

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6659141号
(P6659141)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/083 (2006.01)

G03G 9/083 301

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/083 302

G03G 9/097 (2006.01)

G03G 9/087

G03G 9/087 331

G03G 9/097

G03G 9/097 365

請求項の数 7 (全 42 頁)

(21) 出願番号

特願2016-2480 (P2016-2480)

(22) 出願日

平成28年1月8日(2016.1.8)

(65) 公開番号

特開2017-122874 (P2017-122874A)

(43) 公開日

平成29年7月13日(2017.7.13)

審査請求日

平成30年12月28日(2018.12.28)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 110002860

特許業務法人秀和特許事務所

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信

(74) 代理人 100100549

弁理士 川口 嘉之

(74) 代理人 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】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、結晶性材料A、及び磁性粒子を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結晶性材料Aが、脂肪族ジオールに由来するユニットと脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとを有する結晶性ポリエステル樹脂であり、

該磁性粒子は、以下の(i)～(i i i)の全ての規定を満たすことを特徴とするトナー。

(i) 八面体形状を有し、八面体における平面部に凸部を有する

(i i) マグネタイト粒子を含むコアと、該コアの表面に設けられた被覆層とを有する

(i i i) 該被覆層が、鉄を含む酸化物に加え、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物を含有する

【請求項 2】

前記磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径が50nm以上200nm以下である請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

前記磁性粒子の全細孔容積が、0.060cm³/g以上0.150cm³/g以下である請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項 4】

前記脂肪族ジオールに由来するユニットのうち、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオー

10

20

ルに由来するユニットの割合が 85 モル%以上であり、

前記脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットのうち、炭素数 6 以上 12 以下の脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットの割合が 85 モル%以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー

【請求項 5】

前記トナー粒子が、さらに結晶性材料 B を含有し、

前記結晶性 ポリエステル樹脂の融点を M_a () 、該結晶性材料 B の融点を M_b () としたときに、下記式 (1) を満足する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

$$5 \quad M_b - M_a \quad 50 \quad (1)$$

【請求項 6】

前記結晶性材料 B が、炭化水素系ワックスである請求項 5 に記載のトナー。

10

【請求項 7】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された該トナーのテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布のチャートにおいて、分子量 2000 以下の面積割合が、チャート全体の面積に対して 5.0 面積%以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

20

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やプリンター等の画像形成装置は、更なる高速化対応や省エネルギー対応が求められている。特にモノクロ画像形成装置については画像の生産性の向上に対する要望が高く、高速化対応、さらにはさらなる高画質化も求められている。

さらに、ビジネスユース、パーソナルユースを問わず、従来よりも小型の装置が望まれており、それに用いる定着システムとしては、簡素化及び安定化への要望が高い。トナーに対しては、定着温度が低く、定着領域の広いトナーが要求されてきている。

【0003】

また画像形成装置の省エネルギー対応のためには、トナーを紙に定着させる際の熱量を低減することが効果的であり、より低い温度で紙に定着することができるトナーの開発が活発に行われている。

30

低温定着化の対応のため、トナー中に結晶性樹脂等、結晶性材料を含有させる技術が提案されている（特許文献 1）。この技術は、定着器のニップ内においてトナーが熱に晒された際に、トナーの結着樹脂が、結晶性材料によって可塑化され、従来よりも低温サイドから低粘度化することによるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 156617 号公報

40

【特許文献 2】特開平 10 - 182163 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 110598 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし結晶性材料を含むトナーは、定着方法やトナーの構成要件によって、得られる画像に微小なグロスマラが発生したり、画像の保存安定性が低下しやすい場合があった。

特に印刷速度が速い高速プリンターで、連続的に両面印刷を行うといった、高温で定着されたのちに、画像が急冷されるケースにおいて、得られる画像の保存安定性が低下する傾向にある。

50

具体的には、定着された画像を高温高湿環境下で長期間放置すると、放置前と比べて紙上に定着されたトナーが摩擦によって剥がれ易くなってしまう課題があった（放置前後の定着性変化）。特に近年の高画質化の中で、その弊害が現れやすい傾向にある。

また、坪量の低い薄紙を用い、表面と裏面で印字比率が大きく異なる画像を両面出力した場合、得られる画像を高温高湿環境下で長期放置すると、画像のカールが発生やすくなる場合があった（放置後の画像カール）。

【0006】

さらに、坪量の高い厚紙を用い、出力した場合、画像白地部に黒い粒状の汚れが発生する場合があった（厚紙オフセット）。

一方でモノクロ画像形成装置に用いる磁性トナーにおいて、磁性粒子を改良する試みが数多くなされている（特許文献2,3）。

しかしながら、特許文献2,3では、上記課題に対しては何ら言及されていない。またこれらの磁性粒子の改良では、本発明の効果を得ることは困難であった。

以上のように、高速化対応と小型化対応の両立のためには、トナーの定着領域拡大と放置画像の保存安定性を両立させることが必要であるものの、いまだ改善の余地がある。

本発明の目的は上記の課題を解決するトナーを提供することにある。

すなわち、定着領域が広く、グロスマラが抑制されており、画像の保存安定性（放置前後の定着性変化、画像カール）も良好である、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】

【0007】

結着樹脂、結晶性材料A、及び磁性粒子を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該結晶性材料Aが、脂肪族ジオールに由来するユニットと脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとを有する結晶性ポリエステル樹脂であり、

該磁性粒子は、以下の（i）～（iii）の全ての規定を満たすことを特徴とするトナー。

（i）八面体形状を有し、八面体における平面部に凸部を有する

（ii）マグネタイト粒子を含むコアと、該コアの表面に設けられた被覆層とを有する

（iii）該被覆層が、鉄を含む酸化物に加え、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物を含有する

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、モノクロ高速プリンターにおいて、定着領域が広く、グロスマラが抑制されており、さらに画像の保存安定性（放置前後の定着性変化、画像カール）も良好なトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例の磁性粒子のTEM写真（図面代用写真）

【図2】比較例の磁性粒子のTEM写真（図面代用写真）

【図3】実施例の磁性粒子の凸部高さ測定方法の概略図

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明において、数値範囲を表す「以上××以下」や「～××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

本発明者らは、定着領域が広く、グロスマラの発生を抑制でき、且つ保存安定性（放置前後の定着性変化、画像カール）に優れたトナーを実現するために、鋭意検討した。

一般的に、結晶性材料を含有するトナーは、熱定着時に、結晶性材料がトナーの結着樹脂を可塑化し、低粘度化する。この低粘度化したトナーは、定着後、急激に冷却され、結晶性材料の結晶化が進み、結晶性材料と結着樹脂とが相分離する場合が多い。この際、結晶化速度の違いによって、結晶性材料の収縮力に差が生まれ、そのひずみの差から、画像

10

20

30

40

50

上に微小なグロスマラが発生する場合があった。

特に、近年は、高画質化が進み、従来問題にならなかったグロスマラも、問題となる場合があった。

よって、定着後のグロスマラを改良するには、定着ニップ通過後において、トナー中ににおける結晶性材料の結晶化速度を高める必要があることがわかった。

【0011】

また高温高湿環境下で放置した画像においてカールが発生し易い原因についても詳細に検討した。その結果、放置した画像のカールは、表面と裏面で紙上に生じる収縮力に差があることが原因で発生していることがわかった。

そしてこの紙上の収縮力の差は、表面と裏面における熱履歴の差や、画像印字比率の差によって、定着直後のトナーにおいて、表面と裏面の結晶性材料の結晶化度に差があり、放置過程で結晶化する度合いが異なることで生じていることもわかった。10

そのため、放置後の画像カールを更に良化させるには、定着直後のトナー中における結晶性材料を、均一に結晶化させることが重要であることをつかんだ。

なお高温高湿環境下で放置後の画像カールに関しては、表面を高印字比率画像とし、裏面を低印字比率画像とし、坪量の低い薄紙を使用して両面印刷を行って画像を得た場合、最も顕著に裏面を凸形状としたカールが発生しやすい。

【0012】

この理由は必ずしも明確ではないが、以下の理由によるものと推定している。

まず熱履歴を多くうける表面の方が紙上の収縮力が高くなりやすい。これは熱履歴を多くうけることで、定着直後の結晶性材料の結晶化度が低下し易く、その分放置過程で多くの結晶性材料が結晶化するためである。20

次に画像の印字比率が高いほど、紙上の収縮力が高くなりやすい。これは紙上に存在する定着トナーの絶対量が多くなるため、定着直後に結晶化していない結晶性材料が多くなり、放置過程で多くの結晶性材料が結晶化するためである。

以上のことから、低温定着性と微小なグロスマラ低減、画像の保存安定性を更に高めるためには、トナー中における結晶性材料の結晶化速度を高め、定着ニップを通過して急冷されるまでの間に、速やかに結晶化度を高める必要があるとの考えに至った。

【0013】

本発明者らは、結晶性材料の定着時の可塑性を十分に発揮させながら、定着後のトナーの結晶化速度を高めるためには、特定の表面形状を有する磁性粒子を含有させることが重要であることを見出した。30

本形態のトナーは、接着樹脂、結晶性材料A及び磁性粒子を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該磁性粒子は、以下の(i)～(i i i)の全ての規定を満たすことを特徴とするトナーである。

(i) 八面体形状を有し、八面体における平面部に凸部を有する

(i i) マグネタイト粒子を含むコアと、該コアの表面に設けられた被覆層とを有する

(i i i) 該被覆層が、鉄を含む酸化物に加え、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有する40

【0014】

このような構成のトナーとすることで、低温定着性に優れ、グロスマラが少なく、画像の保存安定性にも優れたトナーとなる理由は明らかでないが、本発明者らは以下のように考えている。

本発明の磁性粒子は八面体形状の結晶構造を有し、八面体における平面部に凸部を有する。そのため磁性粒子の表面には結晶性材料を担持し易い凸部を複数有するものとなる。

これにより定着ニップ内でトナーが溶融される際に結晶性材料が該凸部の近傍に集まって溶融しやすくなるため、定着時に結晶性材料が微分散した状態で接着樹脂を可塑化できる。

【0015】

10

20

30

40

50

結果として高速プリンターのようにニップ内通過時間が短い定着器においても、結着樹脂を均一に可塑化でき、低温定着性を良化できるものと推定している。

一方で該凸部の近傍に結晶性材料が集まり易くなることで、定着ニップ通過後において、該凸部が結晶性材料の結晶核剤として作用するものと推定している。

該凸部によって結晶性材料の結晶核の生成速度と生成頻度が飛躍的に高まり、定着ニップを通過して定着画像が急冷される際に、定着トナー中における結晶化が速やかに且つ均一に進行することで、画像のグロスマラの低減と、保存安定性の良化につながるものと推測している。

本発明において、結晶性材料Aは特に制限されず、後述の結晶性ポリエステル樹脂や、ワックスを用いることができる。

10

【0016】

<好適な形態1>

本発明のトナーにおいて、結晶性材料Aは、結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

本発明の磁性粒子は被覆層が結晶性ポリエステル樹脂との親和性が高い酸化物を含有し、かつ八面体の平面部に凸部を有する。そのため磁性粒子の表面には結晶性ポリエステル樹脂をより担持し易くなる。

これにより定着ニップ内でのトナー溶融と結晶化がより迅速に行え、本発明の効果がより得られやすくなる。

なお、該被覆層は、最外層であることが好ましい。被覆層が最外層であることで、結晶性ポリエステル樹脂を効果的に担持する事ができる。

20

【0017】

また、該結晶性材料Aが脂肪族ジオールに由来するユニットと脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとを有する結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

本形態における結晶性ポリエステル樹脂は、全アルコールモノマーに由来するユニットのうち、脂肪族ジオールに由来するユニットの割合が50モル%以上100モル%以下であることが好ましく、80モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、90モル%以上100モル%以下であることがより好ましい。

また全酸モノマーに由来するユニットのうち、脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットの割合が、50モル%以上100モル%以下であることが好ましく、80モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、90モル%以上100モル%以下であることがより好ましい。

30

【0018】

脂肪族ジオールとしては、例えば炭素数4以上18以下の脂肪族ジオールが挙げられ、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば炭素数4以上18以下の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

例えば、脂肪族ジオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

40

脂肪族ジカルボン酸化合物としては、フマル酸、1,8-オクタン二酸、1,9-ノナン二酸、1,10-デカン二酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸等が挙げられる。

【0019】

より結晶性ポリエステル樹脂の結晶化速度が良好となり、得られる画像の保存安定性が良好となる点で、該脂肪族ジオールは炭素数6以上12以下の脂肪族ジオールであることが好ましく、該脂肪族ジカルボン酸は炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂は、該脂肪族ジオールに由来するユニットのうち、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオールに由来するユニットの割合が85モル%以上100モル%以

50

下（より好ましくは90モル%以上100モル%以下）であり、該脂肪族カルボン酸成分に由来するユニットのうち、炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットの割合が85モル%以上100モル%以下（より好ましくは90モル%以上100モル%以下）であることが好ましい。

上記の構成の結晶性ポリエステル樹脂であることで、さらに定着ニップ通過後の定着トナー中における結晶性ポリエステル樹脂の結晶化速度を高めることができる。そのため放置前後の定着性変化を少なくできるため好ましい。

