

(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2012-163590

(P2012-163590A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/08 2H005
 G03G 9/08 365

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-21516(P2011-21516)
 (22) 出願日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(71) 出願人 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 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 小堀 尚邦
 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 竹中 浩二
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 光沢ムラ、紙の地合いムラ等の画像弊害がなく、高品位な画像を安定的に得ることができるトナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、離型剤及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーであり、

示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、該結着樹脂は80乃至120の領域の温度P1()に吸熱ピークを有し、該離型剤は、温度P2()に吸熱ピークを有し、

該結着樹脂の吸熱ピーク温度P1()と該離型剤の吸熱ピーク温度P2()が下記式(1)を満足し、

$$P2 - 5 \leq P1 \leq P2 + 5 \quad (1)$$

該トナーは、周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、40における貯蔵弾性率G'(40)が7.0×10⁸Pa乃至2.0×10⁹Paであり、70における貯蔵弾性率G'(70)が1.0×10⁵Pa乃至1.0×10⁷Paであることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、離型剤及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーであり、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、該結着樹脂は温度 80 乃至 120 の領域の温度 P1 () に吸熱ピークを有し、該離型剤は温度 P2 () に吸熱ピークを有し、

該結着樹脂の吸熱ピーク温度 P1 () と該離型剤の吸熱ピーク温度 P2 () が下記式 (1) を満足し、

$$P2 - 5 \leq P1 \leq P2 + 5 \quad (1)$$

該トナーは、周波数 6.28 rad/sec で測定される粘弾性特性において、温度 40 における貯蔵弾性率 $G' (40)$ が $7.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 乃至 $2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、温度 70 における貯蔵弾性率 $G' (70)$ が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 乃至 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることを特徴とするトナー。

10

【請求項 2】

該離型剤の吸熱ピークの半値幅が 15 以下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】

該トナーは、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線における温度 55 乃至 80 の領域に吸熱ピークを有する第 2 の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法及びトナージェットに使用されるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真式画像形成装置の用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。写真、カタログ等の画像を電子写真方式においても印刷の品質と同等以上に高精細で出力されることが要求されている。このような写真、カタログ等の印刷画質を達成するためには、高画質化とともに、高光沢性、および均一光沢による画像形成が必要となる。

30

【0003】

一般的に、電子写真式画像形成装置における定着方法として、加熱加圧定着があり、トナー中に離型剤としてワックスを含有させることで加熱加圧定着部材との離型性を向上させることはよく知られている。

【0004】

これら離型剤は、定着時に熔融状態となりトナー中から染み出し、画像表層に離型剤層を形成し、定着部材との離形効果を発揮する。しかしながら、この離型剤層は定着部材の表面状態や急激な圧力変化の影響を受け易く、画像表面で離型剤層に偏りがある場合、出力画像表面の荒れ具合が一様でなくなり光沢ムラを引き起こすという問題を有していた。

40

【0005】

また、最近では用いられる転写材の種類も多岐にわたっており、再生紙等の紙表面の凹凸の激しいラフ紙においても同様の性能を要求される。このようなラフ紙においては、高光沢画像を出力する場合、その光沢性から紙の繊維の地合いが目立ち、さらに紙との明度コントラストの影響で黒現像においては、特に地合いが目立つ傾向にある。これらも印刷画質を達成するための問題点であった。

【0006】

これら高光沢、光沢一様性を満足すべく種々のトナーが提案されている。

【0007】

50

例えば、特許文献1においては、結着樹脂中に結晶性樹脂を含有し、定着性、耐高温オフセット性を改良する提案がなされている。この提案によれば、ある程度の光沢は得られるものの、光沢一様性においては満足いくものではなく、定着構成によっては、紙繊維の地合いが目立ち易くなる傾向があった。

【0008】

また、特許文献2においては、同様に結着樹脂中に結晶性樹脂を含有し、DSCにおける結晶性樹脂の融解ピークを挟むように2種類のワックスを含有させ、定着性、高離型性を改良する提案がされている。しかしながら、同様に光沢一様性を満足させるものではなかった。

【0009】

以上のように高光沢性、および光沢一様性を満足し、結着樹脂、離形剤の単独の改良によっては達成することが難しく、総合的なトナー設計が必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-233531

【特許文献2】特開2005-338339

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、上記問題点を解消したトナー、即ち、光沢ムラ、紙の地合いムラ等の画像弊害がなく高品位な画像が得られ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】

【0012】

本発明は、結着樹脂、離型剤及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーであり、

示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、該結着樹脂は温度80乃至120の領域の温度P1()に吸熱ピークを有し、該離型剤は、温度P2()に吸熱ピークを有し、

該結着樹脂の吸熱ピーク温度P1()と該離型剤の吸熱ピーク温度P2()が下記式(1)を満足し、

$$P2 - 5 \leq P1 \leq P2 + 5 \quad (1)$$

該トナーは、周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、温度40における貯蔵弾性率G'(40)が 7.0×10^8 Pa乃至 2.0×10^9 Paであり、温度70における貯蔵弾性率G'(70)が 1.0×10^5 Pa乃至 1.0×10^7 Paであることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、吸熱ピーク温度が同等の結着樹脂と離型剤を含有するトナーの粘弾性を制御することにより、光沢ムラ、紙の地合いムラ等の画像弊害がなく、高品位な画像を安定的に得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

このような光沢ムラや、再生紙等の紙繊維の地合いを目立たなくするため本発明者らは検討を進めた結果、結着樹脂及び離型剤の融解開始温度と、低温領域におけるトナーの弾性を制御することによりこれら問題を解決できることを見出した。

