

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-145934

(P2012-145934A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	365	2H500
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	331	
G03G 9/097 (2006.01)	G03G	9/08	381	
	G03G	9/08	346	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-279834 (P2011-279834)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(31) 優先権主張番号	特願2010-288429 (P2010-288429)	(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(32) 優先日	平成22年12月24日 (2010.12.24)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357 弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】耐熱保存性を満足し、且つ低温定着性の優れたトナーを提供すること。

【解決手段】結着樹脂、及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を含有するトナーであって、トナーは、トナー粒子の表面に金属化合物を付着させた後に、熱風により表面処理されることにより得られ、結着樹脂は、少なくともポリエステル樹脂を含有し、金属化合物は、特定の芳香族オキシカルボン酸が金属に配位又は結合してなる金属化合物であることを特徴とするトナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

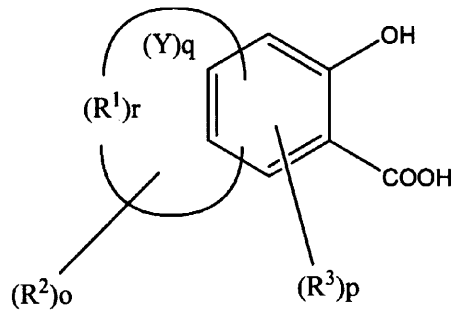
【請求項 1】

結着樹脂、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、前記トナーは、前記トナー粒子の表面に金属化合物を付着させた後に、熱風により表面処理されることにより得られ、

前記結着樹脂は、ポリエステル樹脂を含有し、

前記金属化合物は、下記一般式(1)で示される芳香族オキシカルボン酸が金属に配位又は結合してなる金属化合物であることを特徴とするトナー。

【化 1】



式(1)

[前記一般式(1)中、R¹は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pの原子を含んでいてもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、R²、R³は相互に独立してアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、又はカルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。rは0又は3から12の整数、oは0又は1から8の整数、pは0又は1から4の整数、qは0又は1から3の整数である。]

【請求項 2】

前記金属化合物中の前記金属が、Al、Cr、Zn、及びZrからなる群より選択される1種以上の金属であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

前記結着樹脂は、水酸基価が10mg KOH/g以上80mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項 4】

前記金属化合物の含有量が、前記トナー粒子に対して、0.2質量%以上4.0質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか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、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式のフルカラー複写機が広く普及するに従い、省エネルギー対応への要求が更に高まっている。具体的な省エネルギー対応策としては、定着工程での消費電力を低下させるために、より低い定着温度で定着をさせる技術の検討がされている。

これらを達成するために、トナーのガラス転移温度(以下、T_gと記載)を下げるという手法がある。しかし、単にT_gを低くするだけではトナーの耐熱保存性が低下し、高温環境下では互いに接触するトナー間で凝集が生じて塊状となる現象が起こりやすくなる。そのため、低温定着性の向上を目指すためには、トナーの耐熱保存性を向上させることが必須となる。

この課題に対して、カプセル構造を有するトナーを製造する試みが種々提案されている。例えば、Tgの低い樹脂を含む芯粒子表面を、芯粒子よりもTgの高い樹脂微粒子により被覆し、熱風による表面処理を行うことで樹脂微粒子による表面被覆層を形成することにより、耐熱保存性の向上を目指したものがある。(特許文献1参照)

しかしながら、特許文献1に記載のトナーは、耐熱保存性は向上するものの、トナー粒子表面をTgの高い樹脂微粒子で覆ってしまうため、例えば高速機(80枚/分以上の高速機)等においては、トナー芯粒子が持つ低温定着性を十分に引き出すことができず、定着させるために必要な消費電力が多くかかってしまう可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】特開2002-148868号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の課題を解決したトナーを提供する。具体的には、耐熱保存性を満足し、且つ低温定着性の優れたトナーを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

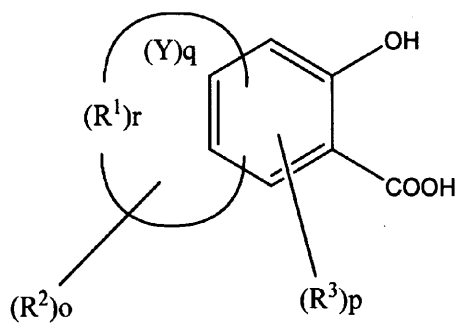
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、耐熱保存性を満足し、且つ低温定着性を十分に発揮することが可能なトナーを見出した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

20

結着樹脂、及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、前記トナーは、前記トナー粒子の表面に金属化合物を付着させた後に、熱風により表面処理されることにより得られ、前記結着樹脂は、ポリエステル樹脂を含有し、前記金属化合物は、下記一般式(1)で示される芳香族オキシカルボン酸が金属に配位又は結合してなる金属化合物であることを特徴とするトナーに関する。

【0006】

【化1】



30

式(1)

[前記一般式(1)中、R¹は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pの原子を含んでいてもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、R²、R³は相互に独立してアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、又はカルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。rは0又は3から12の整数、oは0又は1から8の整数、pは0又は1から4の整数、qは0又は1から3の整数である。]

40

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐熱保存性を満足し、且つ低温定着性を十分に発揮することが可能なトナーを提供できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】トナー粒子の表面処理装置の概略的断面図。

【図2】トナー粒子の表面の概念図（表面処理前 [a] 及び表面処理後 [b] ）。

【発明を実施するための形態】

【0009】

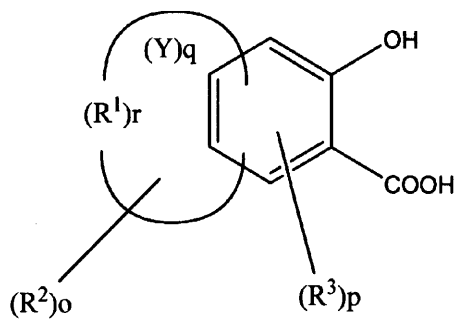
以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂、及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を含有するトナーであって、トナーは、トナー粒子の表面に金属化合物を付着させた後に、熱風により表面処理されることにより得られ、結着樹脂は、少なくともポリエステル樹脂を含有し、金属化合物は、下記一般式（1）で示される芳香族オキシカルボン酸が金属に配位又は結合してなる金属化合物であることを特徴とする。

10

【0010】

【化2】



20

式（1）

[前記一般式（1）中、 R^1 は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pの原子を含んでいてもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、 R^2 、 R^3 は相互に独立してアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。rは0又は3から12の整数、oは0又は1から8の整数、pは0又は1から4の整数、qは0又は1から3の整数である。]

30

【0011】

本願明細書において、アルキル基としては、炭素数1～18が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基などが挙げられる。

アルアルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などが挙げられる。

40

シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロピオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ターシャリーオクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基などが挙げられる。

