	2.60	-	-	100	100	図6の装置	1.6W/g(2500rpm)	5min
比較トナー29	トナー粒子12	2.60	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min
比較トナー30	トナー粒子13	2.60	-	-	100	100	図6の装置	0.6W/g(1400rpm)	5min

なお、表中「固着された無機微粒子のうちのシリカ微粒子含有量(質量%)」とは、磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子のうちのシリカ微粒子の含有量(質量%)を示す。

【0047】

【表 3】

磁性トナー	磁性トナー粒子	重量平均 粒径(D4) (μm)	D4/D1	圧縮率 (%)	平均円形度	σ_r/σ_s	被覆率A (%)	B/A	被覆率Aの 変動係数 (%)
トナー1	トナー粒子1	8.3	1.24	40	0.946	0.07	55.0	0.69	6.6
トナー2	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.1	0.69	6.5
トナー3	トナー粒子3	8.1	1.24	39	0.935	0.09	54.9	0.69	6.7
トナー4	トナー粒子4	7.6	1.25	41	0.955	0.09	55.6	0.67	6.8
トナー5	トナー粒子2	8.4	1.25	41	0.946	0.09	58.2	0.72	6.2
トナー6	トナー粒子2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	50.3	0.63	9.2
トナー7	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.7	0.68	6.6
トナー8	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.3	0.69	6.7
トナー9	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.1	0.67	6.5
トナー10	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.1	0.69	6.6
トナー11	トナー粒子2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.5	0.72	6.7
トナー12	トナー粒子2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.6	0.72	6.8
トナー13	トナー粒子2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.4	0.71	6.8
トナー14	トナー粒子2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	68.4	0.67	6.4
トナー15	トナー粒子2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	68.8	0.69	6.6
トナー16	トナー粒子2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	67.8	0.68	6.5
トナー17	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	50.3	0.68	6.5
トナー18	トナー粒子2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	46.9	0.64	9.8
トナー19	トナー粒子3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	45.2	0.85	6.6
トナー20	トナー粒子4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	46.0	0.83	6.5
トナー21	トナー粒子3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	45.9	0.52	7.1
トナー22	トナー粒子4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	46.0	0.50	6.9
トナー23	トナー粒子3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	69.1	0.84	6.1
トナー24	トナー粒子4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	68.8	0.83	6.5
トナー25	トナー粒子3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	69.0	0.52	6.6
トナー26	トナー粒子4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	68.9	0.53	6.7
トナー27	トナー粒子5	7.8	1.25	40	0.945	0.11	55.1	0.68	6.7
トナー28	トナー粒子6	7.9	1.30	40	0.946	0.11	54.9	0.70	6.5
トナー29	トナー粒子7	7.6	1.31	39	0.944	0.11	54.7	0.69	6.4
トナー30	トナー粒子8	8.3	1.32	38	0.935	0.11	55.2	0.69	6.6
トナー31	トナー粒子9	8.1	1.32	40	0.955	0.11	55.0	0.70	6.5
トナー32	トナー粒子10	7.8	1.33	38	0.932	0.11	54.6	0.69	6.2
トナー33	トナー粒子11	8.0	1.32	40	0.957	0.11	55.1	0.70	6.4
比較トナー1	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	36.0	0.41	17.8
比較トナー2	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	38.1	0.42	18.1
比較トナー3	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	50.1	0.35	13.1
比較トナー4	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	52.3	0.36	12.0
比較トナー5	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	43.4	0.83	13.3
比較トナー6	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	44.6	0.85	12.6
比較トナー7	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	52.2	0.53	12.4
比較トナー8	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	53.3	0.71	11.2
比較トナー9	トナー粒子14	8.4	1.22	35	0.971	0.09	42.5	0.47	15.1
比較トナー10	トナー粒子15	8.4	1.22	34	0.970	0.09	55.2	0.48	14.7
比較トナー11	トナー粒子14	8.4	1.22	35	0.971	0.09	63.0	0.88	13.1
比較トナー12	トナー粒子15	8.4	1.22	34	0.970	0.09	71.4	0.82	12.9
比較トナー13	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.0	0.68	7.9
比較トナー14	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	53.3	0.65	8.8
比較トナー15	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	46.1	0.47	12.3
比較トナー16	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	43.0	0.53	13.4
比較トナー17	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	72.2	0.53	12.1
比較トナー18	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	68.1	0.47	11.9
比較トナー19	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	46.9	0.88	12.5
比較トナー20	トナー粒子2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	35.8	0.48	10.2
比較トナー21	トナー粒子12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	55.1	0.70	6.6
比較トナー22	トナー粒子13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	55.5	0.69	6.5
比較トナー23	トナー粒子12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	45.9	0.84	6.5
比較トナー24	トナー粒子13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	46.2	0.83	6.2
比較トナー25	トナー粒子12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	45.5	0.52	6.5
比較トナー26	トナー粒子13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	46.0	0.52	6.6
比較トナー27	トナー粒子12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	69.1	0.82	6.1
比較トナー28	トナー粒子13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	68.5	0.84	6.9
比較トナー29	トナー粒子12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	69.3	0.52	6.4
比較トナー30	トナー粒子13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	69.0	0.51	6.6

