

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5013900号
(P5013900)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.

G03G 9/083 (2006.01)

F 1

G O 3 G 9/08 3 O 1

請求項の数 1 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2007-44014 (P2007-44014)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成19年2月23日(2007.2.23)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介
(65) 公開番号	特開2008-209494 (P2008-209494A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成20年9月11日(2008.9.11)	(72) 発明者	西山 淳子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
審査請求日	平成22年2月3日(2010.2.3)	(72) 発明者	森部 修平 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	川口 真隆

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】

結着樹脂と硫黄(S)元素を含有する磁性酸化鉄とを少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーであって、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄を塩酸に溶解させた際、全Fe量に対してFe溶解率が50質量%のときのS元素溶解率が全S元素量に対して40質量%未満であり、

該磁性酸化鉄のS元素含有量が0.09質量%以上0.41質量%以下であり、

該磁性酸化鉄の飽和磁化Hsが87.0Am²/kg以上88.5Am²/kg以下であり、

該磁性トナーは、該磁性酸化鉄を30.0質量%以上50.0質量%以下含有し、

該磁性トナーは、メタノール/水混合溶媒に対する濡れ性において、波長780nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であり、また、透過率が10%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であることを特徴とする磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録法、静電印刷法、トナージェット法の如き画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

10

20

【0002】

静電潜像の如き画像情報を可視化する方法は、その技術の発展と市場要求の拡大に伴い、複写機、プリンター、ファクシミリなど現在様々な分野で利用されている。

【0003】

近年このような装置には、より高い画質をより高速で出力し、より高い信頼性が追求されてきており、その結果、現像・転写・定着工程全てに関わるトナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた装置が成り立たなくなっている。

【0004】

また、電子写真の現像方法において、種々の現像方法が実用化されてきており、中でもシンプルな構造の現像器でトラブルが少なく、寿命も長く、メンテナンスが容易であることから、磁性トナーを用いた一成分現像方が好ましく用いられている。このような現像方法では、磁性トナーの性能により画像形成の品質が大きく左右される。また、磁性トナーにおいては、磁性酸化鉄を含有させることでトナーに磁性を持たせていることから、磁性酸化鉄は磁性トナーの現像性及び耐久性に大きく影響を与えている。

10

【0005】

特に近年、電子写真の用途は、版を起こす手間がないというメリットから軽印刷の分野でも注目されており、小規模な注文に対して必要な冊数だけを提供するプリント・オン・デマンド(POD)方式の画像形成方式にも展開されている。PODを目的とする場合、長時間に渡り高速で連続に出力を行われることも想定され、かつ、印刷同等の画質を出力することが要求される。このような出力において、連続して同じ画像が出力されるため、画像部(トナー消費部)と非画像部との間で、トナー担持体である現像スリーブ上のトナー層の形成状態が変わり、帯電状態が異なる現象が生じやすくなる。そのため、一度画像濃度の高いベタ画像を現像した位置が、現像スリーブの次の回転時に現像位置に来てハーフトーン画像を現像すると、画像上にベタ画像の跡が現れてしまう、所謂スリーブゴースト現象も発生しやすくなる。また長期使用に伴い、トナーのチャージアップによりトナーの適度な帯電能力が低下し、特に高温高湿の環境下において画像濃度の低下が生じやすくなる。したがって、出力の1枚目から最後まで一様な高い画質を得る上で、帯電の立ち上がりが速く、長期に渡ってスリーブゴーストの如き画質の劣化、濃度の低下が生じないトナーが望まれる。即ち、トナーとしてはより一層の高耐久性・高安定性が求められている。

20

【0006】

このような技術的背景から、磁性トナーの性能を向上させようとする様々な技術が提案されている。

【0007】

磁性トナーに使用される磁性酸化鉄に含まれる元素を制御した例が多数挙げられる。例えば、トナー表面での分散状態ならびにトナーの帯電安定性についての検討が行われてあり、Fe以外の金属元素として、Mg、Al、Si、P、S、Ti、Znなどを含有する磁性酸化鉄があり、種々の効果を得ている。特に、Si元素を含有し、かつSi元素を有する金属成分によって粒子外殻を被覆、あるいはSi元素を有する金属成分が表面に露出した磁性酸化鉄についての種々の検討が行われている。Siの分布、表面におけるSiや他の元素の存在状態を規定することで、トナー中の原材料の分散状態を良好にし、トナーの帯電量を適性にすることが可能であることが知られている(特許文献1)。環境安定性に優れ、スリーブネガゴーストなど低温低湿下での帯電安定性に優れるが、より高速で高い耐久性について、改良の余地が残されている。

40

【0008】

また磁性酸化鉄の多くの製造方法において、硫酸鉄を使用することから、S含有量を制御することでトナー性能を向上させる検討もなされている。磁性酸化鉄にS元素が多く存在すると、トナーの原材料の一つである各種樹脂に比べ磁性酸化鉄が大きな吸湿性を示し、その結果、トナーの電気的特性、流動性などに悪影響を及ぼす。そのため磁性酸化鉄中

50

のS含有量を抑制することで環境特性に優れた磁性酸化鉄を提供する方法が知られている（特許文献2）。しかしながら、環境安定性には優れるものの、耐久性という観点からは未だ改良する余地が大きい。

【0009】

一方で、磁性酸化鉄微粉末中にSを含有させ、カブリを改善する提案がなされている（特許文献3）。含有量を規定することで、Sの負帯電性が磁性酸化鉄の帯電性を強め、トナーの帯電性を均一化する。その結果、低温低湿環境下でのカブリや飛び散り、解像力の低下が改良される。しかし、ゴーストについての検討はなされておらず、また環境安定性や長期耐久性について改善の余地が残されている。

【0010】

以上のように、磁性酸化鉄に含まれる元素を制御することで、磁性トナーの性能を向上させる種々の試みはなされているものの、POD用途を目的とした磁性トナーとしてはさらなる改良が必要である。

【0011】

磁性トナーの性能を向上させる手段として、磁性トナーのメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を制御した例が挙げられる。

【0012】

例えば、トナーをエタノール／水混合溶媒に分散させて、その時の吸光度を測定し、磁性トナー表面に存在している磁性酸化鉄の量を知ることで、磁性トナーに起因する帯電ローラーの汚れや感光ドラムへの磁性トナーの融着がどの程度発生するかを簡便に知ることのできる技術が知られている（特許文献4）。しかし、表面の磁性酸化鉄が少ないトナーは、前記したような汚れや融着には効果があっても、磁性トナーの表面における磁性酸化鉄の存在状態が適正であるとは言えない。そして、磁性トナー表面に磁性酸化鉄が少なすぎることによる磁性トナーの帯電不良や磁性トナーの帯電分布が不均一なことによる画質の低下などの問題点を有している。

【0013】

また、トナーに関してエタノールに対して一定の濡れ特性を有するトナーに関する技術が知られている（特許文献5）。この濡れ特性は、トナーが有する疎水特性をエタノール滴下透過率曲線で表したもので、エタノール含有率に対する透過率を測定することにより求められる。このような特性を有するトナーは、ドラム融着防止や画像流れ抑制には効果があるが、トナーの表面における原材料の分散状態を十分には制御しきれておらず、トナーの表面状態に起因するトナーの帯電量の制御に関しては、改善の余地が残されている。

【0014】

トナーの原材料の一つである結着樹脂について、ある特定の結着樹脂に対し、トナーのメタノール水溶液に対する濡れ性を制御し、かつ磁性酸化鉄の最表面に存在する特定の金属元素の原子濃度を制御することで、現像性、耐久性、流動性に優れたトナーを得る提案がなされている（特許文献6、7）。高速現像にも優れたトナーを提供することが可能な技術であるが、より高まりつつある高画質という要求に対し、まだ改良の余地がある。

【0015】

以上のように、磁性トナーの性能を向上させる種々の試みがなされているものの、POD用途を目的として、環境によらず、立ち上がり1枚目から長期使用後の出力まで印刷画質に匹敵する画像を求めるような使い方を想定すると、従来の磁性トナーでは未だ不十分である。

【0016】

- 【特許文献1】特開2006-133735号公報
- 【特許文献2】特開昭58-80648号公報
- 【特許文献3】特開平6-273974号公報
- 【特許文献4】特開平11-194533号公報
- 【特許文献5】特開2000-242027号公報
- 【特許文献6】特開2002-323794号公報