50

アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基などが挙げられる。

アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基としては、ホルミルオキシ基、メトキシカルボニル(アセチルオキシ)基($\text{CH}_3\text{COO}-$)、エトキシカルボニル基($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-$)、プロピオニルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基などを挙げることができる。

また、上記 R^2 及び R^3 で表される置換基に更に置換される置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基及びエチル基等のアルキル基、メトキシ基及びエトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基及びナフチル基等のアリール基、アルアルキル基などが挙げられる。

上記Yで表される環状構造としては、脂肪族環、芳香族環、複素環などが挙げられる。

【0012】

本発明のトナーは、耐熱保存性を満足し、且つ結着樹脂が持つ低温定着性を十分に発揮することが可能である。この理由は定かでないが、下記のように推測している。

まず、トナー粒子表面に金属化合物を付着させる。(「図2」の「a」)。次に、金属化合物を付着させたトナー粒子を熱風雰囲気下に投入する。トナー粒子が熱風雰囲気下を通過する際、トナー粒子表面に存在する樹脂やワックス等のトナー粒子構成材料は熱風により軟化する。軟化したトナー粒子構成材料はトナー粒子表面の表面エネルギーを低くしようと働くため、トナー粒子は表面積の小さい球形状になり始める。トナー粒子が球形状になり始めた際にトナー粒子表面に本発明で用いられる金属化合物が存在すると、軟化した樹脂と当該金属化合物が混ざり、金属化合物の配位子が樹脂の極性基と配位子交換し、樹脂中で金属架橋反応が生じる(「図2」の「b」)。トナー粒子が熱風雰囲気下を抜けると、トナー粒子表面は樹脂同士が金属架橋した状態で冷却され、トナー粒子表面層は金属架橋による架橋構造を形成する。その結果、架橋されたトナー粒子表面層はトナー粒子内部に比べ高温環境下での分子運動が抑制されるため、耐熱保存性が向上すると考えている。

また、当該金属架橋はトナー粒子の最表面層のみで行われるため、結着樹脂が本来持つ低温定着性を損なわないと考えている。

尚、本発明において、結着樹脂はポリエステル樹脂を含むことが重要である。これは、ポリエステル樹脂が持つカルボニル基、エステル基、水酸基等が金属化合物と金属架橋しやすいためだと考えている。

更に、本発明で用いられる金属化合物としては、上記一般式(1)で示される芳香族オキシカルボン酸が配位又は結合してなる金属化合物であることが重要である。

上記一般式(1)で示される芳香族オキシカルボン酸は、熱風雰囲気下におけるポリエステル樹脂の熔融時に、芳香族オキシカルボン酸がポリエステル樹脂と馴染みやすいため、トナー粒子表面での金属架橋を効率良く行い、耐熱保存性が更に向上したと考えている。更に、芳香族オキシカルボン酸に由来する高帯電量をトナー粒子に付加することができるため、耐久性も向上していると考えている。

本発明に用いられる金属化合物中の金属は、Al、Cr、Zn、及びZrからなる群より選択される1種以上の金属であることが好ましい。

上記金属と、上記芳香族オキシカルボン酸が配位又は結合している金属化合物を用いた場合、低温定着性、耐オフセット性、耐熱保存性の点で優れるだけでなく、高い帯電量を得ることが可能となるため、耐久性にも優れる。

本発明に用いられる金属化合物の含有量は、トナー粒子に対して、0.2質量%以上4.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上3.0質量%以下である。金属化合物の含有量が上記範囲内の場合、低温定着性を阻害することなく、耐熱保存性の向上が計れる点で好ましい。

【0013】

本発明に用いられる金属化合物は、上記一般式(1)で示される芳香族オキシカルボン酸が金属に配位又は結合してなる金属化合物であれば、特段限定されない。

10

20

30

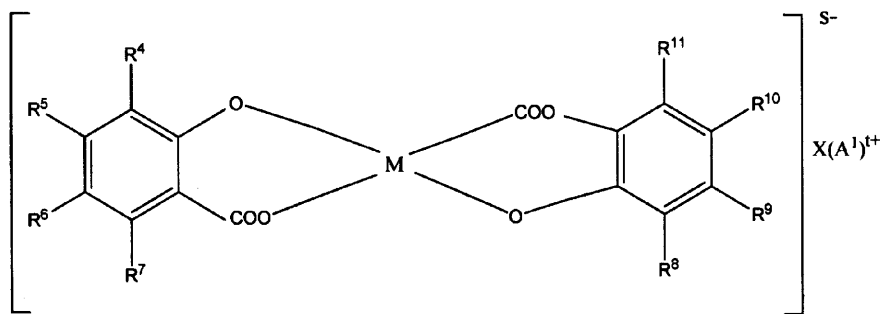
40

50

本発明に用いられる金属化合物の具体例としては、以下の(2)~(4)で示される化合物が好適に挙げられる。

【0014】

【化3】



10

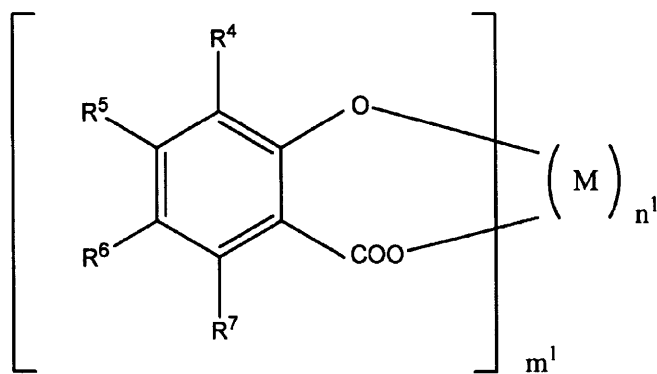
式(2)中、 R^4 乃至 R^{11} は相互に独立して、水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリーロシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、又はカルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、又は R^{10} と R^{11} は、結合により置換基を有してもよい芳香族環を形成するものであってもよい。

20

Mは、Al、Cr、Zn、及びZrからなる群より選択される金属を示し、sは0、1又は2を示し、tは1又は2を示し、 $(A^1)^{t+}$ は、 H^+ ； NH_4^+ ；アルカリ金属に基づくカチオン；有機アミンに基づくカチオン；又は第4級有機アンモニウムイオンを示し、Xは0、1又は2を示す。