【0020】

さらに該結晶性ポリエステル樹脂は、分子鎖の末端に、炭素数12以上30以下の脂肪族モノアルコール又は炭素数12以上30以下の脂肪族モノカルボン酸に由来するユニットが結合していることが好ましい。これにより、さらに低温定着性と画像の保存安定性を良化できる。具体的には、定着直後の擦り濃度低下率が良好となり、放置後の擦り濃度低下率が良好となり、放置後の画像カールも良好となるため好ましい。

これは該炭素数12以上30以下の脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸に由来するユニットは、結晶性の高いユニットであるため、該ユニットが結晶性ポリエステル樹脂の分子内結晶核剤として作用して均一に結晶化速度を高められることによる。また該ユニットは磁性粒子の被覆層と親和性が高く、結晶性ポリエステル樹脂の分散性も良化できるため、定着時の可塑性も高められるものと推定される。

【0021】

結晶性ポリエステル樹脂における、該炭素数12以上30以下の脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸の添加量は、結晶性ポリエステル樹脂を構成するアルコールモノマーと酸モノマーの総量を100モルとした場合、0.1モル以上10.0モル以下であることが好ましい。

上記の範囲であることで、結晶性ポリエステル樹脂に脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸を均一に結合させることができ、未反応物も少なくなる。低温定着性と画像の保存安定性がより良好となる点で、0.2モル以上5.0モル以下がより好ましい。

【0022】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、低温定着性と画像の保存安定性の両立の観点で、60.0以上100.0以下が好ましく、65以上90以下がより好ましい。

同様の観点から、結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、10,000以上100,000以下であることが好ましく、20,000以上40,000以下であることがより好ましい。また、結晶性ポリエステル樹脂の融解熱量は、60.0J/g以上150.0J/g以下が好ましく、75.0J/g以上130.0J/g以下がより好ましい。

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は1mgKOH/g以上、30mgKOH/g以下であることが、トナーの帯電性と耐久性の観点から好ましい。

そして、トナー中の結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0023】

<好適な形態2>

更に、定着領域の拡大と画像の保存安定性との両立をより良好に達成できる構成について検討した。

定着領域拡大のためには、融点の異なる複数の結晶性材料を使用することが知られているが、結晶性材料を改良するのみでは、定着領域拡大と画像の保存安定性の両立をより高いレベルで達成することは難しかった。これは該複数の結晶性材料が相溶化することが原因と考えられる。

そこで、相溶化した結晶性材料が、なぜ画像の保存安定性の更なる改善が困難であるのか、詳細に検討した。

【0024】

その結果、高温高湿環境下で放置している間に、定着トナー中の相溶化した結晶性材料の結晶化が進み、結着樹脂との相分離や、結晶性材料の高密度化に伴う収縮力によってひ

10

20

30

40

50

ずみが生じ、定着トナーと紙との間の接着性を低下させやすいことがわかった。

特に、相溶化した結晶性材料を有するトナーは、元々の結晶性材料が結晶化する成分と、相溶化したものが結晶化する成分に二分化され、結晶状態が不均一となりやすく、結晶化速度にもむらが生じやすい。

つまり定着直後の画像において、定着トナー中の相溶化した結晶性成分が、放置後の擦り濃度低下率の改善を妨げていることがわかった。

よって、放置後の擦り濃度低下率を更に改良するには、定着ニップ通過後において、結晶化度が低い成分の結晶化速度を高める必要があることがわかった。

【0025】

また高温高湿環境下で放置した画像においてカールが発生し易い原因についても詳細に検討した。放置した画像のカールは、表面と裏面で紙上に生じる収縮力に差があることが原因で発生していることは前述の通りである。 10

放置後の画像カールを更に良化させるには、定着直後のトナー中における複数の結晶性成分を、均一に結晶化させることが重要である。

【0026】

さらに、坪量の高い厚紙を用い、出力した場合の画像白地部に発生する黒い粒上の汚れ（厚紙オフセット）の原因についても詳細に検討した。

坪量の高い厚紙は、定着器から受ける定着圧が高く、定着時に定着ローラとトナーとが、より強く密着しやすくなる。その際、結晶化度の低い成分は、トナー中で部分的に低粘度化し、離形性が損なわれ、小さな黒いボチとなって発生することがわかった。 20

以上のことから、低温定着性と画像の保存安定性を更に高めるためには、トナー中における結晶性材料の結晶化速度を高め、定着ニップを通過して急冷されるまでの間に、速やかに結晶化度を高める必要があるとの考えに至った。

【0027】

結晶性材料の定着時の可塑性を十分に發揮させながら、定着後のトナーの結晶化速度を高めるためには、特定の表面形状を有する磁性粒子を含有させることが好ましい。

本形態では前記トナー粒子が結晶性材料Aに加え、結晶性材料Bを含有し

該結晶性材料Aの融点をM a（ ）、該結晶性材料Bの融点をM b（ ）としたときに、下記式（1）を満足することが好ましい。

$$5 \leq M b - M a \leq 50 \quad (1)$$

【0028】

該融点の差（M b - M a）が上記範囲であることで、迅速な結晶化ができるためより好ましい形態である。該M b - M a（ ）は、10以上40以下であることがより好ましい。

【0029】

磁性粒子は被覆層が多面体形状の平面部に凸部を有する。そのため磁性粒子の表面には結晶性材料を担持し易い凸部を多数有するものとなる。

そして、上記の通り、該凸部の近傍に結晶性材料が集まり易くなることで、定着ニップ通過後において、該凸部が結晶性材料の結晶核剤として作用するものと推定している。

【0030】

融点の異なる結晶性材料が結晶化する際に、まず高融点成分が凸部の近傍で結晶化し、その後、低融点成分が結晶化する。そのため、融点の異なる結晶性材料が、お互いに相溶化することなく、迅速に結晶化できるものと考えられる。

さらに、高融点の結晶性材料も、低融点の結晶性材料に対し、結晶核剤として作用し、結晶性材料全体の結晶化速度を上げているものと考えられる。

その結果、該凸部によって結晶性材料の結晶核の生成速度と生成頻度が飛躍的に高まり、定着ニップを通過して定着画像が急冷される際に、定着トナー中における結晶化が速やかに進行することで、画像の保存安定性を良化できるものと推測している。

本形態において、結晶性材料A及び結晶性材料Bは、結晶性ポリエステル樹脂やワックス等、結晶性を有する材料であれば、何ら制限なく使用することができる。 50

【0031】

結晶性ポリエステル樹脂は、脂肪族ジオールに由来するユニットと脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとを有する結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂としては上述のものを用いることができる。

脂肪族ジオールに由来するユニットと脂肪族ジカルボン酸に由来するユニットとを有することとで、上述の被覆層との親和性が高くなり、磁性粒子の表面近傍に結晶性ポリエステル樹脂が集まり易くなる。

これにより、定着時に磁性粒子の表面近傍において結晶性ポリエステル樹脂の可塑性が高まることで低温定着性に優れたものとなる。

また上述した磁性粒子の凸部と結晶性ポリエステル樹脂との接触確率が上がり、定着ニップ通過後における結晶性ポリエステル樹脂の結晶化速度が高まり、画像の保存安定性にも優れたものとなる。

トナー中における結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.5質量部以上10質量部以下であることで、低温定着性と画像の保存安定性のバランスが良好となるため好ましい。

【0032】

ワックスとしては、例えはポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスなどの炭化水素系ワックス、エステルワックス等が挙げられる。

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものなどがある。

ワックスの具体的な例としては、以下のものが挙げられる。

ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精鐵株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋アドレ株式会社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）。

【0033】

該ワックスを添加するタイミングは、トナー製造中において添加してもよいが結着樹脂の製造時であってもよく、既存の方法から適宜選ばれる。又、これらのワックスは単独で使用しても、併用してもよい。

ワックスの融点は、低温定着性と画像の保存安定性の両立の観点で、60.0以上125.0以下が好ましく、65以上120以下がより好ましい。

結晶化速度を制御するという観点から、ワックスの融解熱量は、100J/g以上300J/g以下が好ましく、150J/g以上250J/g以下がより好ましい。

また、ワックスの酸価は1mgKOH/g以上、30mgKOH/g以下であることが、トナーの帯電性と耐久性の観点から好ましい。

トナー中におけるワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.5質量部以上6.0質量部以下であることで、低温定着性と画像の保存安定性のバランスが良好となるため好ましい。

【0034】

さらに、結晶性材料Aが結晶性ポリエステル樹脂で、結晶性材料Bが炭化水素系ワックスであることがより好ましい。

一般的に、炭化水素系ワックスは分子量が低く、結晶化度が高い。そのため、トナーが冷却される際、炭化水素系ワックスが最初に結晶化する。その後、結晶性ポリエステル樹脂が結晶化してくる。その際、すでに結晶化しているワックスが結晶核剤となり、結晶性

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂の結晶化を促す。その結果、結晶化速度が向上し、また、結晶性材料が均一に分散するため、本発明の効果を得る上でより好ましい。

【0035】

<好適な形態3>

さらに、定着領域の拡大と画像の保存安定性との両立をより良好に達成できる構成について検討した。

定着領域拡大のためには、吸熱ピークの半値幅が広い結晶性材料を使用することが知られているが、結晶性材料を改良するのみでは、定着領域拡大と画像の保存安定性の両立をより高いレベルで達成することは難しかった。そこで、半値幅の広い結晶性材料を用いた場合に、なぜ画像の保存安定性の更なる改善が困難であるのか、詳細に検討した。

10

【0036】

その結果、高温高湿環境下で放置している間に、定着トナー中の結晶性材料の結晶化が進み、結着樹脂との相分離や、結晶性材料の高密度化に伴う収縮力によってひずみが生じ、定着トナーと紙との間の接着性を低下させやすいことがわかった。特に、半値幅の広いトナーは、結晶性材料の結晶状態が不均一であるため、結晶化速度にむらが生じやすい。

つまり定着直後の画像において定着トナー中の結晶性材料の結晶化度が低い成分が、放置後の擦り濃度低下率の改善を妨げていることがわかった。

よって、放置後の擦り濃度低下率を更に改良するには、定着ニップ通過後において、結晶性材料の結晶化度が低い成分の結晶化速度を高める必要があることがわかった。

【0037】

また高温高湿環境下で放置した画像においてカールが発生し易い原因についても詳細に検討した。

20

その結果、放置した画像のカールは、表面と裏面で紙上に生じる収縮力に差があることが原因で発生していることは前述の通りである。

そしてこの紙上の収縮力の差は、表面と裏面における熱履歴の差や、画像印字比率の差によって、表面と裏面の定着直後のトナーにおいて、結晶性材料の結晶化度に差があり、放置過程で結晶化する度合いが異なることで生じていることもわかった。

【0038】

そのため、放置後の画像カールを更に良化させるには、定着直後のトナー中における結晶性材料を、均一に結晶化させることが重要である。

30

【0039】

さらに、坪量の高い厚紙を用い、出力した場合の画像白地部に発生する黒い粒上の汚れ(厚紙オフセット)の原因についても詳細に検討した。

坪量の高い厚紙は、定着器から受ける定着圧が高く、定着時に定着ローラとトナーとが、より強く密着しやすくなる。その際、結晶性材料の結晶化度の低い成分は、トナー中で部分的に低粘度化し、離形性が損なわれ、小さな黒いポチとなって発生することがわかった。

【0040】

以上のことから、低温定着性と画像の保存安定性を更に高めるためには、トナー中における結晶性材料全体の結晶化速度を高め、定着ニップを通過して急冷されるまでの間に、速やかに結晶化度を高める必要があるとの考えに至った。

40

結晶性材料の定着時の可塑性を十分に発揮させながら、定着後のトナーの結晶化速度を高めるためには、特定の表面形状を有する磁性粒子を含有させることが好ましい。

【0041】

本形態では、結晶性材料Aは、示差走査熱量分析装置を用いて、200まで昇温速度10 / minで加熱し、-10まで降温速度10 / minで冷却し、更に200まで昇温速度10 / minで加熱することによって測定される第二昇温過程において、吸熱ピークを有し、

該吸熱ピークのピークトップの温度Pが60以上120以下であり、

該吸熱ピークの半値幅W1が10以上50以下であることが好ましい。

50

【0042】

磁性粒子は被覆層が多面体形状の平面部に凸部を有する。そのため磁性粒子の表面には結晶性材料Aを担持し易い凸部を多数有するものとなる。これにより定着ニップ内でトナーが溶融される際に結晶性材料Aが該凸部の近傍に集まって溶融しやすくなるため、定着時に結晶性材料Aが微分散した状態で結着樹脂を可塑化できる。

結果として高速プリンターのごとくニップ内通過時間が短い定着器においても結着樹脂を均一に可塑化でき、低温定着性を良化できるものと推定している。一方で該凸部の近傍に結晶性材料Aが集まり易くなることで、定着ニップ通過後において、該凸部が結晶性材料Aの結晶核剤として作用するものと推定している。

【0043】

10

さらに、半値幅の広い結晶性材料Aが結晶化する際に、まず高融点成分が結晶化し、その後、低融点成分が結晶化する。そのため、高融点成分も、低融点成分に対し、結晶核剤として作用し、結晶性材料A全体の結晶化速度を上げているものと考えられる。

該凸部によって結晶性材料Aの結晶核の生成速度と生成頻度が飛躍的に高まり、定着ニップを通過して定着画像が急冷される際に、定着トナー中における結晶化が速やかに進行することで、画像の保存安定性を良化できるものと推測している。