10

20

30

30

40

50

【特許文献 7】特開 2004 - 117957 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、上記問題点を解消したトナーを提供することにあり、高速現像システムにおいても環境変化に依らず、トナーの帯電量の立ち上がりが速く、長期の使用においてもスリープゴーストの如き画質の劣化、画像濃度の低下が生じないトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、結着樹脂と硫黄(S)元素を含有する磁性酸化鉄とを少なくとも含有する磁性トナー粒子を有する磁性トナーであって、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄を塩酸に溶解させた際、全Fe量に対してFe溶解率が50質量%のときのS元素溶解率が全S元素量に対して40質量%未満であり、

該磁性酸化鉄のS元素含有量が0.09質量%以上0.41質量%以下であり、

該磁性酸化鉄の飽和磁化 s が $87.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $88.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であり、

該磁性トナーは、該磁性酸化鉄を30.0質量%以上50.0質量%以下含有し、

該磁性トナーは、メタノール／水混合溶媒に対する濡れ性において、波長780nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であり、また、透過率が10%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【発明の効果】

【0019】

高速現像システムにおいてもトナーの帯電量の立ち上がりが速く、厳しい環境変化の下で長期の使用においてもスリープゴーストの如き画質の劣化を抑制し、高い現像性と画質を維持するトナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明者らは、従来の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、結着樹脂と磁性酸化鉄を少なくとも含有するトナーにおいて、トナーの特定溶媒に対する濡れ性を制御し、かつ磁性酸化鉄が有するS元素成分の分布状態を制御することにより、トナーの現像性、耐久性、環境安定性に優れ、また高速現像においても優れた現像性が得られることを見出した。

【0021】

本発明のトナーは、磁性酸化鉄を有する。本発明のトナーに使用される磁性酸化鉄は、全Fe量に対してFe溶解率が50質量%のときのS元素溶解率が全S元素量に対して40質量%未満、好ましくは32質量%未満、より好ましく30質量%未満である。

【0022】

磁性酸化鉄の表層から50%程度の中に含まれるS元素が40質量%未満であることは、即ち、磁性酸化鉄が有するS元素が、磁性酸化鉄の中心に豊富に存在することを表す。磁性酸化鉄が、全Fe量に対してFe溶解率が50質量%のときのS元素溶解率が全S元素量に対して40質量%未満である、即ち、中心にS元素が豊富に存在する磁性酸化鉄をトナーに使用するとき、トナーの負帯電性、ならびに帯電性の安定化を促す。さらに、磁性酸化鉄の表層部におけるSの存在量が乏しいと、磁性酸化鉄の表層部の結晶性が高くなり、FeO量が増加するため、磁気特性である s が増大する。その結果、トナーの飛び散りやカブリが抑制される。

【0023】

このように、磁性酸化鉄のS元素が中心に偏って存在することで、磁気的あるいは電気的な効力を発現し、かつ負帯電性と安定した帯電性、優れた磁気特性を付与することが可

10

20

30

40

50

能となる。

【0024】

また、本発明のトナーは、メタノール／水混合溶媒に対する濡れ性において、波長780 nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であり、また、透過率が10%のときのメタノール濃度が45体積%以上75体積%以下の範囲内であることを特徴とする。このような特徴によれば、帯電特性が安定化し、厳しい環境変化においても、優れた現像性を示すトナーが得られる。

【0025】

本発明の後述する実施例1のトナーの、波長780 nmの光の透過率に対するメタノール濃度のグラフを図1に示す。透過率が80%を超える領域はトナーがメタノールにほとんど濡れていないことを表しており、透過率が10%よりも低い領域はトナーがほぼ完全に濡れていることを表している。10

【0026】

一般にトナーのメタノールと水の混合溶媒（以下「メタノール／水混合溶媒」ともいう）に対する濡れ性（「メタノール濡れ性」ともいう）は、トナー粒子の表面材料の特性、組成及びその存在状態により大きな影響を受ける。トナー粒子の表面に磁性酸化鉄の露出が少ないほど、すなわち結着樹脂成分によってトナー粒子表面が覆われている割合が多くなるほど、高いメタノール濃度でトナー粒子が濡れるようになる。トナー粒子表面の結着樹脂成分の比率が多くなるほどトナーの帯電性が向上し、より高い現像性が得られるようになる。しかし逆に磁性酸化鉄の露出が少なすぎると、本発明のトナーが適正な帯電性能を得られなくなり好ましくない。20

【0027】

また、磁性酸化鉄の露出が多いほど、即ち結着樹脂成分によってトナー粒子表面が覆われている割合が少ないほど、低いメタノール濃度でトナーが濡れるようになる。トナー粒子表面の磁性酸化鉄の比率が多くなるほど、本発明のトナーの帯電に対するリークサイトが過多となり、帯電量を保持しにくくなり、良好な現像性が得られにくい。

【0028】

本発明のトナーは、上述の如き特徴を有する磁性酸化鉄を使用し、さらにトナーのメタノール濡れ性を所望の範囲とする、即ち、磁性酸化鉄の分散状態、トナー表面への露出状態を制御することで、トナーの帯電安定性をより一層図ることが可能となる。30

【0029】

上述の通り、本発明に使用される磁性酸化鉄はS元素を有し、かつ中心に豊富に存在していることを特徴としている。磁性酸化鉄は一般に結着樹脂に比べ、より大きな吸湿性を示し、そのことがトナーの電気的特性、流動性に悪影響を及ぼす。特に、S元素をより多く含有する磁性酸化鉄は吸湿性を強く示し、その結果、高温高湿下の如き厳しい環境に置かれるとトナーの帯電性や流動性を著しく損なう。したがって、本発明に使用される磁性酸化鉄の如きSの分布状態そのものも、本発明のトナーにおいて規定されるメタノール／水混合溶媒の濡れ性に対して影響を持つ。

【0030】

本発明のトナーのメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を波長780 nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度は45体積%以上75体積%以下、好ましくは50体積%以上73体積%以下であり、より好ましくは55体積%以上70体積%以下の範囲内である。また、透過率が10%のときのメタノール濃度は45体積%以上75体積%以下であり、好ましくは50体積%以上73体積%以下であり、より好ましくは55体積%以上70体積%以下の範囲内である。混合溶媒のメタノール濃度が上記範囲内にあることは、ほとんどのトナー粒子の表面における結着樹脂と磁性酸化鉄の露出割合と、露出する磁性酸化鉄の表面におけるS元素の存在割合が、それぞれ適正な範囲であることを示しており、その結果トナーが適正な帯電量を保てることを示している。40

【0031】

また、透過率 80 % のときのメタノール濃度と透過率 10 % のときのメタノール濃度の濃度差は、小さいことが好ましい。トナー表面の原材料の分散性が均一であるほど、特に磁性酸化鉄の S 含有状態が所望の範囲にあり、磁性酸化鉄の露出状態が均一であるほど、トナーがメタノール / 水混合溶媒に対して濡れ始めてから濡れ終わるまでのメタノールの濃度差が小さくなる。

【0032】

透過率が 80 % 及び 10 % のときのメタノール濃度が 45 体積% よりも低いと、磁性酸化鉄が表面に多く露出しているトナー粒子が数多く存在している、あるいは磁性酸化鉄の表層に S 元素が著しく多く存在しているということとなり、帯電リークサイトが増加し、トナーの帯電性が不十分となる。特に高温高湿環境ではトナー流動性悪化により、トナー粒子間での摩擦帯電性が低下し、現像性が劣るようになる。また、透過率が 80 % 及び 10 % のときのメタノール濃度が 75 体積% を超えると、磁性酸化鉄の表面への露出が少ないトナー粒子が数多く存在しているということとなり、トナーが過剰に帯電しやすく、特に低温低湿環境のような、トナー流動性の良い環境では、適正な帯電量を保てなくなることで、初期と耐久後半での画像濃度やカブリが変化し、耐久安定性が低下することがある。また、トナーが過剰に帯電する事で、帯電ムラが生じやすくなり、スリープゴーストが発生しやすくなる。