【0015】

【化4】



30

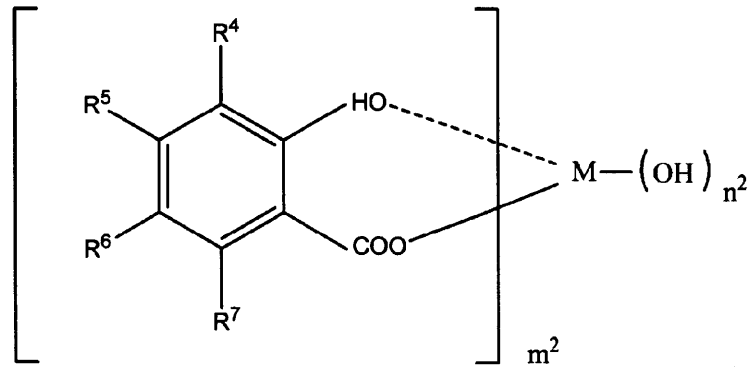
式(3)中、 R^4 乃至 R^7 は相互に独立して、水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリーロシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、又はカルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、又は R^6 と R^7 は、結合により置換基を有してもよい芳香族環を形成するものであってもよい。

40

Mは、Al、Cr、Zn、及びZrからなる群より選択される金属を示し、 m^1 は3以上の整数を示し、 n^1 は1以上の整数を示す。

【0016】

【化5】



式(4)

10

式(4)中、 R^4 乃至 R^7 は相互に独立して、水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、又はカルバモイル基を表し、これらは置換基によって更に置換されていてもよい。 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、又は R^6 と R^7 は、結合により置換基を有してもよい芳香族環を形成するものであってもよい。

Mは、Al、Cr、Zn、及びZrからなる群より選択される金属を示し、 m^2 及び n^2 は正の整数を示す。

20

【0017】

また、本発明者らが鋭意検討した結果、本発明に用いられる結着樹脂の水酸基価、特にポリエステル樹脂の水酸基価は、 10 mg KOH/g 以上 80 mg KOH/g 以下であることが好ましい。更に好ましくは水酸基価が 25 mg KOH/g 以上 70 mg KOH/g 以下である。その理由は概ね下記のように考えている。

ポリエステル樹脂と金属化合物の配位子交換反応が起こる際、配位子交換反応は主にポリエステル樹脂の末端水酸基とポリエステル樹脂の構成要素であるエステル結合部位とで起こると考えている。そのため、水酸基価が上記範囲内である場合、ポリエステル樹脂両末端に水酸基が存在しており、金属化合物の配位子がポリエステル樹脂両末端の水酸基、ポリエステル樹脂のエステル結合部位と配位子交換し、金属架橋による架橋構造が構築されると考えている。

30

また、本発明に用いられる結着樹脂は分子量分布の異なる複数種のポリエステル樹脂を混合して使用しても構わない。

本発明に用いられるポリエステル樹脂のモノマー構成単位としては、2価又は3価以上のアルコールと、カルボン酸、カルボン酸無水物、又はカルボン酸エステル等の2価又は3価以上のカルボン酸成分とが用いられる。

2価のアルコールを以下に例示する。例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、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、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのプロピレン付加物、ビスフェノールAのエチレン付加物、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

40

3価以上のアルコールとしては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラ

50

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-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。これらのアルコールのうち、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。これらの2価のアルコール単量体及び3価以上の多価アルコール単量体から単独であるいは複数の単量体を併用して用いることができる。

また、酸成分としては、カルボン酸成分で2価の単量体として、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。これらの2価のカルボン酸成分のうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソドデセニルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステルが好ましく用いられる。

3価以上のカルボン酸成分としては、例えば1,2,4-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-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。これらの2価のカルボン酸単量体及び3価以上の多価カルボン酸単量体から単独であるいは複数の単量体を併用して用いることができる。

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の重合体を添加することも可能である。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、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-クロル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-アクリロニトリル-インデン共重合体など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、石油系樹脂などが使用できる。

【0018】

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、例えば以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトール

10

20

30

40

50

ルの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如きアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

これらのワックスの中でも、低温定着性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。

本発明では、ワックスは、結着樹脂100質量部あたり0.5質量部以上20質量部以下で使用されることが好ましい。また、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては45以上140以下であることが好ましい。

【0019】

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、192、202、206、207、209、238、269、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.パットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパーレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料。

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C.I.パットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

シアン用着色染料としては、C.I.ソルベントブルー70がある。

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、1

10

20

30

40

50

20、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。

イエロー用着色染料としては、C.I.ソルベントイエロー162がある。

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下で使用されることが好ましい。

【0020】

本発明のトナーには、流動性向上や耐久性安定化のため、外添剤が添加されていることが好ましい。外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。

10

流動性向上のための外添剤としては、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体が好ましく、耐久性安定化のためには、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粉体であることが好ましい。流動性向上や耐久性安定化を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粒子を併用してもよい。

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上5.0質量部以下使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混合機を用いることができる。

【0021】

本発明のトナーの製造方法は、結着樹脂、及びワックスを含有するトナー粒子の表面に上記金属化合物を付着した後に、熱風により表面処理する工程を含むものであれば、特に限定されない。

20

従って、上記トナー粒子の製造方法も特に限定されず、公知の方法を用いることが可能であり、例えば、以下の方法が例示できる。

結着樹脂及びワックスを溶融混練し、混練物を冷却後、粉碎及び分級する粉碎法；結着樹脂とワックスとを溶剤中に溶解または分散させた溶液を水系媒体中に導入し懸濁造粒させ、該溶剤を除去することによってトナー粒子を得る懸濁造粒法；モノマーにワックス等を均一に溶解または分散したモノマー組成物を、分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に分散し、重合反応を行わせトナー粒子を作製する懸濁重合法；モノマーでは可溶であるが、重合体を形成すると不溶となるモノマーと水系有機溶媒を用いて直接トナー粒子を生成する分散重合法；水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成する乳化重合法；少なくとも重合体微粒子及びワックスを凝集して微粒子凝集体を形成する工程と該微粒子凝集体中の微粒子間の融着を起こさせる熟成工程を経て得られる乳化凝集法；など。

30

以下、上記粉碎法を例に挙げ、トナー粒子及びトナーの製造手順について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、結着樹脂及びワックス、必要に応じて着色剤、荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。その溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンパリィミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械社製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（プス社製）、ニーデックス（日本コークス工業株式会社製）などが挙げられる。更に、溶融混練することによって得られる樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

40

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジ

50

ニアリング社製)、ターボ・ミル(ターボ工業製)やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット(日鉄鉱業社製)、遠心力分級方式のターボプレックス(ホソカワミクロン社製)、TSPセパレータ(ホソカワミクロン社製)、ファルティ(ホソカワミクロン社製)の如き分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

更に本発明においては、トナー粒子と上記金属化合物を、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサ、メカノハイブリッド(日本コークス工業株式会社製)、ノビルタ(ホソカワミクロン株式会社製)等の混合装置で混合し、付着させた後、メテオレインボー MR Type(日本ニューマチック社製)の如き熱風による表面処理装置にて表面処理を行う。