本形態における結晶性材料Aの吸熱ピークのピークトップの温度Pは、低温定着性と画像の保存安定性の両立の観点で、80以上110以下がより好ましい。また、結晶化速度を高めるという観点から、吸熱ピークの半値幅W1が12以上30以下であることがより好ましい。

20

該ピークトップの温度Pは、結晶性材料Aの分子量、ポリマー組成等により制御できる。また、該半値幅W1は、結晶性材料Aの分子量分布、製造方法等により制御できる。

【0044】

本形態における結晶性材料Aは、前述した結晶性ポリエステルやワックスを用いることができる。

該結晶性材料Aを添加するタイミングは、トナー製造中に添加してもよいが結着樹脂の製造時であってもよく、既存の方法から適宜選ばれる。又、これらの結晶性材料Aは単独で使用しても、併用してもよい。本形態では、結晶化速度を制御するという観点から、結晶性材料Aの融解熱量は、100J/g以上300J/g以下が好ましく、150J/g以上250J/g以下がより好ましい。

30

また、結晶性材料Aの酸価は1mgKOH/g以上、30mgKOH/g以下であることが、トナーの帯電性と耐久性の観点から好ましい。

トナー中の結晶性材料Aの含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.5質量部以上6.0質量部以下であることで、低温定着性と画像の保存安定性のバランスが良好となるため好ましい。

【0045】

<磁性粒子>

本発明において用いられる磁性粒子は、

(i) マグнетタイト粒子を含むコアと、該コア表面に設けられた被覆層とを有することが必要である。

40

マグネットタイト粒子としては、マグネットタイトの他に、本発明の効果を損なわない程度に他の金属などを含んでいてもよい。例えば、ヘマタイト、フェライトのような酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ビスマス、カルシウム、マンガン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。

コアがマグネットタイト粒子であると、磁性粒子の磁気特性や着色力が十分となる。

【0046】

該被覆層は、コアの表面の全域を満遍なく被覆していても、又はコアの表面が一部露出した状態で被覆していてもよい。いずれの被覆様式であっても、被覆層はコアの表面を薄く被覆していることが好ましい。

50

被覆磁性粒子をTEM観察したとき被覆層の厚みは、1nm以上50nm以下であることが好ましく、2nm以上20nm以下であることが更に好ましい。

被覆層の厚みは、被覆磁性粒子をTEM観察し、15箇所以上の位置で該被覆層の厚みを測定し、測定値を相加平均することで求める。被覆層の厚みには、前記の凸部の大きさは含まれない。

【0047】

また磁性粒子の該被覆層は、鉄を含む酸化物に加え、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有することが必要である。

本発明者らの検討によれば、磁性粒子の該被覆層が、鉄を含む酸化物と、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有し、かつ後述する多面体形状の平面部に凸部を有する形状を有することで、初めて低温定着性と、画像の保存安定性を良化できる。 10

【0048】

該被覆層が鉄を含む酸化物を含まない場合や、ケイ素を含む酸化物及びアルミニウムを含む酸化物を含まない場合、結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料との親和性が低下してしまったため、磁性粒子の表面に結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料が集まりにくくなる。

よって定着時における結晶性材料による可塑性が不十分となり、低温定着性が低下する。 20

また同様の理由により、磁性粒子の表面による結晶核剤効果も発現しにくくなるため、結晶化速度が低下し、画像の保存安定性が低下する。

【0049】

該被覆層に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄のそれぞれの割合は、ケイ素に関しては、被覆層に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の総質量に対して5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、7質量%以上20質量%以下であることが更に好ましい。

アルミニウムに関しては、被覆層に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の総質量に対して10質量%以上45質量%以下であることが好ましく、13質量%以上42質量%以下であることが更に好ましく、15質量%以上37質量%以下であることが一層好ましい。 30

鉄に関しては、被覆層に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の総質量に対して40質量%以上83質量%以下であることが好ましく、42質量%以上80質量%以下であることが更に好ましく、44質量%以上78質量%以下であることが一層好ましい。

【0050】

また、本発明の被覆マグнетイト粒子が、被覆層の表面に複数の凸部を有するためには、該被覆層における鉄に対するケイ素のモル比が0.2以上1.0以下、特に0.3以上0.9以下であることが好ましく、鉄に対するアルミニウムのモル比が0.5以上2.0以下、特に0.5以上1.8以下であることが好ましい。

これらの元素の割合等は、50gの5質量%希硫酸5Lに、本発明の被覆マグネット粒子25gを懸濁させて測定液を得た後、測定液の一部を一定時間毎(5, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 105, 120分)に25mLずつサンプリングし、これをメンブランフィルタで濾過し得られたろ液に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の濃度をICPにて定量することによって測定することができる。この測定において、ケイ素及びアルミニウムの検出量が一定となった時点までに溶出した鉄の総量を、被覆層中の鉄の量とみなす。 40

【0051】

被覆マグネット粒子に占める被覆層中のケイ素、アルミニウム及び鉄の総質量の割合は、1.0質量%以上5.5質量%以下であることが好ましく、1.8質量%以上4.1質量%以下であることが更に好ましい。この範囲で被覆層を形成することで、被覆マグネ 50

タイト粒子の抵抗を十分に高くすることができる。また、樹脂中への分散性を十分に高くすることができる。

被覆マグнетイト粒子に占める被覆層中のケイ素、アルミニウム及び鉄の総質量の割合は、50の5質量%希硫酸5Lに、本発明の被覆マグネットイト粒子25gを懸濁させて測定液を得た後、測定液の一部を一定時間毎(5, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 105, 120分)に25mLずつサンプリングし、これをメンプランフィルタで濾過し得られたろ液に含まれるSi、Al及びFeの濃度をICPにて定量することで測定することができる。この測定において、ケイ素及びアルミニウムの検出量が一定となった時点までのケイ素、アルミニウム及び鉄それぞれの総量(g)を25gで除し、100を乗じることで、各元素の割合を算出する。

10

【0052】

本発明の磁性粒子は、八面体形状であって、八面体における平面部に凸部を有することが必要である。磁性粒子が八面体であると磁性粒子が平面部を多く有するものとなるため、結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料の結晶成長が促進されやすい。

【0053】

なお該凸部は、鉄含有酸化物の微粒子1個又は2個以上から構成されていることが好ましい。図1に示すとおり、被覆磁性粒子をTEM観察した場合、凸部は数nm程度の大きさで観察される。

具体的には、好ましくは1nm以上40nm以下、より好ましくは7nm以上20nm以下の大きさである。凸部の大きさとは、被覆磁性粒子をTEM観察したときに、被覆層の基面から突出している高さのことである。凸部は、被覆層の表面に隙間なく存在してもよく、あるいは、被覆層の基面(すなわち、凸部が立ち上がる基準面)がTEMで観察される程度に疎らに存在してもよい。

20

凸部の大きさは、被覆磁性粒子をTEM観察し、15個以上の凸部を対象として、図3に示すとおり、被覆層の基面から凸部の頂点までの高さhを測定し、測定値を相加平均することを求める。

なお、該凸部は、多面体の平面部に隙間なく存在してもよく、疎らに存在してもよい。該凸部の個数は特に制限されるものではないが、磁性粒子1粒子に対して1個以上有すればよい。

【0054】

30

また、本発明の磁性粒子が多面体の平面部に凸部を有するためには、該被覆層における鉄に対するケイ素のモル比が、0.2以上1.0以下であることが好ましく、0.3以上0.9以下であることがより好ましい。また、鉄に対するアルミニウムのモル比が、0.5以上2.0以下であることが好ましく、0.5以上1.8以下であることがより好ましい。

凸部の高さは該被覆層における上記の鉄に対するケイ素のモル比、鉄に対するアルミニウムのモル比や、コア粒子の個数平均粒子径を変えることによって調整することができる。

これらの元素の割合等は、50の5質量%希硫酸に、本発明の被覆マグネットイト粒子を懸濁させて測定液を得た後、測定液の一部を一定時間毎にサンプリングし、これをメンプランフィルタで濾過し得られたろ液に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の濃度をICPにて定量することによって測定することができる。この測定において、ケイ素及びアルミニウムが検出されなくなるまでに溶解した鉄の量を、被覆層中の鉄の量とみなす。

40

【0055】

磁性粒子の表面が特定の被覆層を含有するだけでなく、八面体形状を有することで初めて、結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料に対する優れた結晶核剤効果が発現する。これにより、定着ニップ通過後における結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料の結晶化速度を飛躍的に高めることができ、画像の保存安定性に優れたトナーとなるため好ましい。

八面体形状を有することで、結晶性樹脂やワックスなどの結晶性材料に対する結晶核剤効果が発現する理由は定かではないが、恐らく該凸部に結晶性材料が集まって結晶核を形

50

成し、八面体形状の平面部に沿って結晶成長が促進されるものと本発明者らは推定している。

磁性粒子の形状が八面体でない場合には、結晶性材料に対する結晶核剤効果が低いため、画像の保存安定性が不十分となる。また八面体における平面部に凸部を有さない場合にも、結晶核剤効果が低いために、画像の保存安定性が不十分となる。

磁性粒子を八面体形状にする方法としては、例えばコア粒子の製造において酸化反応時のpHを9以上にすることが挙げられる。

【0056】

磁性粒子は、より低温定着性が良好となる観点で、一次粒子の個数平均粒子径が50nm以上200nm以下であることが好ましく、50nm以上150nm以下であることがより好ましい。磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径は後述のように、SEM観察で100個の粒子を測定し、その平均値とする。磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径は、磁性粒子の合成条件等により制御できる。

磁性粒子は、全細孔容積が0.060cm³/g以上0.150cm³/g以下であると、画像の保存安定性、特に放置後の画像のカールがより良好となるため好ましい。より好ましくは0.060cm³/g以上0.100cm³/g以下である。

全細孔容積は、磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径だけでなく、磁性粒子の表面が有する凸部の数や高さによって決まるものである。全細孔容積は、磁性粒子の合成条件等により制御できる。

【0057】

磁性粒子の全細孔容積が上記範囲にあることで、トナー中における磁性粒子の分散性がより良好となり、かつ磁性粒子の表面において結晶性樹脂やワックスを担持し易いため、それらに対する結晶核剤作用が均一に発現するため好ましい。

トナー中に含有させる磁性粒子の量としては、結着樹脂100質量部に対し、好ましくは30質量部以上100質量部以下、より好ましくは40質量部以上80質量部以下である。当該範囲であると低温定着性と着色力のバランスが良好となる。

【0058】

<結着樹脂>

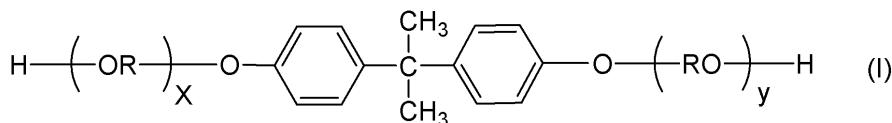
次に本発明のトナー粒子に用いられる結着樹脂について以下に説明する。

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられるが、結晶性材料による定着時可塑性を考慮するとポリエステル樹脂であることが好ましい。

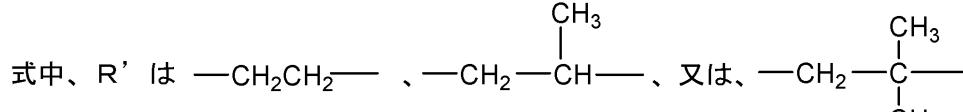
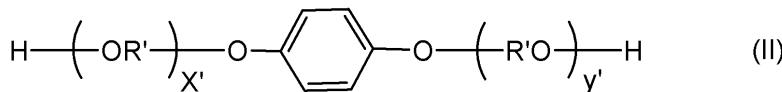
ポリエステル樹脂成分を合成する際に用いることができるアルコール成分及び酸成分は以下の通りである。

アルコール成分としては、以下のものが挙げられる。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、水素化ビスフェールA、芳香族ジオールとしては、下記式(I)で表わされるビスフェノール及びその誘導体、下記式(II)で示されるジオール類、が挙げられる。

【0059】



[式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyは、それぞれ0以上の整数であり、かつx+yの平均値は0以上10以下である。]



【0060】

酸成分としては、以下のものが挙げられる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸のようなベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸のようなアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6以上18以下のアルキル基若しくはアルケニル基で置換されたこはく酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸又はその無水物。

3価以上の多価アルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンが挙げられる。

【0061】

3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物が挙げられる。

【0062】

上記ポリエステル樹脂は通常一般に知られている縮重合によって得られる。

一方、ビニル系樹脂を生成する為のビニル系モノマーとしては、次の様なものが挙げられる。

スチレン、o-メチルスチレンのようなスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレンのようなスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンのような不飽和ポリエン類；塩化ビニルのようなビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのような2-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテルのようなビニルエーテル類；ビニルメチルケトンのようなビニルケトン類；N-ビニルピロールのようなN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリルのようなアクリル酸又はメタクリル酸誘導体。

【0063】

さらに、以下のものが挙げられる。マレイン酸、アルケニルコハク酸のような不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物のような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、アルケニルコハク酸メチルハーフエステルのような不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸のような^{1,2}不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物のような^{1,2}不飽和酸無水物、該^{1,2}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ようなカルボキシ基を有するモノマー。

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレートのようなアクリル酸又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)スチレンのようなヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。10