【0033】

本発明においては、前記透過率及びメタノール濃度の関係、すなわちトナーの濡れ性、すなわちトナーの疎水特性は、メタノール滴下透過率曲線を用いて測定する。具体的には、その測定装置として、例えば（株）レスカ社製の粉体濡れ性試験機 W E T - 1 0 0 P が挙げられ、具体的な測定操作としては、以下に例示する方法が挙げられる。

【0034】

まず、メタノール 40 体積% と水 60 体積% とを混合し、メタノール / 水混合溶媒として 70 ml を容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で 5 分間分散を行う。この中に検体であるトナーを 0.5 g 精秤して添加し、トナーの疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。

【0035】

次に、この測定用サンプル液を 6.67 s^{-1} の速度で攪拌しながら、メタノールを 1.3 ml / min. の滴下速度で連続的に添加し、波長 780 nm の光で透過率を測定し、図 1 に示したようなメタノール滴下透過率曲線を作製する。この際にメタノールを滴定溶媒としたのは、トナー粒子に含有される染料、顔料、荷電制御剤等の様々なトナー材料が溶出するおそれがあ少なく、トナーの表面状態がより正確に観察できるためである。尚、この測定において、容器としては、底面の直径が 5 cm の円筒形で、厚さ 1.75 mm のガラス製のビーカーを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ 25 mm、最大計 8 mm の紡錘形でありフッ素樹脂でコーティングを施されたものを用いた。

【0036】

なお、トナーがメタノール濃度 40 体積% 未満で濡れる場合は、混合溶媒中にトナーを添加し、攪拌しただけで波長 780 nm の光での透過率が急激に低下し、0 % に近づいてしまう。また、メタノール濃度 65 体積% で透過率が低下し始めないトナーについては、初期濃度 50 体積% のメタノール溶液を調製する。さらに、メタノール濃度 75 体積% で透過率が 0 % に近づかないトナーについては、初期濃度 60 体積% のメタノール溶液を調製する。

【0037】

また、磁性酸化鉄中の S 元素の含有量は、0.02 質量% 以上 0.50 質量% 以下、好ましくは 0.10 質量% 以上 0.42 質量% 以下であり、より好ましくは 0.15 質量% 以上 0.40 質量% 以下である事が好ましい。磁性酸化鉄中の S 元素含有量が 0.50 質量% よりも多いと、磁性酸化鉄の製造過程において、S 元素は不純物となるためマグネタイトの結晶性を損なう。その結果、磁性酸化鉄の磁気特性を損ない、帯電不良に伴う現像スリープ上でのコートムラが発生し、その結果、画質が悪化する。また、磁性酸化鉄中の

S元素含有量が0.02質量%未満であると、低温低湿下でのカブリや画像周りの非画像部への飛び散りが悪化する。これは、負帯電性のS元素が少ない事で帯電性の不均一化によるものと考えられる。

【0038】

さらに、本発明において、磁性酸化鉄は6以上の面を有する多面体形状であり、好ましくは10以上の面を有する多面体形状であることが好ましい。複数の面を有する多面体形状の磁性酸化鉄は、針状や球状の磁性酸化鉄と比較し、本発明におけるトナーにおいて、結着樹脂中の分散性に優れ、その結果、トナー表面への磁性酸化鉄の露出が適正な範囲となる。また、トナー表面に露出する磁性酸化鉄の効果を高める上で、露出面積を確保する点で、球形よりも面を有する多面体形状がより好適となる。

10

【0039】

さらに、本発明において使用される磁性酸化鉄は、BET比表面積A(m^2/g)、個数平均粒子径X(μm)としたとき、下記式を満足することが好ましい。

$$A < 2 / X$$

【0040】

この式を満たさない、即ち個数平均粒子径Xに対してBET比表面積Aが著しく大きい場合、トナー表面に露出する磁性酸化鉄の表面積が大きくなるため、電荷のリークサイトとなりやすく、トナーの帯電量を低下させる原因となる。

【0041】

また、磁性酸化鉄はBET比表面積が15.0 m^2/g 以下、さらには13.0 m^2/g 以下を満足することが好ましい。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0 m^2/g を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、該磁性酸化鉄粒子を含有したトナーの吸湿性、帯電性に影響を及ぼす。

20

【0042】

また、磁性酸化鉄は個数平均粒径が0.05 μm 以上1.00 μm 以下であることが、結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性およびトナーの帯電均一性の点で好ましく、0.08 μm 以上0.30 μm 以下であることがより好ましい。磁性酸化鉄の個数平均粒径が1.00 μm よりも大きい場合には、トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が減るために、結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散に偏りが生じ易く帯電の均一性が損なわれる場合がある。磁性酸化鉄の個数平均粒径が0.05 μm よりも小さい場合には、磁性酸化鉄粒子間の付着力が強まり、結着樹脂中の分散性が悪化する場合がある。

30

【0043】

また、本発明のトナーは磁性酸化鉄を30.0質量%以上50.0質量%以下含有することが好ましい。より好ましくは30.0質量%以上45.0質量%以下、さらに好ましくは30.0質量%以上40.0質量%以下である。

【0044】

磁性酸化鉄の含有量が30.0質量%よりも少ない場合には、搬送性が不十分でトナー担持体上のトナー層にムラが生じ、画像ムラとなる場合がある。また磁性酸化鉄の含有量が50.0質量%を超える場合には、トナー担持体上のトナーの穂が高くなり、画質の低下を招く、あるいはトナーの流動性や帯電性が低下することで、画像濃度が低下する場合がある。

40

【0045】

本発明において、磁性酸化鉄の各物性は以下の方法により測定される。

【0046】

(1) 磁性酸化鉄中に存在するS元素の定量

本発明において、磁性酸化鉄中のS元素含有量(磁性酸化鉄を基準とする)およびFeの溶解率及びFeの溶解率が50質量%のときのS元素溶解率は、次のような方法によって求めることができる。例えば、5Lのビーカーに約3Lの脱イオン水を入れ45以上50以下になるようにウォーターバスで加温する。約400mLの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄約25gを精秤し、約300mLの脱イオン水で水洗いしながら、該

50

脱イオン水とともに 5 L ピーカー中に加える。

【0047】

次いで、温度を約 50 ℃、搅拌スピードを約 3.33 s^{-1} (200 rpm) に保ちながら、特級塩酸または塩酸とフッ化水素酸との混酸を加え、溶解を開始する。このとき、塩酸水溶液を約 3 mol / L とする。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約 20 mL サンプリングし、0.1 μm メンプランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光 (ICP) によって、Fe 及び S 元素の定量を行う。

【0048】

次式によって Fe 溶解率が計算される。

$$\text{Fe 溶解率 (質量\%)} = (a / b) \times 100 \quad 10$$

a : 採取したサンプル中の Fe 濃度 (mg / L)

b : 完全に溶解した時の Fe 濃度 (mg / L)

【0049】

Fe 溶解率が 50 質量 % のときの S 元素溶解率は、以下によって計算される。

$$\text{S 元素の溶解率 (質量\%)} = (f / g) \times 100$$

f : 各 Fe 元素解率のときの S 元素含有量 (質量 %)

g : 完全に溶解した時の S 元素含有量 (質量 %)

【0050】

磁性酸化鉄の Fe 溶解率が 50 質量 % までに存在する S 元素の溶解率以下のように求め
る。鉄元素溶解率が 50 質量 % に到達した時間を基準とし、そこから逆算して鉄元素溶解
率が 50 質量 % に到達した時間を求める。これを元に磁性酸化鉄の溶解過程において 50
質量 % 付近のサンプル頻度を多くし、採取したサンプルから Fe 溶解率 50 質量 % に相当
するサンプルを数点選択し、Fe 溶解率が 50 質量 % までに存在する S 元素含有率を計算
上求める。

20

【0051】

磁性酸化鉄を基準としたときの、S 元素の含有量は次式によって計算される。

$$\text{磁性酸化鉄を基準としたときの S 元素の含有量 (質量\%)} = [(c \times d) / (e \times 1000)] \times 100$$

c : 採取したサンプル中の金属元素濃度 (mg / L)

d : 採取したサンプル量 (L)

e : 磁性酸化鉄質量 (g)