ここで、上記熱風を用いた表面処理の方法の概略を、図1を用いて説明するが、これに限定されるものではない。図1は本発明で用いた表面処理装置の一例を示した断面図である。具体的には、上記微粉碎物(ここでは、トナー粒子ともいう)を得た後、当該表面処理装置に供給する。そして、トナー粒子供給口(100)から供給されたトナー粒子(114)は、高圧エア供給ノズル(115)から噴射されるインジェクションエアにより加速され、その下方にある気流噴射部材(102)へ向かう。気流噴射部材(102)からは拡散エアが噴射され、この拡散エアによりトナー粒子が外側方向へ拡散する。この時、インジェクションエアの流量と拡散エアの流量とを調節することにより、トナーの拡散状態をコントロールすることができる。また、トナー粒子の融着防止を目的として、トナー粒子供給口(100)の外周、表面処理装置外周及び移送配管(116)の外周には冷却ジャケット(106)が設けられている。尚、冷却ジャケットには冷却水(好ましくはエチレングリコール等の不凍液)を通水することが好ましい。一方、拡散エアにより拡散したトナー粒子は、熱風供給口(101)から供給された熱風により、トナー粒子の表面が処理される。この時、熱風の吐出温度は、トナー粒子構成材料(樹脂)の軟化点以上であれば特に限定されない。具体的には、樹脂の種類により変動するが、概ね100以上、300以下であることが好ましく、150以上、250以下であることがより好ましい。熱風の温度が100未満の場合にはトナー粒子の表面を溶融状態にすることができない場合がある。また、300を超える場合には溶融状態が進みすぎる事で、ワックスを過度にトナー表面に偏析させる場合や、トナー粒子同士の合一に起因する、トナー粒子の粗大化や融着が生じる場合がある。

熱風により表面が処理された熱処理トナー粒子は、装置上部外周に設けた冷風供給口(103)から供給される冷風により冷却される。この時、装置内の温度分布の制御、及び熱処理トナー粒子の表面状態をコントロールする目的で、装置の本体側面に設けた第二の冷風供給口(104)から冷風を導入することが好ましい。第二の冷風供給口(104)の出口はスリット形状、ルーバー形状、多孔板形状、メッシュ形状等を用いる事ができ、導入方向は中心方向へ水平、装置壁面に沿う方向が、目的に応じて選択可能である。

この時、上記冷風温度は-50以上、10以下であることが好ましく、-40以上、8以下であることがより好ましい。また、上記冷風は除湿された冷風であることが好ましい。具体的には、冷風の絶対水分量が 5 g/m^3 以下であることが好ましい。更に好ましくは、 3 g/m^3 以下である。

これらの冷風温度が-50未満の場合には装置内の温度が下がりすぎてしまい、本来の目的である熱による処理が十分に為されず、トナーの表面を溶融状態にすることができない場合がある。また、10を超える場合には、装置内における熱風ゾーンの制御が不十分になり、表面処理時にワックスを過度にトナー表面に偏析させることがある。

その後、冷却されたトナー粒子は、ブローで吸引され、移送配管(116)を通じて、サイクロン等で回収される。

【0022】

上記トナー及び原材料の各種物性の測定法について以下に説明する。

<樹脂の酸価の測定>

10

20

30

40

50

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。結着樹脂の酸価は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 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。

(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 (9 5 v o l %) 9 0 m l に溶かし、イオン交換水を加えて 1 0 0 m l 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 m l の水に溶かし、エチルアルコール (9 5 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 m l 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 8 0 0 1 - 1 9 9 8 に準じて作成されたものを用いる。

10

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した結着樹脂の試料 2 . 0 g を 2 0 0 m l の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (4 : 1) の混合溶液 1 0 0 m l 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 3 0 秒間続いたときとする。

20

(B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン / エタノール (4 : 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。

$$A = [(C - B) \times f \times 5 . 6 1] / S$$

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

【 0 0 2 3 】

< 樹脂の水酸基価の測定 >

水酸基価とは、試料 1 g をアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数である。結着樹脂の水酸基価は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 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。

30

(1) 試薬の準備

特級無水酢酸 2 5 g をメスフラスコ 1 0 0 m l に入れ、ピリジンを加えて全量を 1 0 0 m l にし、十分に振りまぜてアセチル化試薬を得る。得られたアセチル化試薬は、湿気、炭酸ガス等に触れないように、褐色びんにて保存する。

フェノールフタレイン 1 . 0 g をエチルアルコール (9 5 v o l %) 9 0 m l に溶かし、イオン交換水を加えて 1 0 0 m l 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 3 5 g を 2 0 m l の水に溶かし、エチルアルコール (9 5 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 . 5 モル / l 塩酸 2 5 m l 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 . 5 モル / l 塩酸は、J I S K 8 0 0 1 - 1 9 9 8 に準じて作成されたものを用いる。

40

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した結着樹脂の試料 1 . 0 g を 2 0 0 m l 丸底フラスコに精秤し、これに前記のアセチル化試薬 5 . 0 m l を、ホールピペットを用いて正確に加える。この際、試料がアセチル化試薬に溶解しにくいときは、特級トルエンを少量加えて溶解する。

50

フラスコの口に小さな漏斗をのせ、約 97 のグリセリン浴中にフラスコ底部約 1 cm を浸して加熱する。このときフラスコの首の温度が浴の熱を受けて上昇するのを防ぐため、丸い穴をあけた厚紙をフラスコの首の付根にかぶせることが好ましい。

1 時間後、グリセリン浴からフラスコを取り出して放冷する。放冷後、漏斗から水 1 ml を加えて振り動かして無水酢酸を加水分解する。さらに完全に加水分解するため、再びフラスコをグリセリン浴中で 10 分間加熱する。放冷後、エチルアルコール 5 ml で漏斗およびフラスコの壁を洗う。

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で滴定する。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

結着樹脂の試料を用いない以外は、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、水酸基価を算出する。

$$A = [\{ (B - C) \times 28.05 \times f \} / S] + D$$

ここで、A：水酸基価 (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)、D：結着樹脂の酸価 (mg KOH / g) である。

【0024】

< 樹脂のピーク分子量 (Mp)、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) の測定方法 >

ピーク分子量 (Mp)、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のようにして測定する。

まず、室温で 24 時間かけて、試料をテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。試料としては、樹脂、または、トナーを用いる。そして、得られた溶液を、ポア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THF に可溶性成分の濃度が約 0.8 質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : HLC 8120 GPC (検出器: RI) (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 : テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 ml / min

オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0025】

< 樹脂のガラス転移温度 (Tg) の測定 >

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて ASTM D 3418-82 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、樹脂約 5 mg を精秤し、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、測定範囲 30 ~ 200 の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。この昇温過程で、温度 40 ~ 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、樹脂のガラス転移温度 (Tg) とする。

【0026】

10

20

30

40

50

<ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度の測定>

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、ワックス約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。尚、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30~200の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークのピーク温度を、本発明で用いるワックスのDSC測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークのピーク温度とする。

【0027】

<トナーの重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)は、100μmのアパ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)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