10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

< 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、L B P 3100 (キヤノン製) を用い、印字速度を 16 枚 / 分から 20 枚 / 分に改造した。小径の

50

トナー担持体を搭載した画像形成装置において、印字速度を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)にて、初期評価を行った。その後、常温常湿環境下(23.0 / 50%RH)にて、印字率が2%の横線を1枚間欠モードで1500枚画出し試験を実施した後に耐久試験後評価を行った。

その結果、耐久試験前後で濃度が高く、ゴーストの発生が無い、非画像部へのカブリも少ない画像を得ることができた。評価結果を表4に示す。

【0049】

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。

【0050】

<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(%)

なお、カブリの判断基準は以下の通りである。

- A: 非常に良好(1.5%未満)
- B: 良好(1.5%以上、2.5%未満)
- C: 普通(2.5%以上、4.0%未満)
- D: 悪い(4.0%以上)

【0051】

<ゴースト>

10mm x 10mmのベタ画像複数個を画像の前半に出し、画像の後半は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。

- A: 非常に良好(ゴースト未発生)。
- B: 良好。
- C: 実用的には問題の無い画像。
- D: ゴーストのレベルが悪く、実用上好ましくない画像。

【0052】

<実施例2~33>

磁性トナー2~33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初期評価及び耐久試験後評価で実用上問題ないレベル以上の画像が得られた。評価結果を表4に示す。

【0053】

<比較例1~30>

比較磁性トナー1~30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耐久試験後評価におけるゴーストのレベルが悪かった。評価結果を表4に示す。