30

【0052】

(2) 磁性酸化鉄の粒径及び形状

透過型電子顕微鏡 (TEM) H-700H、H-800、H-7500 (いずれも日立
製作所製) 又は走査型電子顕微鏡 (SEM) S-800 又は S-4700 (いずれも日立
製作所製) を用い、磁性酸化鉄を 20,000 倍以上 100,000 倍以下で撮影し、1
倍以上 5 倍以下の焼き付け倍率として、任意の倍率で試料を観察することができる。粒径
は、0.03 μm 以上の粒子 100 個をランダムに選び出して、各粒子の最大長 (μm)
を計測し、その平均をもって個数平均粒径とする。

【0053】

40

(3) BET 比表面積

BET 比表面積は、例えれば比表面積測定装置ジェミニ 2375 (島津製作所) 等の通常
の測定装置を用い、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET 比表面積多点法から求めるこ
とができる。なお、サンプルの前処理としては、50 ℃ で 1 時間の脱気を行う。

【0054】

(4) 磁気特性

磁性酸化鉄の磁気特性 (保磁力 Hc、残留磁化 Mr、飽和磁化 Ms) は、振動試料型磁
力計 VSM-3S-15 (東英工業株式会社製) を用い、外部磁場を 7.96×10^2 k
A / m (10 kOe) として測定することができる。

【0055】

50

磁性酸化鉄の飽和磁化 s ($A\ m^2 / kg$) が 60.0 以上 100.0 $A\ m^2 / kg$ 以下、好ましくは 70.0 以上 90.0 $A\ m^2 / kg$ 以下、残留磁化 r が 1.0 以上 3.0 $A\ m^2 / kg$ 以下、より好ましくは 5.0 以上 20.0 $A\ m^2 / kg$ 以下、保磁力 H_c が 1.0 以上 30.0 kA/m 以下、より好ましくは、5.0 以上 20.0 kA/m 以下であるものが好ましい。

【0056】

本発明に係る磁性酸化鉄は、二段階の酸化反応によって製造することが可能である。 Fe^{2+} を含む硫酸第一鉄水溶液と水酸化ナトリウム水溶液、または、水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウムを混合し、第一鉄塩懸濁液を調製する。該第一鉄塩懸濁液を温度 90 に加熱し、空気を通気しながら第一鉄塩の酸化反応を行い、磁性酸化鉄の核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液を得る。次いで、該マグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液に炭酸ナトリウム水溶液または / および水酸化ナトリウム水溶液を加え、再び温度 90 に加熱し、空気を通気して、磁性酸化鉄粒子を生成させた。生成粒子は、常法により、水洗、濾別、乾燥、粉碎した。

【0057】

第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、銅板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄を利用することができる。また、水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法では、一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から、鉄の塩は、鉄濃度にして 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下程度で用いられる。なお硫酸鉄の濃度は、一般に薄いほど製品の粒度が細かくなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0058】

また、本発明に係る磁性酸化鉄は、二段階の酸化反応のうち、少なくともいずれかの酸化反応において、炭酸ナトリウム水溶液を使用する。特に、S 元素の存在状態の制御において、第二段の酸化反応において使用するのが好ましい。

【0059】

本発明における磁性酸化鉄の粒子形状は、磁性酸化鉄の製造方法において、第一段の酸化反応の反応率、第二段の酸化反応に使用するアルカリ水溶液の種類と濃度、あるいは量によって制御することが可能である。本発明における磁性酸化鉄の多面体粒子形状は、確認できる面数の上限として 26 面体としている。

【0060】

また、本発明に使用される磁性酸化鉄は、必要に応じて Si または / および Al を含有する被覆層を有してもよい。本発明に使用される磁性酸化鉄は、表面近傍の S 元素の存在割合が磁性酸化鉄内部に対して少ない特徴から、結晶性が高く、磁気特性的に有利となる。磁性酸化鉄が上記のような被覆層を有することで、本発明のトナーを溶融・混練工程を含む粉碎法で製造する場合に受ける、熱をともなう高いシェアによる酸化を防ぐことが可能である。しかし、一方で本発明に使用される磁性酸化鉄が Si または / および Al を含有する被覆層を過多に有すると、S 元素の存在状態に起因する磁気的および電気的特性を損ない、特にチャージアップの原因となり、カブリの悪化を招く恐れがある。したがって、上記被覆層を有す場合、磁性酸化鉄の表面近傍に存在する Si 量が 0.02 質量% 以上 1.00 質量% 以下、Al 量が 0.02 質量% 以上 1.00 質量% 以下であるのが好ましい。

【0061】

本発明のトナーは、磁性酸化鉄が有する S 元素成分の分布状態と、トナー表面に露出する磁性酸化鉄及び露出の割合や状態が重要であり、トナーの製造方法において、磁性酸化鉄の露出状態を所望の範囲に制御し得るものであれば、なんら限定されるものではない。即ち、本発明のトナーは粉碎法、あるいは重合法によって製造することが可能である。

【0062】

以下、粉碎法で製造する場合に使用される原材料について説明する。

【0063】

10

20

30

40

50

本発明に使用される結着樹脂は、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-p-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。
。

【0064】

その中でも少なくともポリエステルユニットを含有している事が好ましい。特に帯電特性の高いポリエステルユニットと、且つワックスとの相溶性の高いビニル系共重合ユニットを化学的に結合したハイブリッド樹脂である方が、帯電特性を最適な状態にする上で好ましい。これは、樹脂をハイブリット樹脂とすることで適度な分岐構造をとる樹脂となり、分岐末端にポリエステル部の水酸基やカルボキシル基といった帯電能の高い置換基が存在しやすく、二つのトナー担持体上で帯電分布がより均一に成り易いためである。
。

【0065】

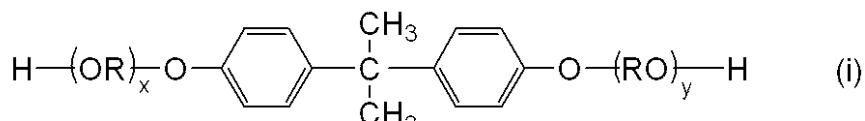
本発明に用いられるポリエステル樹脂を製造することができるモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0066】

2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また、(i)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(ii)式で示されるジオール類が挙げられる。
。

【0067】

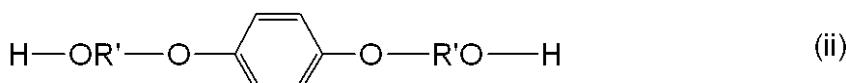
【化1】



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

【0068】

【化2】



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

【0069】

また、2価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、
。

10

20

30

40

50

アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6以上18以下のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

【0070】

また、ポリエステル樹脂のその他のモノマーとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などの多価カルボン酸類等が挙げられる。3価以上の多価カルボン酸またはその無水物としては例えば、1，2，4-ベンゼントリカルボン酸、1，2，4-シクロヘキサントリカルボン酸、1，2，4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられ、3価以上の多価アルコールとしては例えば、1，2，3-プロパントリオール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、好ましくは1，2，4-ベンゼントリカルボン酸及びその無水物である。
10

【0071】

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

【0072】

スチレン：o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3，4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き
-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類：ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、メチルイソブロヘニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。
30
40

【0073】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトフコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和塩基酸工
50

ステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き，-不飽和酸無水物；該，-不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0074】

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

【0075】

本発明においては、トナーに離型性を与える観点から、前記トナー粒子がワックス類を含有することが好ましい。このようなワックス類としては、融点が70以上165以下で、160における溶融粘度が1000mPa·s以下のワックスであり、その具体例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロブシユワックス、モンタンワックスや、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1のような直鎖の-オレフィン及び分枝部分が末端にあるような分枝-オレフィン、及びこれらの不飽和基の位置の異なるオレフィンの単独重合体、もしくはこれらの共重合体等が挙げられる。その他、アルコールワックス、脂肪酸ワックス、エステルワックス、天然ワックスも用いられる。更に、前記ワックス類は、ビニル系モノマーによりブロック共重合体、グラフト変性等を施した変性ワックスでも良く、また、酸化処理を施した酸化ワックスでも良い。

【0076】

これらワックスは、トナーの製造に際し、あらかじめ重合体成分中に添加・混合しておくこともできる。

【0077】

また、ワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.1以上20質量部以下であることが好ましく、1以上10質量部以下であることがより好ましい。なお、二種類以上のワックスを併用して添加しても良い。