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

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

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10.0μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2μm以上60μm以下に設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「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、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

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

10

20

30

40

50

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)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【0028】

<トナーの平均円形度の測定方法>

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

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

測定には、標準対物レンズ(10倍)を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用する。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を指定することにより、その範囲の粒子の平均円形度を算出することができる。トナーの平均円形度は、円相当径1.98μm以上、39.69μm未満とし、トナーの平均円形度を求める。

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

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を1.98μm以上、39.69μm未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

【0029】

<外添剤のBET比表面積の測定>

外添剤のBET比表面積の測定は、JIS Z8830(2001年)に準じて行う。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar3000(島津製作所社製)」を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar3000 Version 4.00」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値をBET比表面積とする。

尚、BET比表面積は以下のようにして算出する。

まず、外添剤に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力P(Pa)と外添剤の窒素吸着量Va(モル・g⁻¹)を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力P(Pa)

10

20

30

40

50

)を窒素の飽和蒸気圧 P_0 (Pa)で除した値である相対圧 P_r を横軸とし、窒素吸着量 V_a (モル・ g^{-1})を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、外添剤の表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量 V_m (モル・ g^{-1})を、下記のBET式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C)$$

(ここで、 C はBETパラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。)

BET式は、 X 軸を P_r 、 Y 軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる(この直線をBETプロットという)。

$$\text{直線の傾き} = (C - 1) / (V_m \times C)$$

$$\text{直線の切片} = 1 / (V_m \times C)$$

P_r の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きと切片の値が算出できる。これらの値を用いて上記の傾きと切片の連立方程式を解くと、 V_m と C が算出できる。

さらに、上記で算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積(0.162 nm^2)から、下記の式に基づいて、外添剤のBET比表面積 S (m^2 / g)を算出する。 $S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$

(ここで、 N はアボガドロ数(モル $^{-1}$)である。)

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書V4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

十分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径3/8インチ、容積約5ml)の風袋を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に約0.1gの外添剤を入れる。

外添剤を入れた前記試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置 バキュープレップ061(島津製作所社製)」にセットし、23にて真空脱気を約10時間継続する。尚、真空脱気の際には、外添剤が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約0.4 Pa(約3ミリトル)となる。真空脱気終了後、窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋との差から外添剤の正確な質量を算出する。尚、この際に、試料セル内の外添剤が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

次に、外添剤が入った前記の試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィルターロッドを挿入し、前記装置の分析ポートに試料セルをセットする。尚、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行なう。フリースペースは、23においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を、同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 P_0 (Pa)は、装置に内蔵された P_0 チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入して外添剤に窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 P (Pa)を随時計測することにより前記した吸着等温線が得られるので、この吸着等温線をBETプロットに変換する。尚、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30の合計6ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、前記したように

10

20

30

40

50

外添剤のBET比表面積を算出する。

【実施例】

【0030】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の配合における「部」、「%」は特に説明が無い場合は質量基準である。

< ポリエステル樹脂Aの製造例 >

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン72.5質量部、テレフタル酸24.5質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220に昇温し、6時間反応させた。その後、無水トリメリット酸3.0質量部を添加し、180で2時間反応させ、ポリエステル樹脂Aを得た。

ポリエステル樹脂Aの酸価は、15mg KOH/gであり、水酸基価は、45mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,600、軟化点は105であった。

【0031】

< ポリエステル樹脂Bの製造例 >

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70.0質量部、テレフタル酸23.9質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220に昇温し、6時間反応させた。その後、無水トリメリット酸3.0質量部、安息香酸3.1質量部を添加し、180で2時間反応させ、ポリエステル樹脂Bを得た。

ポリエステル樹脂Bの酸価は、16mg KOH/gであり、水酸基価は、16mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,600、軟化点は105であった。

【0032】

< ポリエステル樹脂Cの製造例 >

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70.0質量部、テレフタル酸23.8質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220に昇温し、6時間反応させた。その後、無水トリメリット酸2.8質量部、安息香酸3.4質量部を添加し、180で2時間反応させ、ポリエステル樹脂Cを得た。

ポリエステル樹脂Cの酸価は、15mg KOH/gであり、水酸基価は、8mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,600、軟化点は105であった。

【0033】

< ポリエステル樹脂Dの製造例 >

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74.6質量部、テレフタル酸25.4質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内におい

10

20

30

40

50

た。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220 に昇温し、6時間反応させ、ポリエステル樹脂Dを得た。

ポリエステル樹脂Dの酸価は、1mg KOH/gであり、水酸基価は、70mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,500、軟化点は105であった。

【0034】

<ポリエステル樹脂Eの製造例>

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン50.0質量部、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン25.0質量部、テレフタル酸25.0質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220 に昇温し、5時間反応させ、ポリエステル樹脂Eを得た。

ポリエステル樹脂Eの酸価は、1mg KOH/gであり、水酸基価は、85mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)7,600、数平均分子量(Mn)3,500、ピーク分子量(Mp)6,000、軟化点は100であった。

【0035】

<ポリエステル樹脂Fの製造例>

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン72.4質量部、テレフタル酸25.6質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220 に昇温し、6時間反応させた。その後、安息香酸2.0質量部を添加し、180 で2時間反応させ、ポリエステル樹脂Fを得た。

ポリエステル樹脂Fの酸価は、1mg KOH/gであり、水酸基価は、45mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,700、軟化点は105であった。

【0036】

<ポリエステル樹脂Gの製造例>

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン72.4質量部、テレフタル酸25.6質量部、チタンテトラブトキシド0.5質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に220 に昇温し、6時間反応させた。その後、無水トリメリット酸2.0質量部を添加し、180 で2時間反応させ、ポリエステル樹脂Gを得た。

ポリエステル樹脂Gの酸価は、45mg KOH/gであり、水酸基価は、15mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)11,000、数平均分子量(Mn)4,000、ピーク分子量(Mp)7,700、軟化点は105であった。

表1にポリエステル樹脂AからGの製造例で得られたポリエステル樹脂の物性を示す。

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

ポリエステル樹脂	酸価 mgKOH/g	水酸基価 mgKOH/g	数平均分子量 Mn	重量平均分子量 Mw	ピーク分子量 Mp	ガラス転移温度 Tg(°C)	軟化点 Tm(°C)
A	15	45	4,000	11,000	7,600	54	105
B	16	16	4,000	11,000	7,600	54	105
C	15	8	4,000	11,000	7,600	54	105
D	1	70	4,000	11,000	7,500	54	105
E	1	85	3,500	7,600	6,000	52	105
F	1	45	4,000	11,000	7,700	54	105
G	45	15	4,000	11,000	7,700	54	105

【 0 0 3 8 】

10

< トナーの製造例 1 >

[トナー粒子の製造工程]