【0054】

10

20

30

40

【表 4】

	磁性トナー	初期評価			耐久試験後評価		
		画像濃度	カブリ	ゴースト	画像濃度	カブリ	ゴースト
実施例1	トナー1	1.55	A (0.2)	A	1.54	A(0.4)	A
実施例2	トナー2	1.50	A (0.4)	A	1.49	A (0.6)	A
実施例3	トナー3	1.51	A (0.5)	A	1.48	A (0.7)	A
実施例4	トナー4	1.49	A (0.4)	A	1.48	A (0.7)	A
実施例5	トナー5	1.52	A (0.3)	A	1.49	A (0.5)	A
実施例6	トナー6	1.48	A (0.5)	A	1.47	A (0.5)	A
実施例7	トナー7	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (0.8)	A
実施例8	トナー8	1.44	A (0.7)	A	1.41	A (0.9)	A
実施例9	トナー9	1.43	A(0.6)	A	1.41	A(0.6)	A
実施例10	トナー10	1.48	A (0.5)	A	1.46	A (0.7)	A
実施例11	トナー11	1.45	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A
実施例12	トナー12	1.41	A (0.6)	A	1.39	A (1.2)	A
実施例13	トナー13	1.42	A (0.4)	A	1.39	A (1.1)	A
実施例14	トナー14	1.51	A (0.7)	A	1.49	A (0.9)	A
実施例15	トナー15	1.44	A (0.6)	A	1.43	A (0.8)	A
実施例16	トナー16	1.44	A (0.5)	A	1.42	A (0.6)	A
実施例17	トナー17	1.50	A (0.5)	A	1.48	A (0.8)	A
実施例18	トナー18	1.47	A (0.6)	A	1.46	A (0.7)	A
実施例19	トナー19	1.44	A (0.6)	A	1.41	A (1.0)	A
実施例20	トナー20	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A
実施例21	トナー21	1.45	A (0.7)	A	1.43	A (1.1)	A
実施例22	トナー22	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A
実施例23	トナー23	1.47	A (0.7)	A	1.45	A (0.8)	A
実施例24	トナー24	1.47	A (0.5)	A	1.46	A (0.7)	A
実施例25	トナー25	1.48	A (0.5)	A	1.45	A (0.8)	A
実施例26	トナー26	1.47	A (0.6)	A	1.46	A (0.8)	A
実施例27	トナー27	1.44	A (0.9)	A	1.42	A (1.2)	B
実施例28	トナー28	1.42	A (1.0)	A	1.38	B (1.5)	B
実施例29	トナー29	1.39	A (1.4)	B	1.36	B (1.7)	B
実施例30	トナー30	1.38	A (1.3)	B	1.35	B (1.8)	B
実施例31	トナー31	1.38	A (1.4)	B	1.35	B (1.7)	B
実施例32	トナー32	1.35	B (1.7)	B	1.32	B (2.2)	C
実施例33	トナー33	1.34	B (1.8)	B	1.31	B (2.3)	C
比較例1	比較トナー1	1.33	B (2.2)	D	1.30	C (2.6)	D
比較例2	比較トナー2	1.35	B (2.0)	C	1.32	C (2.5)	D
比較例3	比較トナー3	1.30	C (2.5)	D	1.27	C (2.8)	D
比較例4	比較トナー4	1.32	B (2.4)	C	1.30	C (2.6)	D
比較例5	比較トナー5	1.36	B (2.2)	C	1.31	C (2.7)	D
比較例6	比較トナー6	1.37	B (2.1)	C	1.30	C (2.5)	D
比較例7	比較トナー7	1.35	C (2.5)	D	1.31	C (2.8)	D
比較例8	比較トナー8	1.37	C (2.5)	C	1.29	C (2.9)	D
比較例9	比較トナー9	1.44	B (2.1)	D	1.39	B (2.3)	D
比較例10	比較トナー10	1.41	B (2.0)	D	1.37	B (2.2)	D
比較例11	比較トナー11	1.42	B (2.0)	D	1.39	B (2.3)	D
比較例12	比較トナー12	1.44	B (2.2)	D	1.38	B (2.4)	D
比較例13	比較トナー13	1.41	A (1.3)	C	1.37	B (2.2)	D
比較例14	比較トナー14	1.42	A (1.4)	C	1.35	B (2.1)	D
比較例15	比較トナー15	1.41	A (1.2)	B	1.38	B (1.7)	D
比較例16	比較トナー16	1.43	A (1.1)	B	1.39	B (1.6)	D
比較例17	比較トナー17	1.43	A (1.2)	B	1.38	B (1.7)	D
比較例18	比較トナー18	1.42	A (1.3)	B	1.37	B (1.7)	D
比較例19	比較トナー19	1.40	A (1.1)	B	1.37	B (1.7)	D
比較例20	比較トナー20	1.34	B (2.4)	C	1.32	C (2.7)	D
比較例21	比較トナー21	1.38	B (1.8)	C	1.35	B (2.2)	D
比較例22	比較トナー22	1.40	B (1.5)	C	1.37	B (1.9)	D
比較例23	比較トナー23	1.37	B (1.6)	C	1.35	B (1.9)	D
比較例24	比較トナー24	1.39	B (1.8)	C	1.36	B (2.0)	D
比較例25	比較トナー25	1.38	B (1.7)	C	1.36	B (2.0)	D
比較例26	比較トナー26	1.39	B (1.6)	C	1.37	B (1.8)	D
比較例27	比較トナー27	1.35	B (2.0)	C	1.34	B (2.3)	D
比較例28	比較トナー28	1.36	B (2.1)	C	1.35	B (2.4)	D
比較例29	比較トナー29	1.36	B (1.9)	C	1.35	B (2.1)	D
比較例30	比較トナー30	1.34	B (2.0)	C	1.33	B (2.3)	D

【符号の説明】

【 0 0 5 5 】

1 : 本体ケーシング、2 : 回転体、3、3 a、3 b : 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