【0078】

ワックスの融点は、ASTM D3418-8に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク(main peak)値の温度で表され、例えばパーキンエルマー社製DSC-7や、DSC2920(TAインストルメンツジャパン社製)を用いて、昇温速度10/minで測定することができる。またワックスの溶融粘度は、例えばHAAKE社製VT-500にてコーンプレート型ローター(PK-1)を用いて測定することができる。

【0079】

本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために電荷制御剤を用いることができる。このような電荷制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0080】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩；が挙げられる。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、例えば芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体；等が挙げられる。

【0081】

トナーを正帯電性に制御するものとしては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸

10

20

20

30

40

40

50

塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート；等が挙げられる。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩等の電荷制御剤が特に好ましく用いられる。10

【0082】

使用できる具体的な例としては、Spilon Black TRH、T-77、T-95（保土谷化学社）、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）があげられ、正帯電用としては好ましいものとしては、例えばTP-302、TP-415（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）N-01、N-04、N-07、P-51（オリエント化学社）、コピーブループR（クラリアント社）が例示できる。

【0083】

また、電荷制御樹脂も用いることができ、上述の電荷制御剤と併用することもできる。20

【0084】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法として、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.1質量部以上5質量部以下の範囲で用いられる。

【0085】

前記トナー粒子は、着色剤を含有しても良い。このような着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等が挙げられる。これらは、定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられる。その量は顔料の種類によって異なるが、結着樹脂100質量部に対し0.1質量部以上20質量部以下、好ましくは0.2質量部以上10質量部以下の添加量が良い。30

【0086】

また、前記染料としては、例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料が挙げられる。前記染料の使用量も染料の種類によって異なるが、結着樹脂100質量部に対し0.1質量部以上20質量部以下、好ましくは0.3質量部以上10質量部以下の添加量が良い。

【0087】

また本発明のトナーは、水系媒体中単量体系を直接重合して得られるトナー製造方法（以下重合法）によって製造することも可能である。40

【0088】

本発明に使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0089】

重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-50

エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。

【0090】

これらの単量体は単独または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

10

【0091】

本発明の重合法により得られるトナーは、結着樹脂に対して1質量%以上50質量%以下のワックスを含有することが好ましい。ワックスの含有量が1質量%未満では低温オフセット抑制効果が小さく、50質量%を超えると長期間の保存性が低下すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の劣化や画像特性の低下につながる。

【0092】

本発明の重合法により得られるトナーに使用可能なワックスとしては、粉碎法によるトナーの製法で使用される公知のワックスと同じく使用できる。

20

【0093】

その中でも、DSC測定において、30以上100以下の領域に吸熱ピークのピクトップを示すものが好ましく、35以上90以下の領域に吸熱を示すものが更に好ましい。DSC測定において吸熱が30未満の領域に存在すると、常温においてもワックス成分の染み出しが起こるようになり、保存性が悪くなる。一方、吸熱が100を超えた領域に存在すると定着温度が高くなり低温オフセットが発生しやすくなるので好ましくない。さらに、水系媒体中で重合法により直接トナーを得る場合、吸熱領域の温度が高いと、多量に添加する場合造粒中にワックス成分が析出する等の問題が生じるため好ましくない。

【0094】

本発明では、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルファン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加重合体の形で使用が可能となる。その使用量としては、重合性単量体100質量部に対して1質量部以上20質量部以下が好ましい。使用量が1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えて使用された場合には、重合法により得られるトナーの種々の物性設計が難しくなってしまう。またこれら極性官能基を含む高分子重合体の平均分子量は3000以上が好ましく用いられる。分子量3000未満、特に2000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起り易くなり好ましくない。また、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

30

【0095】

本発明の重合法により得られるトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、上述した粉碎法により得られるトナーで使用することができる、公知のものが利用できるが、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。

40

【0096】

50

さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的でない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、負帯電性荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。正帯電性荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらの荷電制御剤は、重合性単量体 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 10 質量部以下使用することが好ましい。しかしながら、本発明のトナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層圧規制部材やトナー担持体との摩擦帶電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。10

【0097】

さらにまた、酸化鉄以外に他の着色剤を併用して含有しても良い。併用し得る着色材料としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素を加えた合金、ヘマタイト、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック、フタロシアニンが挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。20

【0098】

本発明のトナーを重合法で製造する際には、重合反応時に半減期 0.5 時間以上 30 時間以下である重合開始剤を、重合性単量体の 0.5 質量 % 以上 20 質量 % 以下の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量 1 万以上 10 万以下の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。30

【0099】

本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単量体の 0.001 質量 % 以上 15.000 質量 % 以下である。

【0100】

上記重合法のうち、懸濁重合法によるトナーの製造では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、酸化鉄、ケン化価が 20 以上 200 以下の極性化合物（又はこれを構成するモノマー成分）、着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散させる。こうして得られた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。40

【0101】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。なお、本発明の極性化合物を用いて酸化鉄を適度に表面近50

傍に偏析させるためには、単量体系を添加する前の水系媒体中の pH が重要であり、本発明における磁性酸化鉄の構成を有するトナーを得るために pH 4.0 以上 10.5 以下であることが好ましい。pH が 4.0 未満であると、該極性化合物の効果がほぼ消失してしまうため多量の極性物質添加が必要となり、帯電量の低下や粒度分布の広がり等の影響が出る。また pH が 10.5 を超えると極性化合物の添加によってむしろ一部の磁性酸化鉄の露出が促進され、本発明の磁性酸化鉄構造を維持することが困難となる。

【0102】

本発明の懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛の如き磷酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物が挙げられる。10

【0103】

これらの無機分散剤は、重合性单量体 100.000 質量部に対して、0.200 質量部以上 20.000 質量部以下を単独でまたは 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。平均粒径が 5 μm 以下である様な、より微粒化されたトナーを目的とする場合には、0.001 質量部以上 0.100 質量部以下の界面活性剤を併用しても良い。20

【0104】

界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムが挙げられる。20

【0105】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができる。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性单量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。但し、この塩化ナトリウム塩は重合反応終期に残存重合性单量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことができる。30

【0106】

前記重合工程においては、重合温度は 40 以上、一般には 50 以上 90 以下の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性单量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を 90 以上 150 以下にまで上げることは可能である。40

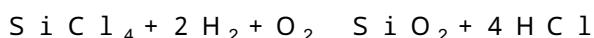
【0107】

本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末をトナー粒子に外添することが好ましい。本発明に用いられるシリカ微粉末は、窒素吸着による BET 法による比表面積が 30 m² / g 以上、特に 40 以上 400 m² / g 以下の範囲内のものが良好な結果を与える。前記シリカ微粉末は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 8.00 質量部以下、好ましくは 0.10 質量部以上 5.00 質量部以下使用するのが良い。シリカ微粉末の前記比表面積は、例えば比表面積測定装置ジェミニ 2375 (島津製作所) 等の通常の測定装置を行い、試料表面に窒素ガスを吸50

着させ、BET比表面積多点法から求めることができる。

【0108】

本発明のトナーに流動性向上剤として無機微粉末を使用しても良い。該流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものならば使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



【0109】

また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらもシリカとして包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001 μm以上2.000 μm以下の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002 μm以上0.200 μm以下の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0110】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0111】

AEROSiL(日本エアロジル社)130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84; Ca-O-SiL(CABOT Co.社)M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5; Wacker HDK N 20(WACKER-CHEMIE GNBH社)V15、N20E、T30、T40; D-C Fine Silica(ダウコーニングCo.社)、Fransol(Francil社)

さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体を用いることが好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって滴定された疎水化度が30以上80以下の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0112】

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

10

20

30

40

50

【0113】

該無機微粉体は、シリコーンオイル処理されても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。

【0114】

好ましいシリコーンオイルとしては、25における粘度が30以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものが用いられ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【0115】

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

【0116】

窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- - プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- - プロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

【0117】

本発明においては、シリカをあらかじめ、カップリング剤で処理した後にシリコーンオイルで処理する方法、または、シリカをカップリング剤とシリコーンオイルで同時に処理する方法によって処理されたものが好ましい。

【0118】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー粒子100質量部に対して流動性向上剤0.01質量部以上8.00質量部以下、好ましくは0.10質量部以上4.00質量部以下使用するのが良い。