- ・ポリエステル樹脂 A 100 質量部
- ・フィッシュアトロプシュワックス 5 質量部
(最大吸熱ピークのピーク温度 78)
- ・C.I.ピグメントブルー 15 : 3 5 質量部

上記処方へンシェルミキサー (FM-75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合した後、温度 120 に設定した二軸混練機 (PCM-30 型、池貝鉄工 (株) 製) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機 (T-250、ターボ工業 (株) 製) にて粉碎し、微粉砕物を得た。得られた微粉砕物を、コアングダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、トナー粒子 1 を得た。

20

[表面処理工程]

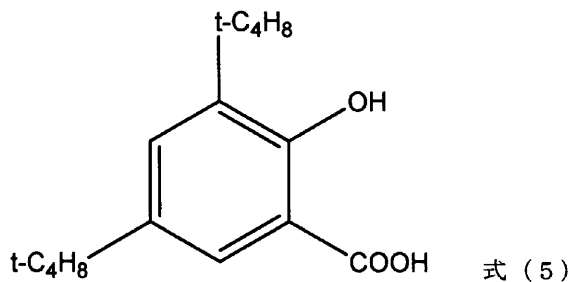
- ・得られたトナー粒子 1 100 質量部
- ・3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物
(ポントロン E88 オリエン化学工業社製) 0.3 質量部

なお、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸の構造式は、以下の式 (5) で表される。

【 0 0 3 9 】

【化 6】

30



【 0 0 4 0 】

40

上記処方へンシェルミキサー (FM-75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合し、トナー粒子 1 の表面に金属化合物を付着させた金属化合物付着トナー粒子 1 を得た。

得られた金属化合物付着トナー粒子 1 を図 1 に示す表面処理装置にて表面処理を行い、表面処理トナー粒子 1 を得た。

表面改質時の条件として、原料供給速度が 2.0 kg/hr、熱風流量が 4.5 m³/min、熱風の吐出温度が 210、冷風温度が 3、冷風流量が 3.0 m³/min、絶対水分量が 3 g/m³ で表面改質を行った。

得られた表面処理トナー粒子 1 を再度、コアングダ効果を利用した多分割分級機により分級を行い、所望の粒径の分級表面処理トナー粒子 1 を得た。

[外添工程]

得られた分級表面処理トナー粒子 1 100 質量部に、イソブチルトリメトキシシラン 1

50

6 質量%で表面処理した酸化チタン微粒子 1.0 質量部、及びヘキサメチルジシラザン 10 質量%で表面処理した疎水性シリカ微粒子 0.8 質量部を添加し、ヘンシェルミキサー (FM-75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合して、トナー 1 を得た。得られたトナー 1 の物性を表 2 に示す。

【0041】

<トナーの製造例 2 乃至 12、21 乃至 24>

トナーの製造例 1 の一部を表 2 に示す様に変更した以外は、トナーの製造例 1 と同様にしてトナー 2 乃至 12、21 乃至 24 を得た。得られたトナー 2 乃至 12、21 乃至 24 の物性を表 2 に示す。

<トナーの製造例 13>

トナーの製造例 12 における 3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸の亜鉛化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 12 と同様にしてトナー 13 を得た。得られたトナー 13 の物性を表 2 に示す。

<トナーの製造例 14>

トナーの製造例 12 における 3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のジルコニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 12 と同様にしてトナー 14 を得た。得られたトナー 14 の物性を表 2 に示す。

<トナーの製造例 15>

トナーの製造例 12 における 3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のクロム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 12 と同様にしてトナー 15 を得た。得られたトナー 15 の物性を表 2 に示す。

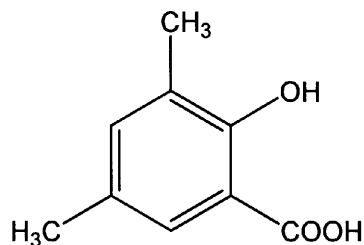
【0042】

<トナーの製造例 16>

トナーの製造例 12 における 3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3,5-ジメチルサリチル酸のアルミニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 12 と同様にしてトナー 16 を得た。得られたトナー 16 の物性を表 2 に示す。なお、3,5-ジメチルサリチル酸の構造式は、以下の式 (6) で表される。

【0043】

【化 7】



式 (6)

【0044】

<トナーの製造例 17>

トナーの製造例 12 における 3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3-エチルサリチル酸のアルミニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 12 と同様にしてトナー 17 を得た。得られたトナー 17 の物性を表 2 に示す。なお、3-エチルサリチル酸の構造式は、以下の式 (7) で表される。

【0045】

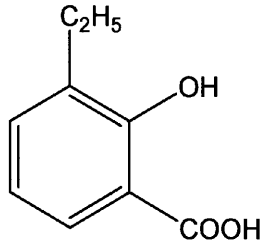
10

20

30

40

【化 8】



式 (7)

【 0 0 4 6 】

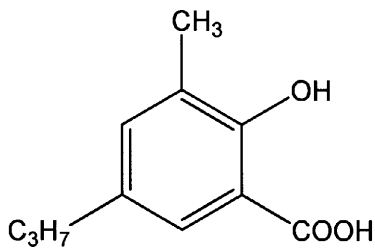
10

< トナーの製造例 1 8 >

トナーの製造例 1 2 における 3, 5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3 - メチル - 5 - プロピルサリチル酸のアルミニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 1 2 と同様にしてトナー 1 8 を得た。得られたトナー 1 8 の物性を表 2 に示す。なお、3 - メチル - 5 - プロピルサリチル酸の構造式は、以下の式 (8) で表される。

【 0 0 4 7 】

【化 9】



式 (8)

20

【 0 0 4 8 】

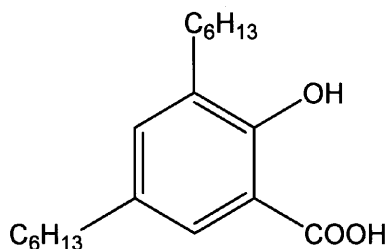
30

< トナーの製造例 1 9 >

トナーの製造例 1 2 における 3, 5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、3, 5 - ジ - ヘキシルサリチル酸のアルミニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 1 2 と同様にしてトナー 1 9 を得た。得られたトナー 1 9 の物性を表 2 に示す。なお、3, 5 - ジ - ヘキシルサリチル酸の構造式は、以下の式 (9) で表される。

【 0 0 4 9 】

【化 1 0】



式 (9)

40

【 0 0 5 0 】

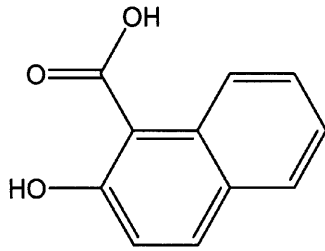
< トナーの製造例 2 0 >

トナーの製造例 1 2 における 3, 5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物を、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタレンカルボン酸のアルミニウム化合物に変更し、それ以外はトナーの製造例 1 2 と同様にしてトナー 2 0 を得た。得られたトナー 2 0 の物性を表 2 に示す。なお、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタレンカルボン酸の構造式は、以下の式 (1 0) で表される。