【0064】

本発明のトナーにおいて、ビニル系樹脂は、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有してもよい。架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01質量部以上10.00質量部以下、さらに好ましくは0.03質量部以上5.00質量部以下用いることができる。20

【0065】

本発明の結着樹脂は、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂が結合したハイブリッド樹脂であってもよい。

本発明の結着樹脂が、ハイブリッド樹脂である場合、ビニル系樹脂及び/又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系樹脂と反応し得るものとしては、例えば、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。ビニル系樹脂成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシ基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸又はメタクリル酸エステル類が挙げられる。30

ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方又は両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0066】

結着樹脂のガラス転移温度(T_g)は、原材料の保管性の観点から50以上75以下であることが好ましい。

また同様の観点から、軟化点は80以上150以下であることが好ましい。

また結着樹脂の重量平均分子量は、トナーの耐久性と、定着性の観点から、8,000以上120,000以下、好ましくは40,000以上300,000以下であることが好ましい。40

さらに、結着樹脂のゲルパーキエーションクロマトグラフィーにより測定されたテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布のチャートにおいて、分子量2000以下の面積割合が、チャート全体の面積に対して5.0面積%以下であることが好ましい。

【0067】

結着樹脂として用いる樹脂の酸価は、2mg KOH/g以上40mg KOH/g以下であることが、トナーの耐久性や帶電立ち上がり性の観点から好ましい。

結着樹脂として用いる樹脂は、1種類であってもよいが、複数種併用してもよい。

また、本発明のトナーは、上記画像保存性を達成させるために、ゲルパーキエーションクロマトグラフィーにより測定された該トナーのテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布のチャートにおいて、分子量2000以下の面積割合が、チャート全体の面積に対して550

. 0 面積%以下であることが好ましい。より好ましくは 4 . 5 面積%以下である。

上記範囲であることで、結晶化速度を高める観点で好ましい。該面積割合は、結着樹脂のモノマー組成、製造方法等により制御できる。

【 0 0 6 8 】

<離型剤 >

特定の形態に限定されず前記ワックスを離型剤として用いてもよい。

該離型剤を添加するタイミングは、トナー製造中に添加してもよいが結着樹脂の製造時であってもよく、既存の方法から適宜選ばれる。又、これらの離型剤は単独で使用しても、併用してもよい。

該離型剤は、結着樹脂の総量 100 . 0 質量部に対して、0 . 5 質量部以上 20 . 0 質量部以下で添加することが好ましい。

該離型剤の融点ピーク温度は、トナーの耐久性と低温定着性の観点から、60 以上 120 以下であることが好ましく、70 以上 110 以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

< その他の成分 >

本発明のトナーは磁性トナーであるが、他の着色剤を含有してもよい。他の着色剤として、黒色着色剤としてカーボンブラックや、イエロー / マゼンタ / シアン着色剤を用い黒色に調色されたものを含有してもよい。

【 0 0 7 0 】

また、トナーには、その摩擦帶電性を安定化するために電荷制御剤を用いることができる。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。

トナーを負帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属錯体（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。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、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が挙げられる。この中でも特に、安定な帶電性能が得られる芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体又は金属塩が好ましく用いられる。

【 0 0 7 1 】

トナーを正帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；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、並びにこれらの類似体であるホスホニウム塩のような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、リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸、リンタンゲ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。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。

【 0 0 7 2 】

具体例としては、以下のものが挙げられる。S p i l o n B l a c k T R H、T - 77、T - 95、T N - 105（保土谷化学工業株式会社）；B O N T R O N（登録商標）S - 34、S - 44、E - 84、E - 88（オリエント化学工業株式会社）；T P - 302、T P - 415（保土谷化学工業株式会社）；B O N T R O N（登録商標）N - 01、N - 04、N - 07、P - 51（オリエント化学工業株式会社）；コピーブルーパー（クラリアント社）。

【 0 0 7 3 】

< 製造方法 >

本発明に係るトナー粒子は粉碎法で製造されることが好ましい。以下にその製造方法を

10

20

30

40

50

例示する。

i) 結着樹脂、結晶性材料A、及び磁性材料、並びに結晶性材料Bやその他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミルのような混合機により混合する

ii) 得られた混合物を二軸混練押出機、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて溶融混練する

iii) 得られた溶融混練物を冷却固化した後、粉碎する

iv) 得られた微粉碎物に対して分級を行う

ことによってトナー粒子を得ることができる。

【0074】

またトナー粒子の形状及び表面性の制御のために、粉碎又は分級後に、表面処理工程を有することが好ましい。 10

混合機としては、以下のものが挙げられる。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（マツボー社製）。

混練機としては、以下のものが挙げられる。KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss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）。 20

【0075】

粉碎機としては、以下のものが挙げられる。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）；スパーローター（日清エンジニアリング社製）。

分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロクラッシャイア、スペディッククラシファイア（セイシン企業社製）；ターボクラッシャイア（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（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）。 30

【0076】

表面改質装置としては、例えばファカルティー（ホソカワミクロン社製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、ハイブリダイザー（奈良機械社製）、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）、メカノミル（岡田精工社製）が挙げられる。

粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイオ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）；ミクロシフター（楳野産業社製）；円形振動篩い。 40

【0077】

<外添剤>

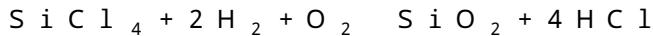
本発明のトナーはトナーの流動性や帯電性を向上させるために小粒径（一次粒径の個数平均粒径が5～30nm程度）の流動性向上剤を添加することが好ましい。

流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉体、ポリテトラフルオロエチレン微粉体のようなフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカのような微粉体シリカ、微粉体酸化チタン、微粉体アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリン 50

グ剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ；酸化亜鉛、酸化スズのような酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムのような複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムのような炭酸塩化合物が挙げられる。

【0078】

好み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ある。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素焰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ようなものである。



10

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の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、シリカとしてはそれらも包含する。

【0079】

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、以下のものを例示できる。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 GMBH社)V15、N20E、T30、T40、D-C Fine Silica(ダウコーニングCo.社)、Fransol(Fransi1社)。

20

さらには、本発明に用いられる流動性向上剤としては、前記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がより好みしい。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30m²/g以上300m²/g以下であることが好みしい。

【0080】

次に、本発明に係る各物性の測定方法について記載する。

<磁性粒子の被覆層の元素の分析方法>

磁性粒子の被覆層の元素の割合は、50の5質量%希硫酸に、本発明の磁性粒子を懸濁させて測定液を得た後、測定液の一部を一定時間毎にサンプリングする。これをメンブランフィルタで濾過し得られたろ液に含まれるケイ素、アルミニウム及び鉄の濃度をICPにて定量することによって測定し求める。この測定において、ケイ素及びアルミニウムが検出されなくなるまでに溶解した鉄の量を、被覆層中の鉄の量とみなす。

30

【0081】

<磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径の測定及び磁性粒子の形状の確認方法>

本発明においては、磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径の測定は、走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-6830F)により磁性粒子を3万倍で観察し、任意の磁性粒子100個の粒子径(最大径)を測定して、100個の粒子径の測定結果の平均値を本発明における磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径とした。

また、磁性粒子の形状が八面体形状であるか否かは、該100個の磁性粒子の形状から判断した。

40

一方、磁性粒子の単体を得ることができない場合には、後述する、トナーからの磁性粒子の単離方法に準じて磁性粒子を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0082】

<磁性粒子の凸部高さの測定方法>

磁性粒子を透過型電子顕微鏡(日本電子製JEM-2100)で観察し、八面体の平面部の基面を基準として突出している高さを測定した。凸部の大きさとは、被覆磁性粒子をTEM観察したときに、被覆層の基面から突出している高さのことである。そして、ランダムに選択した磁性体中、15個以上の凸部について、図3に示すとおり、被覆層の基面

50

から凸部の頂点までの高さ h を測定し、測定値を相加平均する。

一方、磁性粒子の単体を得ることができない場合には、後述する、トナーからの磁性粒子の単離方法に準じて磁性粒子を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0083】

<磁性粒子の凸部の有無の確認方法>

磁性粒子の表面における凸部の有無に関しては、透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-2100）で観察し、八面体の平面部の基面を基準として、突出している部分の高さが、1 nm 以上であるものを凸部とみなし、その有無を確認した。

一方、磁性粒子の単体を得ることができない場合には、後述する、トナーからの磁性粒子の単離方法に準じて磁性粒子を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0084】

<磁性粒子の全細孔容積の測定方法>

磁性粒子の細孔容積は、細孔分布測定装置 Tri star 3000（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させるガス吸着法により測定する。

細孔分布の測定前には、試料管にサンプル 1 ~ 2 g を入れ、100 °C で 24 時間真空引きを行う。真空引き終了後サンプル重量を精秤し、サンプルを得る。得られたサンプルを、上記細孔分布測定装置を用いて、BJH 脱着法により細孔径 1.7 nm 以上 300.0 nm 以下の範囲における全細孔容積を求める。細孔分布の評価には測定データ情報に最も近い全細孔容積を指標として用いるのが好ましい。

一方、磁性粒子の単体を得ることができない場合には、後述する、トナーからの磁性粒子の単離方法に準じて磁性粒子を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0085】

<トナー中からの磁性粒子に分離方法>

(1) 50 mL のバイアル瓶にトナーを 50 mg、THF を 20 mL 秤量し、十分振とうして、試料の合一体が無くなるまで THF へ溶解する。溶解温度は 25 °C を基本とし、試料の溶解性に応じて 25 ~ 50 °C の範囲で溶解させる。

(2) 次にバイアル瓶の外側からネオジム磁石（アズワン社製 型式 NE019、直径 × 厚み 22 mm × 10 mm、表面磁束密度 450 mT）をあて、磁性粒子をバイアル瓶の底面に担持させて、上澄みの THF 溶液と分離した。

(3) その後、バイアル瓶に THF を 20 mL 追加し、再度十分振とうして磁性粒子を洗浄した後、バイアル瓶の外側からネオジム磁石をあてて、磁性粒子をバイアル瓶の底面に担持させて、上澄みの THF 溶液と分離した。

(4) (3) の操作を少なくとも 100 回繰り返し行うことにより磁性粒子を十分に洗浄した。

(5) 洗浄後の磁性粒子を乾燥することにより、トナーから磁性粒子を分離した。

【0086】

<ガラス転移温度 Tg、吸熱ピークのピークトップの温度 P（融点）、半値幅 W1、融解熱量の測定>

ガラス転移温度 Tg、吸熱ピークのピークトップの温度 P、半値幅 W1、融解熱量は、示差走査熱量分析装置「Q2000」（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、試料約 2.0 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 -10 ~ 200 °C の間で、昇温速度 10 °C / min で測定を行う。

なお、測定においては、一度 200 °C まで昇温速度 10 °C / min で加熱し、続いて -

10

20

30

40

50

10まで降温速度10 / minで冷却し、その後に再度昇温を行う。

この2度目の昇温過程での温度30 ~ 100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、ガラス転移温度Tgとした。

また吸熱ピークのピークトップの温度P、半値幅W1、融解熱量は、2度目の昇温過程における示差熱曲線について、ベースラインに対して吸熱サイドに現れた吸熱ピークの最大の吸熱ピーク温度を温度Pとし、またその吸熱ピークの半値幅をW1とした。さらに、該吸熱ピークの面積から融解熱量を求めた。

一方、結晶性材料の単体を得ることができない場合には、後述する、トナー中からの結晶性材料の分離方法に準じて結晶性材料を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0087】

<GPCによる重量平均分子量、分子量2000以下の割合の測定>

測定には、以下の装置・条件を採用した。

装置：高速GPC「HLC8120 GPC」（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：THF

流速：1.0 mL/min

オーブン温度：40.0

試料注入量：0.10 mL

なお、試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては例えば、東ソー社製又は昭和電工社製の分子量が10² ~ 10⁷程度のものを用い、10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

また、試料は以下のようにして作製する。

試料をTHF中に入れて5時間放置した後、十分振とうして、試料の合一体が無くなるまでTHFへ溶解させた。溶解温度は25を基本とし、試料の溶解性に応じて25 ~ 50の範囲で溶解させた。その後更に25で12時間以上静置保管した。この時THF中への放置時間が24時間となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2 μm以上0.5 μm以下、例えばマイショリディスクH-25-2（東ソー社製）など使用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。又、試料濃度は、樹脂成分が0.5 mg/mL以上5.0 mg/mL以下となるように調整した。

なお、該トナーのテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布のチャートにあける分子量2000以下の面積割合は、上記分子量測定において得られる、該チャート全体の面積に対する、分子量2000以下の面積の割合として算出した。

【0088】

<軟化点の測定>

軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCF-T-500D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行なう。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンドラに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンドラ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

「流動特性評価装置 フローテスターCF-T-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。尚、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量S_{max}と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量S_{min}との差の1/2を求める（これをXとする。X = (S_{max} - S_{min}) / 2）。そして、流動曲線におい

10

20

30

40

50

てピストンの降下量が X と $S \text{ min}$ の和となるときの流動曲線の温度が、1 / 2 法における溶融温度である。

測定試料は、約 1.0 g の試料を、25 の環境下で、錠剤成型圧縮機（例えば、N T - 100 H、エヌピーエーシステム社製）を用いて約 10 MPa で、約 60 秒間圧縮成型し、直径約 8 mm の円柱状としたものを用いる。