【0119】

また、本発明のトナーには必要に応じて帯電性向上剤以外の外部添加剤を添加しても良い。

【0120】

例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーリング防止剤、ワックス、滑剤、研磨剤などの働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。このようなものとしては、例えば、ポリフッ化エチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。あるいはケーリング防止剤や、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、また、逆極性の微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0121】

トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、トナ

10

20

30

40

50

- 1 0 0 . 0 質量部に対して、 0 . 1 質量部以上 5 . 0 質量部以下使用するのが好ましい。

【 0 1 2 2 】

また本発明のトナーは、画像濃度、解像度などの点から、重量平均粒径が 3 . 0 0 μm 以上 9 . 0 0 μm 以下であることが好ましい。

本発明において、トナーの重量平均粒径及び長さ平均粒径は、コールターカウンター T A - I I 型（コールター社製）、又はコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定することができる。これらの装置による測定で使用される電解液としては、1級塩化ナトリウムを用いて調製された 1 % NaCl 水溶液や、市販の電解液、例えば、I S O T O N R - I I （コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。 10

【 0 1 2 3 】

測定法としては、前記電解水溶液 1 0 0 m l 中に、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0 . 1 m l 加え、更に測定試料を 1 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散機で約 1 分間分散処理を行い、1 0 0 μm アパー チャーをアパー チャーとして用いて、前記測定装置により、2 . 0 0 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、本発明に係る体積分布から求めた質量基準の重量平均粒径（D 4；それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求め、累積 % を求める。また、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径（D 1）を求め、累積 % を求める。

【 0 1 2 4 】

チャンネルとしては、2 . 0 0 以上 2 . 5 2 μm 未満、2 . 5 2 以上 3 . 1 7 μm 未満、3 . 1 7 以上 4 . 0 0 μm 未満、4 . 0 0 以上 5 . 0 4 μm 未満、5 . 0 4 以上 6 . 3 5 μm 未満、6 . 3 5 以上 8 . 0 0 μm 未満、8 . 0 0 以上 1 0 . 0 8 μm 未満、1 0 . 0 8 以上 1 2 . 7 0 μm 未満、1 2 . 7 0 以上 1 6 . 0 0 μm 未満、1 6 . 0 0 以上 2 0 . 2 0 μm 未満、2 0 . 2 0 以上 2 5 . 4 0 μm 未満、2 5 . 4 0 以上 3 2 . 0 0 μm 未満、3 2 . 0 0 以上 4 0 . 3 0 μm 未満の 1 3 チャンネルを用いる。 20

【 実施例 】

【 0 1 2 5 】

本発明の基本的な構成と特色について以上に述べたが、実施例に基づき具体的に本発明について以下に説明する。しかしながら本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。 30

【 0 1 2 6 】

（磁性酸化鉄の製造例 1 ）

Fe^{2+} 1 . 5 m o l / L を含む硫酸第一鉄水溶液 1 6 L (Fe^{2+} 2 4 m o l に相当する) を、あらかじめ反応器中に準備された 3 . 0 N の水酸化ナトリウム水溶液 1 4 . 4 L に加え (Fe^{2+} に対し 0 . 9 0 当量に相当する) を混合し、第一鉄塩懸濁液の生成を行った。上記第一鉄塩懸濁液を温度 9 0 ℃ において、毎分 7 0 L の空気を通気して、第一鉄塩の酸化反応率が 3 0 % になるところまで酸化反応を行い、マグнетタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液を生成した。 40

【 0 1 2 7 】

次いで、上記マグネットタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液に 3 . 0 N の炭酸ナトリウム水溶液 3 . 2 L を加え (Fe^{2+} 2 4 m o l に対し第一段反応の水酸化ナトリウム水溶液と合わせて 1 . 1 0 当量に相当する)、温度 9 0 ℃ において毎分 7 0 L の空気を通気してマグネットタイト粒子を生成した。

【 0 1 2 8 】

生成粒子は、常法により、水洗、濾別、乾燥、粉碎した。得られたマグネットタイト粒子は 2 6 面体であり、平均粒子径が 0 . 1 6 μm で、B E T 比表面積が 7 . 2 m^2 / g 、S 含有量が 0 . 2 0 %、 Fe 溶解率が 5 0 % のときの S 溶解率は 1 5 % であった。製造条件を表 1 に、磁性酸化鉄の物性を表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

(磁性酸化鉄の製造例2乃至8および10乃至13)

第一鉄塩水溶液の添加量、第一段酸化反応の反応率、第二段酸化反応における水酸化アルカリ水溶液の種類、反応率を表1に示すように種々変化させた以外は磁性酸化鉄の製造例1と同様にして磁性酸化鉄2乃至8および10乃至13を得た。得られた磁性酸化鉄の物性を表2に示す。

【0131】

(磁性酸化鉄の製造例14)

Fe^{2+} 1.5 mol/L を含む硫酸第一鉄水溶液 16 L (Fe^{2+} 2.4 mol に相当する) を、あらかじめ反応器中に準備された 3.0 N の水酸化ナトリウム水溶液 15.2 L に加え (Fe^{2+} に対し 0.95 当量に相当する) を混合し、第一鉄塩懸濁液の生成を行った。この際、ケイ素成分として 3 号水ガラス (SiO_2 28.8 質量%) 150.3 g (Fe に対し Si 換算で 3.00 原子に該当する) を硫酸第一鉄溶液と水酸化ナトリウム溶液を混合する前に、水酸化ナトリウム溶液に添加した。上記第一鉄塩懸濁液に 3.0 N の水酸化ナトリウム溶液 0.7 L を添加して pH を 8.9 に調整した後、温度 90 において、毎分 70 L の空気を 65 分間通気して、マグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液を生成した。

【0132】

次いで、上記マグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液に 3.0 N の水酸化ナトリウム水溶液 2.4 L を加え (残存する Fe^{2+} に対し 3.0 当量に相当する)、温度 90 において毎分 70 L の空気を 30 分間通気してマグネタイト粒子を生成した。

【0133】

生成粒子は、常法により、水洗、濾別、乾燥、粉碎した。得られたマグネタイト粒子は 6 面体であり、平均粒子径が 0.20 μm で、BET 比表面積が 12.9 m^2/g 、S 含有量が 0.09%、Fe 溶解率が 50% のときの S 溶解率は 44% であった。磁性酸化鉄の物性を表2に示す。

【0134】

(結着樹脂1の製造例)

プロポキシ化ビスフェノールA(2.2 mol 付加物) :	25.0 mol %
エトキシ化ビスフェノールA(2.2 mol 付加物) :	25.0 mol %
テレフタル酸 :	33.0 mol %
無水トリメリット酸 :	5 mol %
アジピン酸 :	6.5 mol %
アクリル酸 :	3.5 mol %
フマル酸 :	2.0 mol %

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒と共に 4 口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて 135 で攪拌する。本発明において所望の架橋構造を得るために本製造例においては反応の初期と後期にフマル酸を分割添加した。そこに、ビニル系共重合モノマー (スチレン : 8.4 mol % と 2 エチルヘキシリーアクリレート : 1.4 mol %) と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 2 mol % を混合したものを滴下ポートから 4 時間かけて滴下した。その後、135 で 5 時間反応した後、重縮合時の反応温度を 230 に昇温して縮重合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂1を得た。ピーク分子量 M_p は 7600、重量平均分子量 M_w は 54000、重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n は 7.9、THF 不溶分は 34%、Tg は 54.5 であった。

【0135】

<結着樹脂2の製造例>

テレフタル酸	31 mol %
トリメリット酸	7 mol %
プロポキシ化ビスフェノールA(2.2 mol 付加物) :	35 mol %
エトキシ化ビスフェノールA(2.2 mol 付加物) :	27 mol %

10

20

30

40

50

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒と共に4口フラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着して窒素雰囲気下にて135で攪拌する。そこに、ビニル系共重合モノマー（スチレン：84mol%と2エチルヘキシリカルアクリレート：14mol%）と重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド2mol%を混合したものを滴下ロートから4時間かけて滴下した。その後、135で5時間反応した後、重縮合時の反応温度を230に昇温して重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂2を得た。ピーク分子量M_pは6200、重量平均分子量M_wは8300、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nは2.3、THF不溶分は0%、T_gは56.8であった。