10

20

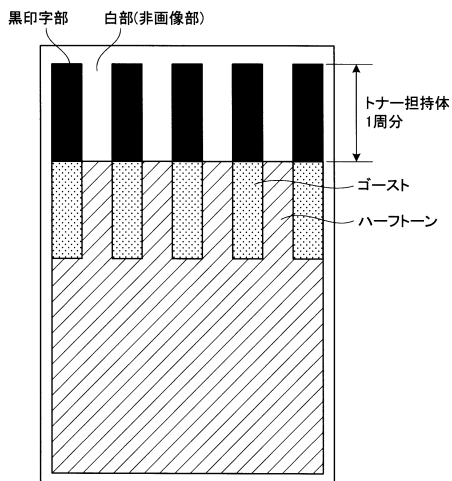
30

40

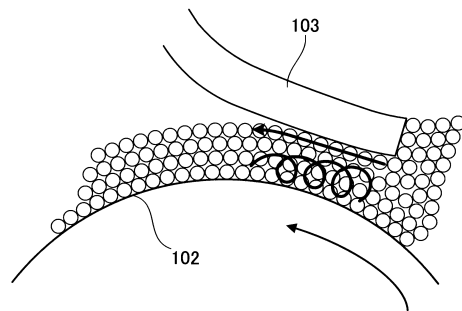
50

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

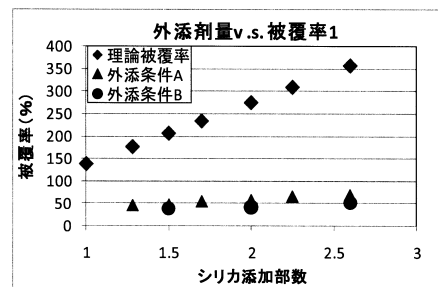
【図1】



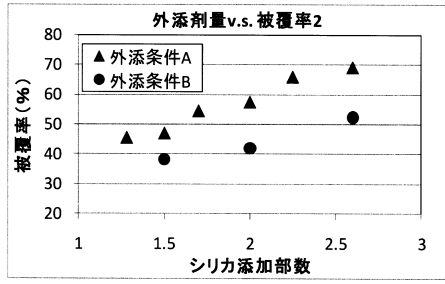
【図2】



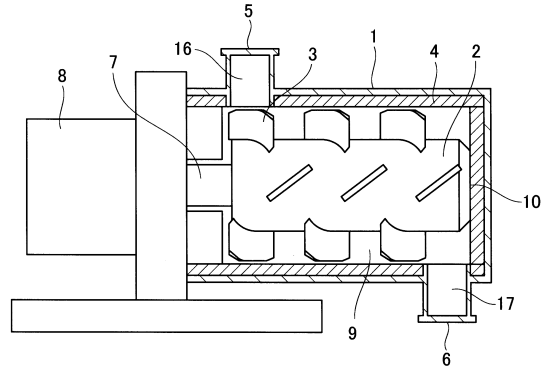
【図3】



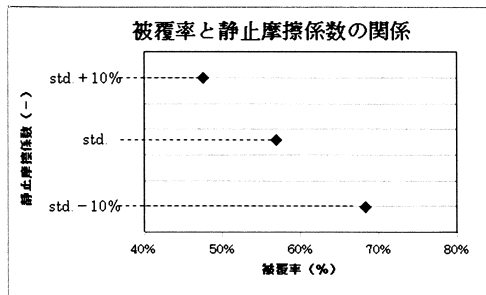
【図4】



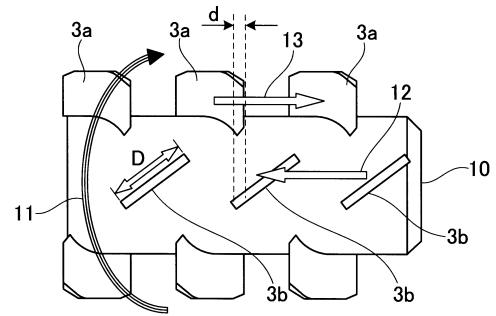
【図6】



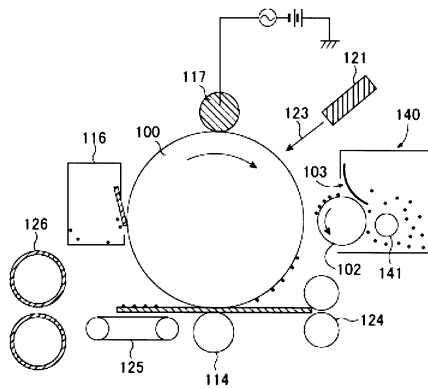
【図5】



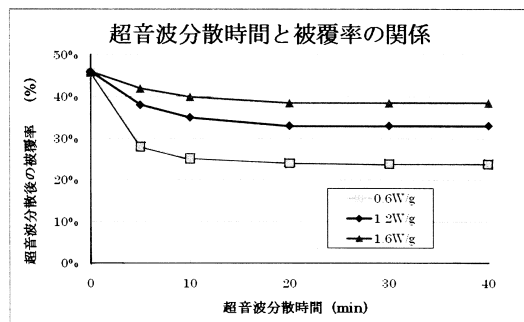
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開平02-167561(JP,A)
特開昭57-093352(JP,A)
特許第5284049(JP,B2)
特開昭63-074070(JP,A)
特開2008-015248(JP,A)
特開2006-323326(JP,A)
特開2005-091488(JP,A)
特開平06-250546(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16