C F T - 500 D の測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

昇温速度：4 / min

開始温度：40

到達温度：200

10

ピストン断面積：1.000 cm²

試験荷重（ピストン荷重）：10.0 kgf (0.9807 MPa)

予熱時間：420 秒

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

【0089】

<酸価の測定>

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。

酸価は J I S K 0070 - 1992 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

20

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン 1.0 g をエチルアルコール (95 v o l %) 90 mL に溶かし、イオン交換水を加えて 100 mL とし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム 7 g を 5 mL の水に溶かし、エチルアルコール (95 v o l %) を加えて 1 L とする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1 モル / L 塩酸 2.5 mL を三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記 0.1 モル / L 塩酸は、J I S K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

30

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した試料 2.0 g を 200 mL の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液 100 mL を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない（すなわちトルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

40

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

【0090】

<トナー粒子の重量平均粒径 (D4) の測定方法>

トナーの重量平均粒径 (D4) は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μ m のアバーチャー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

50

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なう。

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

なお、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

前記専用ソフトの「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2 μm から60 μm 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搅拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100mL平底ビーカーに前記電解水溶液約30mLを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(商品名;非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤及び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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(商品名;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。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

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

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、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)である。

【0091】

<結晶性ポリエステル樹脂の末端と、脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸との結合の有無の確認>

MALDI-TOFMS(Bruker Daltonics製 Reflex II)を用い、結晶性ポリエステル樹脂の末端と、脂肪族モノアルコール及び/又は脂肪族モノカルボン酸との結合の有無を確認した。

結晶性ポリエステル樹脂のサンプルを2mg精秤しクロロホルム2mLを加えて溶解させてサンプル溶液を作成した。サンプルとしてはトナーの原料である結晶性ポリエステル

10

20

30

40

50

樹脂を用いるが、サンプルが入手困難な場合には、樹脂サンプルを含有するトナーを代用することも可能である。

次に 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (D H B A) 20 m g 精秤し、クロロホルム 1 m L を添加して溶解させてマトリックス溶液を調製した。

そしてトリフルオロ酢酸 N a (N a T F A) 3 m g を精秤した後、アセトンを 1 m L 添加して溶解させてイオン化助剤溶液を調製した。

このようにして調整したサンプル溶液 25 μ L、マトリックス溶液 50 μ L、イオン化助剤溶液 5 μ L を混合して M A L D I 分析用のサンプルプレートに滴下させ、乾燥させることで測定サンプルとした。

得られたマススペクトルにおいて、オリゴマー領域 (m / Z が 2000 以下) の各ピークの帰属を行い、分子末端に脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸が結合した組成に対応するピークが存在するか否かを確認し、結合の有無を判別した。 10

一方、結晶ポリエステル樹脂の単体を得ることができない場合には、後述する、トナー中からの結晶性材料の分離方法に準じて結晶ポリエステル樹脂を単離してサンプルとして用いる。そして、上記と同様に測定及び確認を行う。

【0092】

<トナー中からの結晶性材料の分離方法>

(1) 50 m L のバイアル瓶にトナーを 50 m g 、 T H F を 20 m L 秤量し、十分振とうして、試料の合一体が無くなるまで T H F へ溶解する。溶解温度は 25 度で溶解させる。

(2) 次にバイアル瓶の外側からネオジム磁石 (アズワン社製 型式 N E 019 、 直径 × 厚み 22 m m × 10 m m 、 表面磁束密度 450 m T) をあて、磁性粒子をバイアル瓶の底面に担持させて、上澄みの T H F 溶液と分離した。 20

(3) 上記上澄み液を、アドバンテック社製ろ紙 N o . 5 C を用いて、溶液を全量ろ過する。その後、 T H F 不溶成分をさらに T H F で 3 回洗浄する。

(4) ろ紙上の不溶成分を採取し、円筒ろ紙 (例えは N o . 86 R サイズ 28 × 10 m m 東洋ろ紙社製) に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒としてトルエン 200 m l を用いて、トルエン可溶分を 16 時間抽出する。このとき、トルエンの抽出サイクルが約 4 ~ 5 分に 1 回になるような還流速度で抽出を行う。抽出終了後、トルエン溶液を確保し、室温にて、 24 時間放置する。

(5) 24 時間後、析出した結晶性材料成分をアドバンテック社製ろ紙 N o . 5 C を用いて分離し、トナーから結晶性材料を分離する。 30

【実施例】

【0093】

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

【0094】

<実施例 A >

<結着樹脂 1 の製造例>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、表 1 に示す配合量 (モル比) の原料モノマーを入れた後、触媒としてジブチル錫を原料モノマー総量 100 質量部に対して 1.0 質量部添加した。そして槽内温度を窒素雰囲気下にて 140 度に攪拌しながら昇温した。 40

その後、攪拌しながら 140 度から 200 度まで 10 度 / 時間の昇温速度で加熱しながら水を留去して重縮合を行った。200 度に到達してから反応槽内を 5 k P a 以下まで減圧し、200 度、5 k P a 以下の条件下にて 6 時間重縮合を行い、冷却、粉碎して結着樹脂 1 を製造した。得られた結着樹脂 1 の諸物性を表 1 に示す。

【0095】

【表1】

表1

樹脂	結着樹脂-1
アルコールモノマー	
BPA-PO	24.5
BPA-EO	16.5
エチレングリコール	12.8
酸モノマー	
テレフタル酸	46.0
イソフタル酸	0.5
無水トリメリット酸	1.0
T _g (°C)	65.0
軟化点 (°C)	110.0
酸価 (mgKOH/g)	5.0

10

- ※ BPA-PO : ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物
 ※ BPA-EO : ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物
 ※ モノマーの量比はモル比を表す。

20

【0096】

<結晶性ポリエステル樹脂1の製造例>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、脂肪族ジオールモノマーとして1,12-ドデカンジオールを、脂肪族ジカルボン酸モノマーとして1,10-デカン二酸を表2に示す配合量で投入した。

そして触媒としてジオクチル酸錫をモノマー総量100質量部に対して1質量部添加し、窒素雰囲気下で150℃に加熱して常圧下で水を留去しながら5時間反応させた。

次いで200℃まで10℃/時間で昇温しつつ反応させ、200℃に到達してから2時間反応させた後、200℃にて反応槽内を5kPa以下に減圧して2時間反応させた。

その後、反応槽内の圧力を序々に開放して常圧へ戻してサンプリングした後、表2に示したn-オクタデカン酸(炭素数18)を加え、常圧下にて200℃で2時間反応させた。サンプリングした樹脂の酸価は2mgKOH/gであった。その後、200℃にて再び反応槽内を5kPa以下へ減圧し、200℃で3時間反応させることにより結晶性ポリエステル樹脂1を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂1の諸物性を表3に示す。

得られた結晶性ポリエステル樹脂1のMALDI-TOFMSのマススペクトルには、結晶性ポリエステル樹脂1の分子末端にn-オクタデカン酸が結合した組成のピークが確認された。また、得られた結晶性ポリエステル樹脂1は明確な融点を示していた。

30

【0097】

40

【表2】

表2

結晶性 ポリエステル 樹脂	モノマー構成					
	アルコール成分	mol比	酸成分	mol比	脂肪族モノアルコール または脂肪族モノカルボン酸	mol比
結晶性ポリエステル樹脂1	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 10-デカンニ酸(10)	100	n-オクタデカン酸(18)	4.0
結晶性ポリエステル樹脂2	1, 6-ヘキサンジオール(6)	100	1, 12-デカンニ酸(12)	100	n-ヘキサコサン酸(26)	0.4
結晶性ポリエステル樹脂3	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 6-ヘキサンニ酸(6)	100	n-デカン酸(12)	10.0
結晶性ポリエステル樹脂4	1, 10-デカンジオール(10)	100	1, 10-デカンニ酸(10)	100	1-オクタデカノール(18)	4.0
結晶性ポリエステル樹脂5	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 10-デカンニ酸(10)	100		
結晶性ポリエステル樹脂6	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 6-ヘキサンニ酸(6)	100		
結晶性ポリエステル樹脂7	1, 12-デカンジオール(12) /1, 4-ブタンジオール(4)	85/15	1, 6-ヘキサンニ酸(6)	100		
結晶性ポリエステル樹脂8	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 6-ヘキサンニ酸(6) /フマル酸(4)	85/15		
結晶性ポリエステル樹脂9	1, 12-デカンジオール(12) /1, 4-ブタンジオール(4)	85/15	1, 6-ヘキサンニ酸(6) /フマル酸(4)	85/15		
結晶性ポリエステル樹脂10	1, 12-デカンジオール(12) /1, 4-ブタンジオール(4)	80/20	1, 6-ヘキサンニ酸(6)	100		
結晶性ポリエステル樹脂11	1, 12-デカンジオール(12)	100	1, 6-ヘキサンニ酸(6) /フマル酸(4)	80/20		
結晶性ポリエステル樹脂12	1, 4-ブタンジオール(4)	100	フマル酸(4)	100		
結晶性ポリエステル樹脂13	1, 12-デカンジオール(12)	100	イソフタル酸	100		

表中、括弧内の記載は、アルコール又はカルボン酸の炭素数を示す。

【0098】

表3

樹脂A	融点	ΔH	重量平均分子量	酸価
	(°C)	(J/g)	Mw	(mgKOH/g)
結晶性ポリエステル樹脂1	80	129	21000	2
結晶性ポリエステル樹脂2	75	125	29000	2
結晶性ポリエステル樹脂3	76	129	21000	2
結晶性ポリエステル樹脂4	74	125	22000	3
結晶性ポリエステル樹脂5	79	110	39000	13
結晶性ポリエステル樹脂6	75	105	20500	12
結晶性ポリエステル樹脂7	71	91	25000	11
結晶性ポリエステル樹脂8	78	95	23000	13
結晶性ポリエステル樹脂9	80	75	25000	13
結晶性ポリエステル樹脂10	68	65	23000	13
結晶性ポリエステル樹脂11	82	63	20000	12
結晶性ポリエステル樹脂12	68	58	15000	13
結晶性ポリエステル樹脂13	118	48	13000	12

表中、Hは、融解熱量を示す。

【0099】

<結晶性ポリエステル樹脂2～13の製造例>

結晶性ポリエステル樹脂1の製造例において、表2に記載のようにモノマー構成を変更した以外は、同様にして、結晶性ポリエステル樹脂2～13を得た。諸物性を表3に示す。

なお結晶性ポリエステル樹脂2～4のMALDI-TOFMSのマススペクトルから、結晶性ポリエステル樹脂2～4の分子末端には、表2に記載の脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸に由来するユニットが結合していることが確認された。また、得ら

10

20

30

40

50

れた結晶性ポリエステル樹脂は明確な融点を示していた。

【0100】

<磁性粒子A1の製造例>

(1) コア粒子の製造

Fe^{2+} 濃度が 1.79 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 9.2 L と、 3.74 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 8.8 L を加えて混合攪拌した。この溶液のpHは 6.5 であった。

この溶液を温度 89 、pH $9 \sim 12$ に維持しながら、 20 L/min の空気を吹き込み、酸化反応を起こさせてコア粒子を生成させた。水酸化第一鉄が完全に消費された時点で、空気の吹き込みを停止し、酸化反応を終了させた。得られたマグнетタイトのコア粒子は八面体の形状を有するものであった。
10

(2) 被覆層の形成

0.7 mol/L のケイ酸ナトリウム水溶液 2 L と、 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、 13500 g のコア粒子を含む反応後のスラリーに pH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 10 L/min の空気を吹き込んだ。

続いて、 1.5 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液 2 L と 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、コア粒子を含む反応後のスラリーに pH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 10 L/min の空気を吹き込んだ。スラリーの温度は 89 に維持した。
20
30分混合攪拌後にスラリーを濾過して、洗浄、乾燥させて、磁性粒子A1を得た。

磁性粒子A1の形状は八面体であり、高さ 10.3 nm の凸部を有し、一次粒子の個数平均粒径は 120 nm であり、全細孔容積は $0.069 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

磁性粒子A1の被覆層条件を表4に、磁性粒子A1の諸物性を表5に示す。

【0101】

<磁性粒子A2～A14の製造例>

得られる磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径や、形状が表5の値となるように、コア粒子の製造条件を適宜調整した以外は、磁性粒子A1の製造方法と同様にしてコア粒子を得た。

その後、表4に示す条件で被覆層を形成し磁性粒子A2～A14を得た。諸物性を表5に示す。
30

【0102】

【表4】

表4

磁性粒子 No.	一次粒子 の 個数平均 粒径 nm	全細孔 容積 cm ³ /g	形状	凸部の 有無	被覆層の 有無	被覆層に対する割合 (質量%)			被覆層モル比		凸部 高さ nm
						Si	Al	Fe	Si/Fe	Al/Fe	
A1	120	0.069	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	10.3
A2	110	0.075	八面体	有	有	7.4	17.1	75.5	0.2	0.5	9.2
A3	100	0.090	八面体	有	有	13.7	16	70.3	0.4	0.5	8.2
A4	150	0.060	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	11.1
A5	110	0.063	八面体	有	有	17.8	36.7	45.5	0.8	1.7	7.8
A6	50	0.150	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	5.7
A7	190	0.050	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	13.8
A8	210	0.042	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	18.7
A9	120	0.045	八面体	無	無	0.0	0.0	0.0	—	—	—
A10	130	0.041	八面体	無	有	16.4	0.0	83.6	0.8	0.0	—
A11	110	0.052	八面体	無	有	0.0	28.0	71.3	0.0	1.7	—
A12	110	0.052	八面体	無	有	34.0	66.0	0.0	—	—	—
A13	150	0.035	八面体	無	有	6.0	12.3	81.7	0.2	0.3	—
A14	180	0.060	球状	—	有	8.5	12.6	78.9	0.1	0.2	—