【0136】

10

<結着樹脂3の製造例>

プロポキシ化ビスフェノールA（2.2mol付加物）：	46.8mol%
テレフタル酸：	34.8mol%
無水トリメリット酸：	11.8mol%
イソフタル酸：	5.6mol%
フェノールノボラックEO付加物：	1.0mol%

上記のモノマーをエステル化触媒とともに5リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に窒素ガスを導入しながら230で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂3を得た。ピーク分子量M_pは7500、重量平均分子量M_wは150000、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nは26.2、THF不溶分は38%、T_gは59.5であった。

【0137】

20

<結着樹脂4の製造例>

プロポキシ化ビスフェノールA（2.2mol付加物）：	47.1mol%
テレフタル酸：	49.9mol%
無水トリメリット酸：	3.0mol%

上記のモノマーをエステル化触媒とともに5リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に窒素ガスを導入しながら230で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂4を得た。ピーク分子量M_pは7100、重量平均分子量M_wは8100、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nは2.5、THF不溶分は0%、T_gは59.4であった。

【0138】

30

<結着樹脂5の製造例>

四つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、攪拌しながら容器内を充分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0139】

40

この還流下で、スチレン76質量部、アクリル酸-n-ブチル24質量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド2質量部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却、固化後粉碎し結着樹脂5を得た。ピーク分子量M_pは70万、重量平均分子量M_wは350万、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nは63.1、THF不溶分は10%、T_gは58.5であった。

【0140】

<結着樹脂6の製造例>

四つ口フラスコ内にキシレン300質量部を投入し、攪拌しながら容器内を充分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0141】

50

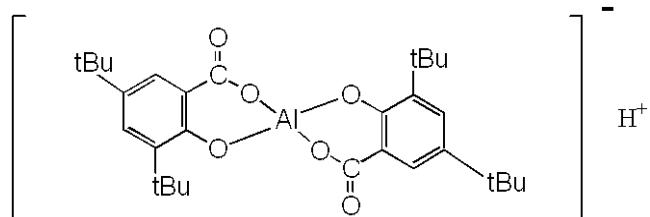
この還流下で、まず、スチレン73質量部、アクリル酸-n-ブチル27質量部、ジビニルベンゼン0.005質量部及び2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオ

キシシクロヘキシリル)プロパン0.8質量部の混合液を4時間かけて滴下する。全てを滴下した後、2時間保持し重合を完了し、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却、固化後粉碎し結着樹脂6を得た。ピーク分子量M_pは13500、重量平均分子量M_wは26000、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nは3.5、THF不溶分は0%、Tgは57.8であった。

【0142】

(荷電制御剤1)

荷電制御剤-1



10

【0143】

(トナー1の製造例)

結着樹脂1 80質量部(46.4質量%)

結着樹脂2 20質量部(11.6質量%)

磁性酸化鉄1 60質量部(34.8質量%)

フィッシャートロプシュワックス(融点110℃) 4質量部(2.3質量%)

荷電制御剤-1 2質量部(1.2質量%)

20

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、溶融混練した。この時、混練された樹脂の温度が150℃になるように滞留時間をコントロールした。

【0144】

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径5.8μmのトナー粒子を得た。

【0145】

トナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカ微粉体(BET140m²/g、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)30質量部及びジメチルシリコンオイル10質量部で疎水化処理)を1.0質量部(1.0質量%)、チタン酸ストロンチウム3.0質量部(2.7質量%)を外添混合し目開き150μmのメッシュで篩い、トナー1を得た。トナー内添処方及び物性値を表3に記す。

30

【0146】

(トナー2乃至5、7、8、10乃至15の製造例)

トナー1の製造例において、表3に記載した処方とした以外は同様にし、トナー2乃至5、7、8、10乃至15を得た。

【0147】

(トナー6の製造例)

イオン交換水709質量部に0.1mol/L-Na₃PO₄水溶液451質量部を投入し60℃に加温した後、1.0mol/L-CaCl₂水溶液67.7質量部を徐々に添加してCa₃(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

40

【0148】

一方、下記の処方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。

スチレン 7.8質量部

n-ブチルアクリレート 2.2質量部

飽和ポリエステル樹脂(酸価8、M_p12000) 5質量部

負荷電性制御剤(モノアゾ染料系のFe化合物) 2質量部

50

磁性粉体 1

80 質量部

極性化合物(1)(スチレン-無水マレイン酸共重合体)[ケン化価:150、ピーク分子量(Mp):3,000]

0.1 質量部

【0149】

この単量体組成物を60に加温し、そこにエステルワックス(mp.70)15部を混合溶解し、これに重合開始剤ブチルパーオキサイド2質量部を溶解して重合性単量体系を得た。

【0150】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60,窒素雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80で1時間反応させた。その後液温を80とし更に10時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解し、濾別、水洗、乾燥してトナー粒子を得た。

【0151】

トナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカ微粉体(BET140m²/g、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)30質量部及びジメチルシリコンオイル10質量部で疎水化処理)を1.0質量部、チタン酸ストロンチウム3.0質量部を外添混合し目開き150μmのメッシュで篩い、トナー6(重量平均粒径5.4μm)を得た。

【0152】

【実施例1乃至6、参考例7、実施例8、参考例9、比較例1乃至5】
得られた各トナーを市販の複写機(iRC6870 キヤノン製；プロセススピード273mm/s)を用いて、以下に挙げる条件で評価を行った。

【0153】

(1) 画像濃度(耐久安定性評価)
高温高湿環境下(35、90%RH)、低温低湿環境下(15、5%RH)の各環境下で、複写機用普通紙(A4サイズ:75g/m²)を用いて、印字比率5%の画像を50000枚出力した。一日放置して再び50000枚という耐久評価を計200000枚まで行う画出し試験を行い、耐久後に、各環境下でベタ黒を出力し、「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)で、SPIフィルターを使用して、ベタ黒画像の反射濃度測定を行った。耐久前後の濃度差を測定し、耐久安定性の評価とした。数値が小さい程、耐久安定性に優れている。評価結果を表4に示す。

【0154】

(2) カブリ
低温低湿環境下にて、1日30000枚、3日間で90000枚を出力する中で、一日の耐久出力前後にベタ白画像を3枚ずつ出力した。「反射濃度計」(リフレクトメーター、モデルTC-6DS、東京電色社製)を用いて、画像形成前の転写紙の反射濃度(Dr)と、ベタ白画像をコピーした後の反射濃度の最悪値(Ds)とを測定し、その差分(Dr-Ds)をカブリ値とした。3日間の内、カブリ値の最悪値を評価値とし、以下A、B、C、Dのランクに分けた。評価結果を表4に示す。

【0155】

反射濃度差 = 反射濃度(形成されない場所) - 反射濃度(像形成された場所)

カブリ最悪値 A : カブリ1%未満
B : カブリ2%未満
C : カブリ3%未満
D : カブリ5%以上

【0156】

(3) スリープネガゴースト
通常の複写機用普通紙(A4サイズ:75g/m²)に、低温低湿環境下(15、5%RH)で30000枚プリントアウトし、一日放置後、スリープおよびドラムの周方向に対し、左右にベタ黒とベタ白のみの画像を連続1000枚出力する。その直後、ベタ黒

10

20

30

40

50

およびベタ白の領域に四角いベタ黒が4つ位置する画像を一枚出力する。画像パターンの概略図を図2に示す。評価方法は、出力画像上の4つの四角部分をマクベス濃度反射計により測定し、最大値と最小値の差を評価値とした。ネガゴーストは、一般的にスリープ2周目で出る画像において、スリープ1周目に黒印字部だった部分の画像濃度が、スリープ1周目に非画像部だった部分の画像濃度よりも低く、1周目で出したパターンの形がそのまま現れるゴースト現象である。反射濃度差が小さいほどゴーストの発生はなくレベルは良い。ゴーストの総合評価として以下A、B、C、Dのランクに分けた。評価結果を表4に示す。

反射濃度差	0 . 0 0 以上 0 . 0 2 未満 : A	
	0 . 0 2 以上 0 . 0 5 未満 : B	
	0 . 0 5 以上 0 . 1 0 未満 : C	
	0 . 1 0 以上 : D	