【 0 0 5 1 】

50

【化 1 1】



式(10)

【0052】

【表 2】

トナーの製造例	トナー粒子の製造工程		表面処理工程				トナー物性	
	結着樹脂	芳香族オキシカルボン酸の構造	中心金属	部数	熱処理	平均円形度	重量平均粒径(D4) μm	
1	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	0.3	有	0.969	6.2	
2	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	1.0	有	0.969	6.1	
3	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	2.0	有	0.968	6.1	
4	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	4.0	有	0.967	6.1	
5	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	4.5	有	0.967	6.1	
6	ポリエステル樹脂A	式(5)	Al	0.1	有	0.970	6.2	
7	ポリエステル樹脂B	式(5)	Al	0.3	有	0.969	6.1	
8	ポリエステル樹脂C	式(5)	Al	0.3	有	0.968	6.1	
9	ポリエステル樹脂D	式(5)	Al	0.3	有	0.967	6.2	
10	ポリエステル樹脂E	式(5)	Al	0.3	有	0.971	6.1	
11	ポリエステル樹脂F	式(5)	Al	0.3	有	0.969	6.2	
12	ポリエステル樹脂G	式(5)	Al	0.3	有	0.967	6.1	
13	ポリエステル樹脂G	式(5)	Zn	0.3	有	0.969	6.1	
14	ポリエステル樹脂G	式(5)	Zr	0.3	有	0.968	6.2	
15	ポリエステル樹脂G	式(5)	Cr	0.3	有	0.967	6.1	
16	ポリエステル樹脂G	式(6)	Al	0.3	有	0.971	6.2	
17	ポリエステル樹脂G	式(7)	Al	0.3	有	0.969	6.1	
18	ポリエステル樹脂G	式(8)	Al	0.3	有	0.967	6.1	
19	ポリエステル樹脂G	式(9)	Al	0.3	有	0.967	6.1	
20	ポリエステル樹脂G	式(10)	Al	0.3	有	0.967	6.1	
21	ポリエステル樹脂G	ステアリン酸亜鉛	-	0.3	有	0.970	6.2	
22	ポリエステル樹脂G	樹脂微粒子	-	4.0	有	0.968	6.1	
23	ポリエステル樹脂G	-	-	0.0	有	0.970	6.3	
24	ポリエステル樹脂G	式(5)	Al	0.3 (熱処理後)	有	0.970	6.3	

【0053】

< 実施例 1 >

トナーの製造例 1 で得られたトナー 1 を用いて、耐熱保存性の評価を行った。

< 耐熱保存性の評価 >

耐熱保存性の評価方法としては、評価サンプル 5 g を容器（ポリエチレン製 50 mL 容量のポリカップ）内に入れ、50 で 1 週間放置した。1 週間放置した後、評価サンプルを 23、60% RH 環境下に移し 1 晩放置した。

上記のようにして得られた評価サンプルの凝集度を測定した。

凝集度の測定は、「パウダーテスター」（ホソカワミクロン社製）の振動台側面部分に、デジタル表示式振動計「デジパイプロ MODEL 1332A」（昭和測器社製）を接続したものをを用いた。そして、パウダーテスターの振動台上に下から、目開き 38 μm（400 メッシュ）の篩、目開き 75 μm（200 メッシュ）の篩、目開き 150 μm（100 メッシュ）の篩の順に重ねてセットした。測定は、23、60% RH 環境下で、以下の様にして行った。

10

20

30

40

50

(1) デジタル表示式振動計の変位の値を 0.40 mm (peak-to-peak) になるように振動台の振動幅を予め調整した。

(2) 上記評価サンプルを、最上段の目開き 150 μm の篩上に静かにのせた。

(3) 篩を 15 秒間振動させた後、各篩上に残ったトナーの質量を測定して、下式にもとづき凝集度を算出した。

$$\begin{aligned} \text{凝集度}(\%) &= \{ (\text{目開き } 150 \mu\text{m の篩上の試料質量}(\text{g})) / 5(\text{g}) \} \times 100 \\ &+ \{ (\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩上の試料質量}(\text{g})) / 5(\text{g}) \} \times 100 \times 0.6 \\ &+ \{ (\text{目開き } 38 \mu\text{m の篩上の試料質量}(\text{g})) / 5(\text{g}) \} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

また、評価サンプルと同じトナーを 23、60% RH 環境下に 1 晩以上放置したサンプルも同様に凝集度測定を行い、耐熱保存性を凝集度変化 ($[\text{23、60\% RH 環境下のサンプルの凝集度}] / [\text{50、1 週間の評価サンプルの凝集度}] \times 100$) を求め、下記評価基準に基づいて評価した。

A: 90% 以上 非常に良い

B: 80% 以上 90% 未満 通常の問題ないレベル

C: 75% 以上 80% 未満 耐熱保存性は弱いだが、実用使用上は問題ないレベル

D: 75% 未満 耐熱保存性に問題有り。

評価結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、金属化合物を付着させた後に熱風による表面処理を行うことで、耐熱保存性が向上した。また、金属化合物の添加量が増えるほど、耐熱保存性は向上する傾向にあった。

【0054】

また、トナーの製造例 1 で得られたトナー 1 と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子 (個数平均粒径 35 μm) を用いて、トナー濃度が 6 質量% になるように混合し、二成分系現像剤を得た。得られた二成分系現像剤を用いて定着性評価及び耐久試験を行った。

< 定着性 (低温定着温度) の評価 >

キヤノン製フルカラー複写機 image Press C1+ を、定着温度を自由に設定できるように改造して定着温度領域の試験を行った。画像は単色モードで常温常湿度環境下 (23 / 50 ~ 60%) において、紙上のトナー載り量が 1.2 mg/cm² になるように調整し、未定着画像を作成した。評価紙は、コピー用紙 CS-814 (A4、坪量 81.4 g/m²、キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用い、画像印字比率 25% で画像を形成した。その後、常温常湿度環境下 (23 / 50 ~ 60%) において定着温度を 100 から順に 5 ずつ上げ、オフセットや巻きつきが生じなくなった時点の温度を低温定着温度とした。評価結果を表 3 に示す。

表 3 に示すように、金属化合物の添加量を増やすことで、低温定着性は若干ながら悪化傾向にある。しかしながら樹脂微粒子添加系に比べ、同じ耐熱保存性レベルにあるにも関わらず低温定着性への影響が少ないことから、金属化合物とポリエステル樹脂による表面のみの金属架橋が行えていると考えている。