【0103】

10

【表5】

表5

磁性粒子 No.	被覆層形成反応条件								被覆層 形成pH	温度 °C		
	添加する金属塩の種類および添加量											
	(a)				(b)							
	ケイ酸ナトリウム	硫酸第一鉄	硫酸アルミニウム	硫酸第一鉄	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L		
A1	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
A2	0.70	1.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7~9	89		
A3	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7~9	89		
A4	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
A5	0.70	2.00	0.90	1.00	1.50	2.00	0.90	1.00	7~9	89		
A6	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
A7	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
A8	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
A9	—	—	—	—	—	—	—	—	7~9	89		
A10	0.70	1.00	0.90	2.00	—	—	—	—	7~9	89		
A11	—	—	—	—	1.50	1.00	0.90	2.00	7~9	89		
A12	0.70	0.71	—	—	1.50	0.67	—	—	7~9	89		
A13	0.70	2.00	0.90	5.33	1.50	2.00	0.90	5.33	7~9	89		
A14	0.70	0.70	0.90	2.00	1.50	0.57	0.90	2.00	7~9	89		

30

【0104】

40

<トナーA1の製造例>

- ・ 結着樹脂 1 100 . 0 質量部
- ・ 結晶性ポリエステル樹脂 1 1 . 0 質量部
- ・ 磁性粒子 A 1 60 . 0 質量部
- ・ 離型剤 (フィッシュシャートロップッシュワックス (サゾール社製、 C 105 、融点 105)) 2 . 0 質量部
- ・ 荷電制御剤 (T - 77 : 保土ヶ谷化学社製) 2 . 0 質量部

50

上記材料を三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）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。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、機械式粉碎機（ターボ工業（株）製 T - 250）で粉碎した。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（D4）7.0 μmの負帯電性の原料トナー粒子を得た。

その原料トナー粒子を、表面改質装置ファカルティー（ホソカワミクロン社製）で表面改質処理を行った。その際、分散ローターの回転周速を150 m / sec とし、微粉碎品の投入量を1サイクル当たり7.6 kg とし、表面改質時間（=サイクルタイム、原料供給が終了してから排出弁が開くまでの時間）を82 sec とした。またトナー粒子排出時の温度は44 であった。以上の工程を経てトナー粒子A1を得た。 10

三井ヘンシェルミキサー（FM-10型、処理容積10 L、三井三池化工機株式会社製）を用い、トナー粒子A1を100.0部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体（一次粒子の個数平均粒子径：10 nm、原体シリカBET比表面積200 m² / g）を1.3部添加した。これらを三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機株式会社製）で3200 rpmで3分間混合し、目開き75 μm（#200）の篩いで篩って、トナーA1を得た。処方を表6に示す。

【0105】

<トナーA2～A26の製造例>

トナー1の製造例において、表6のようにトナー処方を変更した以外は、トナーA1と同様にして、トナーA2～A26を得た。 20

【0106】

【表6】

表6

	トナー	磁性粒子No.	磁性粒子の添加量 質量部	磁性粒子の形状	磁性粒子の凸部の有無	磁性粒子の一次粒子の個数平均粒径 (nm)	結晶性ポリエステル樹脂	結晶性ポリエステル樹脂の添加量 質量部
実施例A1	トナーA1	A1	60	八面体	有	120	結晶性ポリエステル樹脂1	1
実施例A2	トナーA2	A2	45	八面体	有	110	結晶性ポリエステル樹脂2	10
実施例A3	トナーA3	A3	80	八面体	有	100	結晶性ポリエステル樹脂3	10
実施例A4	トナーA4	A5	80	八面体	有	110	結晶性ポリエステル樹脂4	0.5
実施例A5	トナーA5	A6	80	八面体	有	50	結晶性ポリエステル樹脂1	0.5
実施例A6	トナーA6	A4	80	八面体	有	150	結晶性ポリエステル樹脂1	0.5
実施例A7	トナーA7	A7	80	八面体	有	190	結晶性ポリエステル樹脂1	0.5
実施例A8	トナーA8	A8	80	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂1	0.5
実施例A9	トナーA9	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂1	0.5
実施例A10	トナーA10	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
実施例A11	トナーA11	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂5	0.3
実施例A12	トナーA12	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂6	0.3
実施例A13	トナーA13	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂7	0.3
実施例A14	トナーA14	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂8	0.3
実施例A15	トナーA15	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂9	0.3
実施例A16	トナーA16	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂10	0.3
実施例A17	トナーA17	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂11	0.3
実施例A18	トナーA18	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂12	0.3
実施例A19	トナーA20	A8	95	八面体	有	210	結晶性ポリエステル樹脂13	0.3
比較例A1	トナーA19	A8	95	八面体	有	210	—	0
比較例A2	トナーA21	A9	95	八面体	無	120	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
比較例A3	トナーA22	A10	95	八面体	無	130	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
比較例A4	トナーA23	A11	95	八面体	無	110	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
比較例A5	トナーA24	A12	95	八面体	無	110	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
比較例A6	トナーA25	A13	95	八面体	無	150	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3
比較例A7	トナーA26	A14	95	球状	—	180	結晶性ポリエステル樹脂1	0.3

【0107】

<実施例A1～A19、比較例A1～A7>

トナーA1を以下のようにして評価した。評価結果を表7に示す。また、同様にしてト 50

ナーア2～ア26を評価した。

【0108】

<低温定着性(放置前の擦り濃度低下率)>

低温定着性は、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンタ(HP LaserJet Enterprise 600 M603)の定着器を外部に取り出し、定着器の温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを550mm/secとなるように改造した外部定着器を用いた。

上記装置を用い、常温常湿環境下(温度23.5、湿度60%RH)において、160に温調した定着器に未定着画像を通紙した。このとき未定着画像上のトナー載り量は、定着画像の画像濃度が0.67～0.73となるように調整した。なお、記録媒体には「プローバーボンド紙」(105g/m²、フォックスリバー社製)を用いた。得られた定着画像を4.9kPa(50g/cm²)の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(擦り濃度低下率[%])を求め、以下の基準で評価した。

なお、画像濃度は、反射濃度計であるマクベス濃度計(マクベス社製)でS P I フィルターを使用して測定した。

A：擦り濃度低下率が5.0%未満である。

B：擦り濃度低下率が5.0%以上10.0%未満である。

C：擦り濃度低下率が10.0%以上20.0%未満である。

D：擦り濃度低下率が20.0%以上である。

本発明では、C以上が許容できる。

【0109】

<グロスマラ評価>

前記低温定着性試験と同様にして、低温低湿環境下(温度15.0、湿度5%RH)において、10枚出し、画像を25倍のルーペを用い確認した。なお、評価紙はP B P A P E R(キヤノンマーケティングジャパン社製、坪量66g/m²、レター)を用いた。

10枚の画像を確認し、ムラの数を数え、グロスマラ評価とした。

A：発生なし

B：1個以上、2個以下

C：3個以上、5個以下

D：6個以上

【0110】

<放置前後の定着性変化>

前記低温定着性試験と同様にして得た定着画像を高温高湿環境下(温度40、湿度95%RH)で30日間定着画像を放置した後取り出し、常温常湿環境下(温度23.5、湿度60%RH)で1日放置して、放置後の定着画像1とした。

そして放置後の定着画像1について、4.9kPa(50g/cm²)の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度の低下率を測定し、放置後の擦り濃度低下率[%]を測定した。そして、放置前の画像の擦り濃度低下率(A[%])と、放置後の画像の擦り濃度低下率(B[%])の差分を、放置前後の定着性変化(C[%])とし、以下の基準で評価を行った。

A：放置前後の定着性変化が5.0%未満である。

B：放置前後の定着性変化が5.0%以上10.0%未満である。

C：放置前後の定着性変化が10.0%以上15.0%未満である。

D：放置前後の定着性変化が15.0%以上である。

本発明では、C以上が許容できる。

【0111】

<放置後の画像のカール>

ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンタ(HP LaserJet Enterprise 600 M603)の定着器を外部に取り出し、定着器の温度を任意

10

20

30

40

50

に設定可能にし、プロセススピードを 550 mm/sec となるように改造した外部定着器を用いた。

上記装置を用い、常温常湿環境下（温度 23.5、湿度 60% RH）において、表面は印字比率 100% のベタ画像、裏面は印字比率 5% の縦線画像を両面印刷で 50 枚出力し、50 枚目の画像をサンプリングした。

この評価紙は P B P A P E R（キヤノンマーケティングジャパン社製、坪量 66 g/cm²、レター）を用いた。

得られた定着画像を、高温高湿環境下（温度 40、湿度 95% RH）で 30 日間定着画像を放置した後取り出し、常温常湿環境下（温度 23.5、湿度 60% RH）で 1 日放置して、放置後の定着画像 2 とした。

そして放置後の定着画像 2 を、表面の画像を上向きとして平面上に起き、紙の先端部と平面との距離の 3 点の平均値を測定することで、以下の基準で放置後の画像のカールの評価を行った。

A：紙端部と平面との距離が 2.0 mm 未満である。

B：紙端部と平面との距離が 2.0 mm 以上 5.0 mm 未満である。

C：紙端部と平面との距離が 5.0 mm 以上 10.0 mm 未満である。

D：紙端部と平面との距離が 10.0 mm 以上である。

本発明では、C 以上が許容できる。

【0112】

【表7】

表7

	低温定着性		グロスマラ		画像放置安定性			
	擦り濃度低下率				放置前後の定着性変化		放置後の画像のカール	
実施例A1	A	1.5	A	0	A	1.3	A	0.5
実施例A2	A	1.6	A	0	A	1.3	A	0.8
実施例A3	A	1.8	A	0	A	1.3	A	1.1
実施例A4	A	2.1	A	0	A	2.4	A	1.1
実施例A5	A	2.5	A	0	A	2.5	A	1.1
実施例A6	A	2.8	A	0	A	2.9	A	1.8
実施例A7	A	3.1	A	0	A	4.5	B	2.1
実施例A8	A	4.8	A	0	A	4.6	B	3.3
実施例A9	B	6.1	A	0	A	4.7	B	3.5
実施例A10	B	9.8	A	0	A	4.8	B	4.8
実施例A11	C	12.3	B	1	B	5.8	C	5.3
実施例A12	C	13.3	B	1	B	5.8	C	5.4
実施例A13	C	14.1	B	1	B	8.1	C	5.5
実施例A14	C	14.1	B	1	B	8.5	C	5.6
実施例A15	C	14.8	B	1	B	8.6	C	5.9
実施例A16	C	18.5	B	2	C	12.1	C	8.7
実施例A17	C	18.8	B	2	C	13.1	C	8.8
実施例A18	C	19.1	B	2	C	14.5	C	9.2
実施例A19	C	19.8	C	3	C	14.9	C	9.8
比較例A1	D	28.8	B	2	B	6.2	B	4.8
比較例A2	C	15.1	D	6	D	16.5	D	13.1
比較例A3	C	16.2	D	6	D	16.8	D	12.5
比較例A4	C	16.2	D	7	D	17.1	D	14.1
比較例A5	C	15.1	D	6	D	16.3	D	12.5
比較例A6	C	15.9	D	8	D	21.1	D	13.2
比較例A7	C	17.1	D	6	D	19.8	D	12.5

【0113】

<実施例B>

<結着樹脂1>

結着樹脂1は、前記と同様に製造した。

【0114】

<結晶性材料1の製造例>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、脂肪族ジオールモノマーとして1,12-ドデカンジオールを、脂肪族ジカルボン酸モノマーとして1,10-デカン二酸を表8に示す配合量で投入した。

そして触媒としてジオクチル酸錫をモノマー総量100質量部に対して1質量部添加し、窒素雰囲気下で150℃に加熱して常圧下で水を留去しながら5時間反応させた。

次いで200℃まで10℃/時間で昇温しつつ反応させ、200℃に到達してから2時間反応させた後、200℃にて反応槽内を5kPa以下に減圧して2時間反応させた。

その後、反応槽内の圧力を序々に開放して常圧へ戻してサンプリングした後、表2に示したn-オクタデカン酸(炭素数18)を加え、常圧下にて200℃で2時間反応させた。サンプリングした樹脂の酸価は2であった。その後、200℃にて再び反応槽内を5kPa以下へ減圧し、200℃で3時間反応させることにより結晶性材料1を得た。得られた結晶性材料1の諸物性を表9に示す。

10

20

30

40

50

得られた結晶性材料1のM A L D I - T O F M S のマススペクトルには、結晶性ポリエステル樹脂の分子末端にn - オクタデカン酸が結合した組成のピークが確認された。

【 0 1 1 5 】

< 結晶性材料2～4の製造例 >

結晶性材料1の製造例において、表8に記載のようにモノマー構成を変更した以外は、結晶性材料1の製造例と同様にして、結晶性材料2～4を得た。諸物性を表9に示す。

なお結晶性ポリエステル樹脂B2～B3のM A L D I - T O F M S のマススペクトルから、該結晶性ポリエステル樹脂B2～B3の分子末端には、表8に記載の脂肪族モノアルコール又は脂肪族モノカルボン酸に由来するユニットが結合していることが確認された。また、結晶性材料1～4は、明確な融点を示していた。