10

【0157】

(4) 飛び散り

低温低湿環境下(15、5%RH)の各環境下で、複写機用普通紙(A4サイズ:75g/m²)を用いて、印字比率5%の画像を50000枚出力した。一日放置して再び50000枚という耐久評価を計20000枚まで行う画出し試験を行い、耐久終了後、現像装置及び評価マシン内部を目視評価し、トナー飛び散りの状態を以下に示す4ランクに分類した。Bランク以上を可レベルとして評価した。

A : トナー飛び散り無し

20

B : 現像装置付近に極僅かにトナー飛び散りがあるが、実用上問題ない。

C : 現像装置付近に飛散があり、画像欠陥として現れる。(不可レベル)

D : 評価マシン本体にもトナーが飛び散り、画像欠陥が生ずる。(不可レベル)

【0158】

(5) 画質評価(ドット再現性評価)

低温低湿環境下(15、5%RH)の耐久終了後に、1ドット、2ドット、3ドット、4ドットで構成される市松模様の静電荷潜像を感光ドラム上にレーザーで形成される画像を測定サンプルとした。このサンプルを拡大鏡にて観察し、市松模様の明確に確認できる画像のドット数をもってドット再現性とする。この数字が小さいほどドット再現性に優れている、つまり画質が優れていることを示す。

30

【0159】

【表1】

磁性酸化鉄 酸化鉄	第一段反応条件						第二段反応条件							
	第一 鐵塩溶液 の種類	水酸化 アカリ水溶液 の種類	水酸化アカリ 水溶液の量 [L]	炭酸アカリ 水溶液の量 [L]	炭酸アカリ 成分の 当量比	第一 鐵塩溶液 の量 [L]	水酸化アカリ 水溶液の 種類	水酸化アカリ 水溶液の 量 [L]	炭酸アカリ 水溶液 の種類	炭酸アカリ 成分の 当量比	Si量 [質量 %]	Si添加時 第一 鐵塩酸化 反応率 [%]	Al添加時 第一 鐵塩酸化 反応率 [%]	
1 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.90	14.4	-	-	30	90	-	-	3.2	1.10	90	-	
2 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.90	14.4	-	-	30	90	-	-	7.0	1.34	90	-	
3 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.92	14.7	-	-	45	90	水酸化 ナトリウム	0.5	炭酸 ナトリウム	3.0	1.14	90	-
4 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.90	14.4	-	-	20	90	-	-	炭酸 ナトリウム	8.0	1.40	90	-
5 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.97	15.5	-	-	50	90	水酸化 ナトリウム	0.2	炭酸 ナトリウム	1.0	1.05	90	-
6 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.95	15.2	-	-	12	90	水酸化 ナトリウム	3.0	炭酸 ナトリウム	1.0	1.20	90	-
7 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.80	12.8	-	-	70	90	水酸化 ナトリウム	0.3	炭酸 ナトリウム	4.0	1.07	90	-
8 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.78	12.5	-	-	75	90	水酸化 ナトリウム	0.2	炭酸 ナトリウム	3.8	1.03	90	-
9 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.92	14.7	-	-	45	90	水酸化 ナトリウム	0.5	炭酸 ナトリウム	3.0	1.14	90	0.1 100 0.2 100
10 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.95	15.2	炭酸 ナトリウム	0.15	2.4	100	90	-	-	-	-	-	
11 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.96	15.4	-	-	-	95	90	-	炭酸 ナトリウム	2.5	1.12	90	-
12 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.50	8.0	炭酸 ナトリウム	1.00	16	100	90	-	-	-	-	-	
13 硫酸 第一鉄 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	0.88	14.1	-	-	10	90	水酸化 ナトリウム	1.8	-	0.99	-	-	

【表2】

磁性酸化鉄の物性								
磁性酸化鉄 Fe溶解率50質量%と S元素溶解率 [質量%]	S元素含有量 [質量%]	粒径: \bar{X} [μm]	BET 比表面積:A [m^2/g]	2/ X [μm]	形状	飽和磁化 (Am^2/kg)	残留磁化 (Am^2/kg)	Si量 (質量%)
1 15	0.20	0.16	7.2	12.5	26面体	88.3	10.5	8.8
2 12	0.19	0.16	10.3	12.5	10~20面体	88.1	11.2	9.3
3 27	0.30	0.15	7.9	13.3	20~30面体	88.0	10.9	9.2
4 10	0.09	0.13	9.2	15.4	10~20面体	87.2	12.4	9.5
5 31	0.25	0.25	5.5	8.0	20~30面体	88.5	9.0	7.6
6 7	0.07	0.14	8.6	14.3	8面体	87.0	15.1	12.7
7 36	0.41	0.10	13.0	20.0	20~30面体	87.0	14.2	11.3
8 38	0.49	0.17	7.0	11.8	6面体	86.7	11.3	8.9
9 28	0.33	0.16	7.5	12.5	20~30面体	88.0	10.9	9.2
10 51	0.01	0.19	8.0	10.5	10~25面体	87.1	10.9	9.5
11 47	0.71	0.15	11.0	13.3	球形	86.5	9.5	7.2
12 47	0.01	0.21	24.0	9.5	20~30面体	83.1	11.0	9.6
13 43	0.35	0.15	8.5	13.3	6面体	86.1	11.2	8.8
14 44	0.09	0.20	12.8	10.0	6面体	85.9	9.4	10.0
							0.92	-

【0161】

【表3】

	トナー処方および物性													
トナーNo.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	参考例7	実施例8	参考例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
磁性酸化鉄	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15
磁性酸化鉄添加量(質量%)	34.8	34.8	34.8	34.8	45.0	42.0	28.0	45.0	51.0	28.0	51.0	34.8	60.0	60.0
接着樹脂	1/2	1/2	1/2	1/2	—	5/6	1/2	3/4	5/6	3/4	1/2	3/4	3/5	
接着樹脂添加量(質量%)	80/20	80/20	80/20	80/20	—	60/40	80/20	55/45	60/40	55/45	80/20	55/45	55/45	
通過率80%時の メッシュ度[体積%]	63	67	55	69	53	52	72	50	45	76	39	75	43	
通過率10%時の メッシュ度[体積%]	64	68	57	71	55	56	74	53	48	81	44	80	53	76

【0162】

【表4】

各トナーの評価結果

	トナーNo.	初期 - 200000耐久後濃度差		カブリ 評価ランク	ゴースト 評価ランク	飛び散り 評価ランク	画質 評価ランク
		濃度差(高温高湿)	濃度差(低温低湿)				
実施例1	トナー1	0.02	0.01	A	A	A	1
実施例2	トナー2	0.02	0.02	A	A	A	1
実施例3	トナー3	0.05	0.01	A	A	A	1
実施例4	トナー4	0.02	0.02	B	A	B	1
実施例5	トナー5	0.08	0.04	A	A	A	2
実施例6	トナー6	0.04	0.03	A	A	A	1
参考例7	トナー7	0.10	0.07	B	B	B	2
実施例8	トナー8	0.12	0.10	A	A	A	3
参考例9	トナー9	0.16	0.13	A	A	A	3
比較例1	トナー11	0.31	0.49	D	D	D	2
比較例2	トナー12	0.51	0.25	C	C	C	4
比較例3	トナー13	0.28	0.41	D	D	D	2
比較例4	トナー14	0.47	0.32	C	B	C	3
比較例5	トナー15	0.55	0.53	D	D	D	3

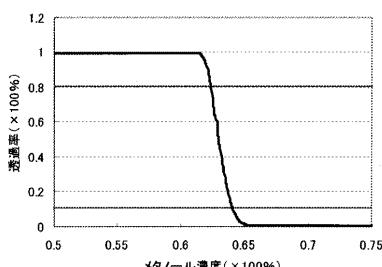
【図面の簡単な説明】

【0163】

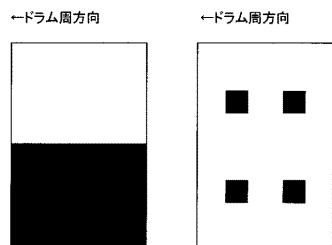
【図1】本発明の実施例1におけるトナー1の、メタノール濃度に対する波長780nmの透過率を示したグラフである。

【図2】ゴースト評価における画像パターンの図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-278146(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 083