【0055】

< 耐久 (多数枚出力) 試験 (初期トナー帯電量及び耐久試験結果) >

20、8% RH の環境下にて、キヤノン製フルカラー複写機 image Press C1+ 改造機に、現像器及び補給容器をセットした後、感光体上のトナーの載り量が 0.6 g/cm² となるよう、現像バイアスを設定し、ベタ画像を出力し、ベタ画像の濃度を測定した。

また、上記の通り設定した現像バイアスにて、ベタ画像を出力し、感光体上にトナー画像が形成された状態で現像を中止し、感光体上のトナーを金属円筒管と円筒フィルターにより吸引捕集した。その際金属円筒管を通じてコンデンサーに蓄えられた電荷量 Q 及び捕集されたトナー質量 M を測定し、それより単位質量当たりの電荷量 Q/M (mC/kg) を計算し、感光体上 Q/M (mC/kg) とした。

次に、印字比率 1% の画像にて、トナー濃度が一定となるよう定量補給し、2.0 万枚 (20k) 画像出力を行った。20k 出力後終了後にベタ画像を出力し、ベタ画像の濃度を

測定した。

画像濃度は、濃度計 X - R i t e 5 0 0 型により濃度測定を行い、5点の平均値をとって画像濃度とした。初期画像濃度を D 1 とし、20k 耐久後の画像濃度を D 2 0 したときの画像濃度変化率 D 1 - D 2 0 を求めた。

[D 1 - D 2 0 の評価結果]

A : 画像濃度変化率 D 1 - D 2 0 が 0 . 0 5 未満。

B : 画像濃度変化率 D 1 - D 2 0 が 0 . 0 5 以上 0 . 1 0 未満。

C : 画像濃度変化率 D 1 - D 2 0 が 0 . 1 0 以上 0 . 2 0 未満。(本発明における許容可能レベル)

D : 画像濃度変化率 D 1 - D 2 0 が 0 . 2 0 以上。(本発明では許容できない)

評価結果を表 3 に示す。表 3 に示すよう、金属化合物を表面に添加した系では、熱風による表面処理の有無に関わらず初期トナー帯電量は良化する傾向にあった。これは、本実施例で使用している金属化合物が荷電制御剤の性質を持つものであるためと考えられる。

【 0 0 5 6 】

< 実施例 2 乃至 2 0、及び比較例 1 乃至 4 >

トナーの製造例 2 乃至 2 4 で得られたトナー 2 乃至 2 4 を用いて、上記実施例 1 と同様に耐熱保存性の評価を行った。

また、トナーの製造例 2 乃至 2 4 で得られたトナー 2 乃至 2 4 と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子(個数平均粒径 3 5 μ m)を用いて、実施例 1 と同様に二成分系現像剤を得、実施例 1 と同様に定着性評価及び耐久試験を行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 3】

実施例/比較例	トナーの製造例	低温定着温度 [°C]	耐熱保存性 (50°C1週間)	初期トナー帯電量 [mC/kg]	耐久試験結果
実施例1	1	130	B(81%)	-31	A(0.03)
実施例2	2	130	B(85%)	-33	A(0.03)
実施例3	3	135	B(88%)	-35	B(0.06)
実施例4	4	135	A(92%)	-36	C(0.10)
実施例5	5	140	A(95%)	-37	C(0.11)
実施例6	6	130	C(77%)	-28	A(0.03)
実施例7	7	130	C(77%)	-28	A(0.04)
実施例8	8	130	C(75%)	-27	A(0.04)
実施例9	9	135	A(92%)	-24	A(0.03)
実施例10	10	140	A(95%)	-25	A(0.02)
実施例11	11	130	B(81%)	-24	A(0.02)
実施例12	12	130	C(78%)	-35	B(0.09)
実施例13	13	130	C(75%)	-33	B(0.06)
実施例14	14	130	B(81%)	-35	B(0.09)
実施例15	15	130	C(75%)	-27	C(0.11)
実施例16	16	135	C(76%)	-28	B(0.09)
実施例17	17	140	C(77%)	-30	B(0.07)
実施例18	18	130	C(78%)	-29	B(0.06)
実施例19	19	130	C(78%)	-31	B(0.06)
実施例20	20	130	C(78%)	-29	B(0.06)
比較例1	21	130	D(68%)	-37	C(0.11)
比較例2	22	150	A(90%)	-26	C(0.10)
比較例3	23	130	D(68%)	-25	B(0.06)
比較例4	24	130	D(70%)	-36	B(0.09)

【符号の説明】

10

20

30

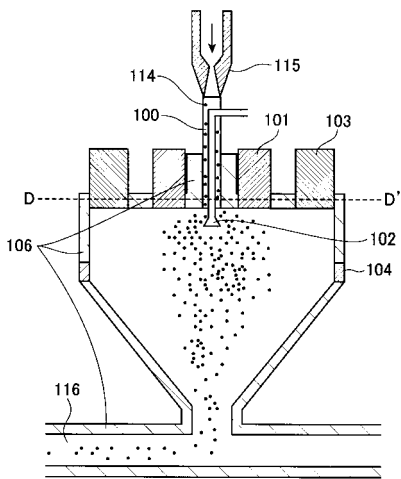
40

50

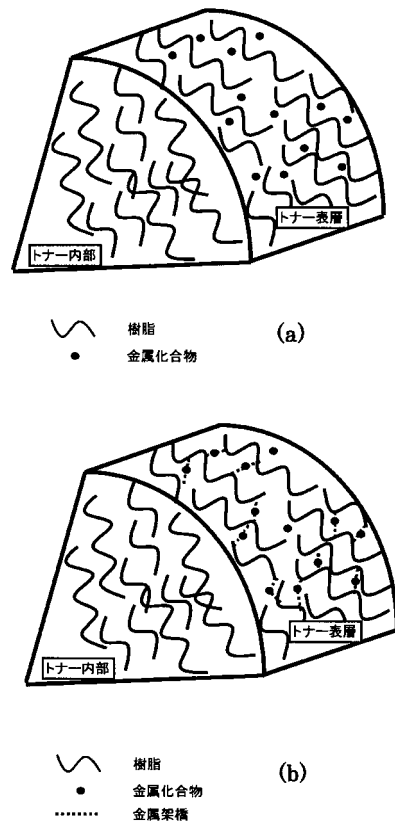
【 0 0 5 8 】

1 0 0 : トナー粒子供給口、 1 0 1 : 熱風供給口、 1 0 2 : 気流噴射部材、 1 0 3 : 冷風供給口、 1 0 4 : 第二の冷風供給口、 1 0 6 : 冷却ジャケット、 1 1 4 : トナー粒子、 1 1 5 : 高圧エア供給ノズル、 1 1 6 : 移送配管

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 塩足 吉彬
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 藤川 博之
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 中村 邦彦
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 小松 望
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 板倉 隆行
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
- Fターム(参考) 2H500 AA01 AA03 AA07 BA14 CA06 CA38 EA04C EA32B EA42C EA60A
EA61A