10

【 0 1 1 6 】

< 結晶性材料5～13の製造例 >

結晶性材料5～13は、表8に示す原料ワックス（パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）を真空蒸留、分別結晶化等の方法で精製し、製造した。諸物性を表9に示す。

【 0 1 1 7 】

【表8】

表8

結晶性 材料	結晶性 ポリエステル 樹脂	モノマー構成					
		アルコール成分	mol比	酸成分	mol比	脂肪族モノアルコール または脂肪族モノカルボン酸	mol比
結晶性材料1	結晶性ポリエステル樹脂B1	1, 12-ドデカンジオール(12)	100	1, 10-デカニ二酸(10)	100	n-オクタデカン酸(18)	4.0
結晶性材料2	結晶性ポリエステル樹脂B2	1, 6-ヘキサンジオール(6)	100	1, 12-ドデカンニ二酸(12)	100	n-ヘキサコサン酸(26)	0.4
結晶性材料3	結晶性ポリエステル樹脂B3	1, 12-ドデカンジオール(12)	100	1, 6-ヘキサンニ二酸(6)	100	n-ドデカン酸(12)	10.0
結晶性材料4	結晶性ポリエステル樹脂B4	1, 12-ドデカンジオール(12)	100	1, 10-デカニ二酸(10)	100		

結晶性材料	ワックス	原料ワックス
結晶性材料5	ワックス1	フィッシャートロブッシュ
結晶性材料6	ワックス2	ポリエチレン
結晶性材料7	ワックス3	フィッシャートロブッシュ
結晶性材料8	ワックス4	ポリプロピレン
結晶性材料9	ワックス5	フィッシャートロブッシュ
結晶性材料10	ワックス6	ポリプロピレン
結晶性材料11	ワックス7	ポリエチレン
結晶性材料12	ワックス8	酸変性ポリエチレン
結晶性材料13	ワックス9	ポリエチレン

20

【 0 1 1 8 】

30

【表9】

表9

結晶性材料	諸物性		
	融点	ΔH	酸価
	(°C)	(J/g)	(mgKOH/g)
結晶性材料1	80	129	2
結晶性材料2	75	125	2
結晶性材料3	76	129	2
結晶性材料4	79	110	13
結晶性材料5	105	227	0
結晶性材料6	114	233	0
結晶性材料7	87	210	0
結晶性材料8	122	234	0
結晶性材料9	82	213	0
結晶性材料10	130	235	0
結晶性材料11	80	234	0
結晶性材料12	80	168	15
結晶性材料13	114	240	0

10

20

表中、 H は、融解熱量を示す。

【0119】

<磁性粒子B1の製造例>

(1) コア粒子の製造

Fe^{2+} 濃度が 1.79 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 9.2 L と、 3.74 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 8.8 L を加えて混合攪拌した。この溶液のpHは 6.5 であった。

この溶液を温度 8.9 、pH $9 \sim 12$ に維持しながら、 2.0 L/min の空気を吹き込み、酸化反応を起こさせてコア粒子を生成させた。水酸化第一鉄が完全に消費された時点で、空気の吹き込みを停止し、酸化反応を終了させた。得られたマグнетाइトのコア粒子は八面体の形状を有するものであった。

30

(2) 被覆層の形成

0.7 mol/L のケイ酸ナトリウム水溶液 2 L と、 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、 13500 g のコア粒子を含む反応後のスラリーにpH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 1.0 L/min の空気を吹き込んだ。

続いて、 1.5 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液 2 L と 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、コア粒子を含む反応後のスラリーにpH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 1.0 L/min の空気を吹き込んだ。スラリーの温度は 8.9 に維持した。30分混合攪拌後にスラリーを濾過して、洗浄、乾燥させて、磁性粒子B1を得た。

40

磁性粒子B1の形状は八面体であり、高さ 10.3 nm の凸部を有し、一次粒子の個数平均粒径は 120 nm であり、全細孔容積は $0.069\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

磁性粒子B1の被覆層条件を表10に諸物性を表11に示す。

【0120】

<磁性粒子B2～B12の製造例>

得られる磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径や、形状が表11の値となるように、コア粒子の製造条件を適宜調整した以外は、磁性粒子B1の製造方法と同様にしてコア粒子を得た。

その後、表10に示す条件で被覆層を形成し、磁性粒子B2～B12を得た。諸物性を

50

表 1 1 に示す。

【 0 1 2 1 】

【 表 1 0 】

表 1 0

磁性粒子 No.	被覆層形成反応条件								被覆層 形成pH	温度 °C		
	添加する金属塩の種類および添加量											
	(a)				(b)							
	ケイ酸ナトリウム	硫酸第一鉄	硫酸アルミニウム	硫酸第一鉄	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L		
B1	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
B2	0.70	1.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7~9	89		
B3	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7~9	89		
B4	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
B5	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
B6	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7~9	89		
B7	—	—	—	—	—	—	—	—	7~9	89		
B8	0.70	1.00	0.90	2.00	—	—	—	—	7~9	89		
B9	—	—	—	—	1.50	1.00	0.90	2.00	7~9	89		
B10	0.70	0.71	—	—	1.50	0.67	—	—	7~9	89		
B11	0.70	2.00	0.90	5.33	1.50	2.00	0.90	5.33	7~9	89		
B12	0.70	0.70	0.90	2.00	1.50	0.57	0.90	2.00	7~9	89		

10

【 0 1 2 2 】

【 表 1 1 】

表 1 1

磁性粒子 No.	一次粒子 の個数平 均粒径	全細孔 容積	形状	凸部の 有無	被覆層 の 有無	被覆層に対する割合 (質量%)			被覆層モル比		凸部 高さ
						nm	cm ³ /g	—	—	—	
B1	120	0.069	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	10.3
B2	110	0.075	八面体	有	有	7.4	17.1	75.5	0.2	0.5	9.2
B3	100	0.090	八面体	有	有	13.7	16	70.3	0.4	0.5	8.2
B4	50	0.150	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	5.7
B5	190	0.050	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	13.8
B6	210	0.042	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	18.7
B7	120	0.045	八面体	無	無	0.0	0.0	0.0	—	—	—
B8	130	0.041	八面体	無	有	16.4	0.0	83.6	0.8	0.0	—
B9	110	0.052	八面体	無	有	0.0	28.0	71.3	0.0	1.7	—
B10	110	0.052	八面体	無	有	34.0	66.0	0.0	—	—	—
B11	150	0.035	八面体	無	有	6.0	12.3	81.7	0.2	0.3	—
B12	180	0.060	球状	—	有	8.5	12.6	78.9	0.1	0.2	—

30

【 0 1 2 3 】

<トナー B 1 の製造例>

- ・ 結着樹脂 1 1 0 0 . 0 質量部
- ・ 結晶性材料 1 1 . 0 質量部
- ・ 結晶性材料 5 2 . 0 質量部
- ・ 磁性粒子 B 1 6 0 . 0 質量部
- ・ 荷電制御剤 (T - 777 : 保土ヶ谷化学社製) 2 . 0 質量部

40

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。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、機械式粉碎機 (ターボ工業(株) 製 T - 250) で粉碎した。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 (D4) 7 . 0 μm の負帯電性の原料トナー粒子を得た。

50

その原料トナー粒子を、表面改質装置ファカルティー（ホソカワミクロン社製）で表面改質処理を行った。その際、分散ローターの回転周速を 150 m / sec とし、微粉碎品の投入量を 1 サイクル当たり 7.6 kg とし、表面改質時間（= サイクルタイム、原料供給が終了してから排出弁が開くまでの時間）を 82 sec とした。またトナー粒子排出時の温度は 44 であった。以上の工程を経てトナー粒子 B 1 を得た。

ヘンシェルミキサー（FM-10型、処理容積 10 L、三井鉱山社製）を用い、トナー粒子 B 1 を 100.0 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体（一次粒子の個数平均粒子径：10 nm、原体シリカ BET 比表面積 200 m² / g）を 1.3 部添加した。これらをヘンシェルミキサーで 3200 rpm で 3 分間混合し、目開き 75 μm (#200) の篩いで篩って、トナー B 1 を得た。

10

【0124】

<トナー B 2 ~ B 19 の製造例>

トナー B 1 の製造例において、表 12 のようにトナー处方を変更した以外は、トナー B 1 と同様にして、トナー B 2 ~ B 19 を得た。

【0125】

【表 12】

表 12

	トナー No.	磁性粒子 No.	磁性粒子の添加量 質量部	磁性粒子の形状	磁性粒子の凸部の有無	磁性粒子の一次粒子の個数 平均粒径	結晶性 材料A			結晶性 材料B			融点差
							種類	添加量 質量部	融点 °C	種類	添加量 質量部	融点 °C	
実施例B1	B1	B1	60	八面体	有	120	結晶性材料1	1	80	結晶性材料5	2	105	25
実施例B2	B2	B2	45	八面体	有	110	結晶性材料2	10	75	結晶性材料6	5	114	39
実施例B3	B3	B3	80	八面体	有	100	結晶性材料3	10	76	結晶性材料7	1	87	11
実施例B4	B4	B3	80	八面体	有	100	結晶性材料2	10	75	結晶性材料8	2	122	47
実施例B5	B5	B3	80	八面体	有	100	結晶性材料3	10	76	結晶性材料9	2	82	6
実施例B6	B6	B4	80	八面体	有	50	結晶性材料1	0.5	80	結晶性材料8	2	122	42
実施例B7	B7	B5	80	八面体	有	190	結晶性材料1	0.5	80	結晶性材料8	2	122	42
実施例B8	B8	B6	80	八面体	有	210	結晶性材料1	0.5	80	結晶性材料8	2	122	42
実施例B9	B9	B6	95	八面体	有	210	結晶性材料4	0.3	79	結晶性材料8	2	122	43
実施例B10	B10	B6	95	八面体	有	210	結晶性材料12	1.0	80	結晶性材料8	2	122	42
実施例B11	B11	B6	95	八面体	有	210	結晶性材料13	1.0	114	結晶性材料8	2	122	8
実施例B12	B12	B6	95	八面体	有	210	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料10	2	130	51
実施例B13	B13	B6	95	八面体	有	210	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料11	2	80	1
比較例B1	B14	B7	95	八面体	無	120	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43
比較例B2	B15	B8	95	八面体	無	130	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43
比較例B3	B16	B9	95	八面体	無	110	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43
比較例B4	B17	B10	95	八面体	無	110	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43
比較例B5	B18	B11	95	八面体	無	150	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43
比較例B6	B19	B12	95	球状	-	180	結晶性材料4	1.0	79	結晶性材料8	2	122	43

20

表中、融点差は、「結晶性材料 B の融点 (M_b) - 結晶性材料 A の融点 (M_a)」の値を示す。また、個数平均粒径の単位は nm である。

30

【0126】

<実施例 B 1 >

トナー B 1 を以下のようにして評価した。評価結果を表 13 に示す。また、同様にして、トナー B 2 ~ B 19 を評価した。

40

【0127】

<低温定着性（放置前の擦り濃度低下率）>

低温定着性は、上記と同様に評価した。

【0128】

<グロスマル評価>

前記と同様にして、グロスマルを評価した。

【0129】

<厚紙オフセット試験>

厚紙オフセット試験は、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンタ（HP LaserJet Enterprise 600 M603）の定着器を外部に取り出

50

し、定着器の温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを 250 mm / sec となるように改造した外部定着器を用いた。

上記装置を用い、常温常湿環境下（温度 23.5 ℃、湿度 60% RH）において、160℃に温調した定着器にベタ黒画像を 10 枚通紙した後、ベタ白画像を 1 枚出力した。なお、記録媒体にはレーザーコピア用紙（キヤノン製 GF-C209 A4 紙 坪量 209 g / m²）を用いた。

ベタ白画像のポチの数を数え、厚紙オフセット試験評価とした。

A : 発生なし

B : 1 個以上 2 個以下

C : 3 個以上 5 個以下

D : 6 個以上

【0130】

<放置前後の定着性変化>

放置前後の定着性変化は上記と同様に評価した。

【0131】

<放置後の画像のカール>

放置後の画像のカールについても、上記と同様に評価した。

【0132】

【表13】

表13

	グロスマラ		低温定着性			画像放置安定性			20
			擦り濃度低下率		厚紙 オフセット		放置前後の 定着性変化	放置後の 画像のカール	
実施例B1	A	0	A	1.5	A	0	A	0.8	A 0.5
実施例B2	A	0	A	1.9	A	0	A	1.2	A 0.8
実施例B3	A	0	A	1.2	A	0	A	1.2	A 0.8
実施例B4	A	0	A	1.8	A	0	A	1.8	B 4.8
実施例B5	A	0	A	0.8	B	1	B	5.2	A 1.2
実施例B6	A	0	A	1.8	A	0	A	1.6	B 2.6
実施例B7	A	0	A	2.1	A	0	A	1.6	B 2.8
実施例B8	A	0	A	2.1	A	0	A	1.8	B 2.8
実施例B9	A	0	B	5.2	A	0	A	1.8	B 3.2
実施例B10	A	0	A	1.2	A	0	A	1.8	B 3.2
実施例B11	A	0	B	6.6	B	2	B	7.2	A 1.4
実施例B12	B	1	C	11.2	A	0	A	2.8	C 5.2
実施例B13	B	1	B	6.8	C	3	C	10.4	A 1.8
比較例B1	C	3	C	12.2	D	8	D	18.2	C 5.4
比較例B2	C	3	C	13.2	C	3	C	10.6	C 5.6
比較例B3	C	3	C	13.4	C	3	C	10.6	C 5.6
比較例B4	C	4	C	13.4	C	4	C	12.2	C 8.4
比較例B5	C	4	C	13.6	C	4	C	12.2	C 8.8
比較例B6	D	6	C	13.8	D	9	D	15.6	D 11.0

【0133】

<実施例C>

<結着樹脂1>

結着樹脂1は、前記と同様に製造した。

【0134】

<ワックスの製造例>

表14に示す原料ワックス（パラフィンワックス、フィシャートロップシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）を真空蒸留、分別結晶化等の方法で精製

10

30

40

50

した。

【0135】

【表14】

表14

精製ワックス	原料ワックス	ピークトップの温度P (°C)	半値幅W1 (°C)
ワックス-1	フィシャートロップシュワックス	105	15
ワックス-2	フィシャートロップシュワックス	82	12
ワックス-3	フィシャートロップシュワックス	110	18
ワックス-4	ポリエチレンワックス	118	28
ワックス-5	ポリエチレンワックス	120	35
ワックス-6	パラфинワックス	60	10
ワックス-7	パラфинワックス	65	32
ワックス-8	ポリプロピレンワックス	125	32
ワックス-9	ポリプロピレンワックス	118	51
ワックス-10	パラфинワックス	62	3
ワックス-11	パラфинワックス	58	12

【0136】

<磁性粒子C1の製造例>

(1) コア粒子の製造

Fe^{2+} 濃度が 1.79 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 9.2 L と、 3.74 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 8.8 L を加えて混合攪拌した。この溶液のpHは 6.5 であった。

この溶液を温度 8.9 、pH $9 \sim 12$ に維持しながら、 2.0 L/min の空気を吹き込み、酸化反応を起こさせてコア粒子を生成させた。水酸化第一鉄が完全に消費された時点で、空気の吹き込みを停止し、酸化反応を終了させた。得られたマグネタイトのコア粒子は八面体の形状を有するものであった。

(2) 被覆層の形成

0.7 mol/L のケイ酸ナトリウム水溶液 2 L と、 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、 13500 g のコア粒子を含む反応後のスラリーに pH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 1.0 L/min の空気を吹き込んだ。

続いて、 1.5 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液 2 L と 0.9 mol/L の硫酸第一鉄水溶液 2 L を混合した後、水 1 L を加え、水溶液 5 L とし、コア粒子を含む反応後のスラリーに pH $7 \sim 9$ を維持しながら添加した。その後、スラリー中の Fe^{2+} が残存しなくなるまで 1.0 L/min の空気を吹き込んだ。スラリーの温度は 8.9 に維持した。30分混合攪拌後にスラリーを濾過して、洗浄、乾燥させて、磁性粒子C1を得た。

磁性粒子C1の形状は八面体であり、高さ 10.3 nm の凸部を有し、一次粒子の個数平均粒径は 120 nm であり、全細孔容積は $0.069 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

磁性粒子C1の被覆層条件を表16に、諸物性を表15に示す。

【0137】

<磁性粒子C2～C13の製造例>

得られる磁性粒子の一次粒子の個数平均粒子径や、形状が表15の値となるように、コ

10

20

30

40

50

ア粒子の製造条件を適宜調整した以外は、磁性粒子C1の製造方法と同様にしてコア粒子を得た。

その後、表16に示す条件で被覆層を形成し磁性粒子C2～C13を得た。諸物性を表15に示す。

【0138】

【表15】

表15

磁性粒子 No.	一次粒子 の 個数平均 粒径	形状	凸部の 有無	被覆層の 有無	被覆層に対する割合 (質量%)			被覆層モル比		凸部 高さ
					nm	-	-	Si	Al	Fe
C1	120	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	10.3
C2	110	八面体	有	有	7.4	17.1	75.5	0.2	0.5	9.2
C3	100	八面体	有	有	13.7	16	70.3	0.4	0.5	8.2
C4	150	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	11.1
C5	110	八面体	有	有	17.8	36.7	45.5	0.8	1.7	7.8
C6	50	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	5.7
C7	190	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	13.8
C8	210	八面体	有	有	12.2	25.2	62.6	0.4	0.8	18.7
C9	120	八面体	無	無	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C10	130	八面体	無	有	16.4	0.0	83.6	0.8	0.0	-
C11	110	八面体	無	有	0.0	28.0	71.3	0.0	1.7	-
C12	110	八面体	無	有	34.0	66.0	0.0	-	-	-
C13	180	球状	-	有	8.5	12.6	78.9	0.1	0.2	-

【0139】

【表16】

表16

磁性粒子 No.	被覆層形成反応条件								被覆層 形成pH	温度 °C		
	添加する金属塩の種類および添加量											
	(a)				(b)							
	ケイ酸ナトリウム	硫酸第一鉄	硫酸アルミニウム	硫酸第一鉄	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L	濃度 mol/L	液量 L		
C1	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7～9	89		
C2	0.70	1.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7～9	89		
C3	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	1.13	0.90	2.00	7～9	89		
C4	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7～9	89		
C5	0.70	2.00	0.90	1.00	1.50	2.00	0.90	1.00	7～9	89		
C6	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7～9	89		
C7	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7～9	89		
C8	0.70	2.00	0.90	2.00	1.50	2.00	0.90	2.00	7～9	89		
C9	-	-	-	-	-	-	-	-	7～9	89		
C10	0.70	1.00	0.90	2.00	-	-	-	-	7～9	89		
C11	-	-	-	-	1.50	1.00	0.90	2.00	7～9	89		
C12	0.70	0.71	-	-	1.50	0.67	-	-	7～9	89		
C13	0.70	0.70	0.90	2.00	1.50	0.57	0.90	2.00	7～9	89		

【0140】

<トナーC1の製造例>

- ・結着樹脂1 100.0 質量部
- ・ワックス1 2.0 質量部
- ・磁性粒子C1 60.0 質量部
- ・荷電制御剤(T-77:保土ヶ谷化学社製) 2.0 質量部

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。

10

20

30

40

50

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、機械式粉碎機（ターボ工業（株）製 T - 250）で粉碎した。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（D4）7.0 μm の負帯電性の原料トナー粒子を得た。

その原料トナー粒子を、表面改質装置ファカルティー（ホソカワミクロン社製）で表面改質処理を行った。その際、分散ローターの回転周速を 150 m / sec とし、微粉碎品の投入量を 1 サイクル当たり 7.6 kg とし、表面改質時間（= サイクルタイム、原料供給が終了してから排出弁が開くまでの時間）を 82 sec とした。またトナー粒子排出時の温度は 44 度であった。以上の工程を経てトナー粒子 C1 を得た。

ヘンシェルミキサー（FM-10型、処理容積 10 L、三井鉱山社製）を用い、トナー粒子 C1 を 100.0 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体（一次粒子の個数平均粒子径：10 nm、原体シリカ BET 比表面積 200 m² / g）を 1.3 部添加した。これらをヘンシェルミキサーで 3200 rpm で 3 分間混合し、目開き 75 μm (#200) の篩いで篩って、トナー C1 を得た。

【0141】

<トナー C2 ~ C18 の製造例>

トナー C1 の製造例において、表 17 のようにトナー処方を変更した以外は、同様にして、トナー C2 ~ C18 を得た。

【0142】

【表 17】

表 17

	トナー No.	磁性粒子 No.	磁性粒子の添加量 質量部	磁性粒子の形状	磁性粒子の凸部の有無	ワックス	ワックスの添加量 (質量部)	分子量2000以下の割合 (面積%)
実施例C1	C1	C1	60	八面体	有	ワックス1	2	3.2
実施例C2	C2	C2	45	八面体	有	ワックス2	0.5	4.1
実施例C3	C3	C3	80	八面体	有	ワックス3	6	3.2
実施例C4	C4	C5	60	八面体	有	ワックス4	2	2.8
実施例C5	C5	C6	60	八面体	有	ワックス5	2	2.5
実施例C6	C6	C4	60	八面体	有	ワックス6	2	4.3
実施例C7	C7	C7	60	八面体	有	ワックス7	2	4.9
実施例C8	C8	C7	75	八面体	有	ワックス7	2	6.5
実施例C9	C9	C8	60	八面体	有	ワックス7	2	6.7
実施例C10	C10	C6	60	八面体	有	ワックス8	2	2.8
実施例C11	C11	C6	60	八面体	有	ワックス9	2	2.9
実施例C12	C12	C4	60	八面体	有	ワックス10	2	4.4
実施例C13	C13	C4	60	八面体	有	ワックス11	2	5.3
比較例C1	C14	C9	60	八面体	無	ワックス8	2	2.8
比較例C2	C15	C10	60	八面体	無	ワックス8	2	2.8
比較例C3	C16	C11	60	八面体	無	ワックス8	2	2.8
比較例C4	C17	C12	60	八面体	無	ワックス8	2	2.8
比較例C5	C18	C13	60	球状	-	ワックス8	2	2.8

【0143】

<実施例 C1 >

トナー C1 を以下のようにして評価した。評価結果を表 18 に示す。また、同様にしてトナー C2 ~ C18 を評価した。

【0144】

<グロスマラ評価>

前記と同様にしてグロスマラを評価した。

【0145】

<低温定着性（放置前の擦り濃度低下率）>

低温定着性は、上記と同様に評価した。

10

20

30

40

50

【0146】

<厚紙オフセット試験>

厚紙オフセット試験は上記と同様にして評価した。

【0147】

<放置前後の定着性変化>

放置前後の定着性変化も上記と同様に評価した。

【0148】

<放置後の画像のカール>

放置後の画像のカールについても、上記と同様に評価した。

【0149】

【表18】

表18

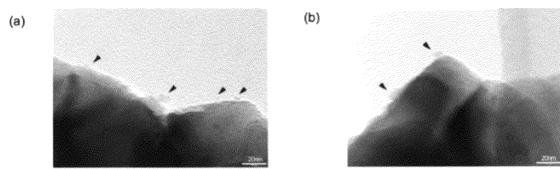
グロスマラ	低温定着性						画像放置安定性			
	擦り濃度低下率		厚紙 オフセット		放置前後の 定着性変化		放置後の 画像のカール			
実施例C1	A	0	A	1.5	A	0	A	1.3	A	0.5
実施例C2	A	0	A	1.6	A	0	A	1.3	A	0.8
実施例C3	A	0	A	1.8	A	0	A	1.3	A	1.1
実施例C4	A	0	B	5.4	A	0	A	2.4	A	1.1
実施例C5	A	0	B	7.2	A	0	A	2.5	C	7.2
実施例C6	A	0	A	2.8	B	2	B	6.8	A	1.2
実施例C7	A	0	A	3.1	A	0	B	5.2	B	2.1
実施例C8	A	0	A	2.8	A	0	B	8.8	B	2.4
実施例C9	A	0	A	3.3	A	0	B	9.2	B	3.8
実施例C10	B	1	C	19.0	A	0	A	3.2	B	4.8
実施例C11	B	1	C	18.2	A	0	A	3.8	C	8.2
実施例C12	B	1	A	3.6	C	3	C	13.6	A	1.4
実施例C13	B	1	A	3.8	C	3	C	14.2	B	3.2
比較例C1	C	3	D	28.2	A	0	A	4.2	C	8.0
比較例C2	C	3	D	22.8	A	0	A	3.8	B	2.8
比較例C3	D	6	D	22.4	A	0	A	3.8	B	3.2
比較例C4	D	6	D	25.4	D	6	A	3.6	B	3.2
比較例C5	D	7	D	26.2	D	6	D	15.2	D	10.4

10

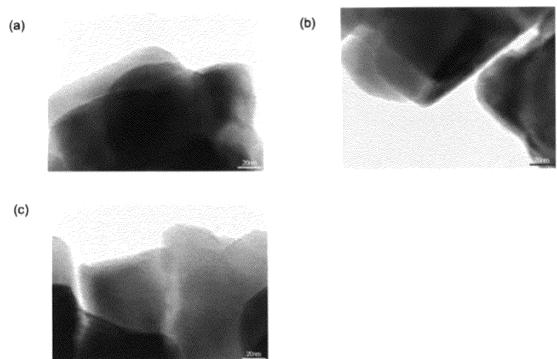
20

30

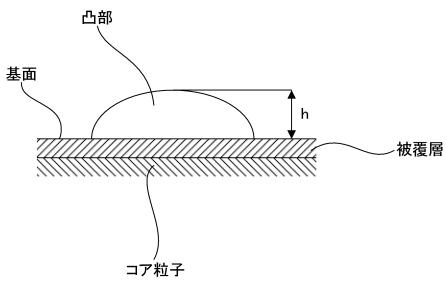
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74)代理人 100155871
弁理士 森廣 亮太

(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

(72)発明者 福留 航助
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 西川 浩司
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 吉羽 大輔
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 野村 祥太郎
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 大森 淳彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 木村 翔
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 山 崎 克久
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2015-034981 (JP, A)
特開平10-239897 (JP, A)
特開2011-150205 (JP, A)
特開2013-003361 (JP, A)
特開2009-288394 (JP, A)
特開2015-215603 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 097