【0015】

つまり、特定温度において結着樹脂と離型剤の融解開始温度を合わせるとともに、定着機突入直後のトナー弾性を調整することにより、定着工程の加熱加圧状態での、離型剤のトナー表面への染み出し速度を制御することが可能となり、そのより画像表面の離型剤

10

20

30

40

50

層を均一化させ光沢ムラを抑制できる。さらには、トナーが過度に転写紙への染み込むことを抑制し、紙繊維の地合いを目立たなくさせることが可能となることがわかった。

【0016】

即ち、本発明は、結着樹脂の示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、温度80乃至120、好ましくは85乃至115における温度P1()において吸熱ピークを有することを特徴とする。結着樹脂の吸熱ピークP1は、結着樹脂の分子鎖の一部が配向することによって得られる結晶状態の存在を示す。従って、トナー中の結着樹脂がこのピークを起点に融解することを示す。

【0017】

結着樹脂の吸熱ピーク温度P1が80よりも低い場合、トナー全体の溶融速度が上がるため、低温定着性は向上するものの、過度にトナーが転写紙に浸透し、紙繊維の地合いが目立つ画像となる。一方、吸熱ピーク温度P1が120よりも高い場合、定着性が悪化する。

10

【0018】

また、本発明の特徴のひとつは、離型剤が温度P2()で吸熱ピークを有し、且つ結着樹脂の吸熱ピーク温度P1()との間に、

$$P2 - 5 \leq P1 \leq P2 + 5 \quad (1)$$

の関係式を満足することである。離型剤の吸熱ピークは離型剤がこのピークを起点に融解することを示す。結着樹脂の吸熱ピーク温度P1と離型剤の吸熱ピーク温度P2をほぼ同一の温度とし、結着樹脂と離型剤の溶解速度を調整することにより、離型剤のトナー表面への染み出し速度を安定化させ、出力画像表面の離型剤層を均一化させ、光沢ムラの発生の抑制することができる。

20

【0019】

$P2 - 5 > P1$ 、すなわち離型剤の融点が樹脂の吸熱ピーク温度より5よりも高い場合、結着樹脂と離型剤の溶融速度のバランスが崩れ局所的に離型剤がトナーより染み出し光沢ムラが発生し易い。また、 $P1 > P2 + 5$ 、すなわち離型剤の融点が樹脂の吸熱ピーク温度より5よりも低い場合、同様に、離型剤の溶融速度が結着樹脂の溶融速度を上回り、画像表面における離型剤層形成が不安定となり光沢ムラを引き起こし易い。

【0020】

また、本発明の離型剤は、吸熱ピークの半値幅が15以下であることが、特定の温度にて離型剤が迅速に溶融することとなり、トナーからの離型剤の染み出し速度を制御する上で好ましい。

30

【0021】

吸熱ピークの半値幅が15を超える場合、一部の離型剤成分が、結着樹脂との溶解速度のバランスを崩し、局所的な離型剤の染み出しを発生させ、画像上にシミ状のグロスマラを発生させる場合がある。

【0022】

さらに、本発明のトナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線における温度55乃至80の領域に吸熱ピークを有する第2の離型剤を含有することが紙地合いを目立たなくする上で好ましい。これは、低融点の離型剤を含有することにより、定着性が向上し、転写紙繊維との絡み合いが屈強なものになると共に、定着にトナー-転写紙間において、いち早く溶解し転写紙をコートすることにより、トナーが過度に転写紙への染み込むのを抑制しているものと考えている。

40

【0023】

第2の離型剤の吸熱ピーク温度が55未満である場合、保存性が悪化し易い。また、80超である場合、紙地合いの隠蔽効果が少なくなり易い。

【0024】

また、光沢ムラに対しては、より高融点を有する第1の離型剤が画像上の最表面に分布されるため、低融点の第2の離型剤の影響を受けづらい。

【0025】

50

また、本発明のトナーは上記特徴を有すると共にトナーの周波数 6.28 rad/sec で測定される粘弾性特性において、温度 40 における貯蔵弾性率 $G(40)$ が、 $7.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 乃至 $2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、温度 70 における貯蔵弾性率 $G(70)$ が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 乃至 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 乃至 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ であることを特徴とする。トナーの貯蔵弾性率とはその温度において、トナーが内部に蓄えられた応力を保持する能力（いわば弾性成分）を示している。本発明は結着樹脂と離型剤の吸熱ピークの温度によりトナー各成分の熔融状態を制御することを特徴としている。ただし、同時に適度な弾性を維持しないと定着工程での加圧により、トナーからの離型剤の染み出し速度にムラができてしまうととも、転写紙へのトナーの染み込み具合の調整が困難となるため、トナー化後の貯蔵弾性率の制御が非常に重要である。特に検討の結果、これら画像表面での離型剤層形成及び転写紙へのトナーの染み込み具合は、定着器突入直後の低温領域でのトナーの弾性成分の変化率に大きく影響を受け易く、この領域での貯蔵弾性率を一定の値にすることで、光沢ムラの抑制、紙地合い隠蔽に効果があることがわかった。

10

20

30

40

50

【0026】

温度 40 における貯蔵弾性率 $G(40)$ が $7.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ よりも小さい場合、この領域での弾性が不足していることを示している。そのため、常温での保存安定性が悪化する。温度 40 における貯蔵弾性率 $G(40)$ が $2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ よりも大きい場合、トナー中の結着樹脂の動き出しが遅いことを示しており、離型剤の染み出し速度が不安定となり光沢ムラを発生させ易い。

【0027】

温度 70 における貯蔵弾性率 $G(70)$ が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ よりも小さい場合、定着器突入直後のトナーの熔融が加速されるため、トナーが過度に転写紙に浸透し、紙繊維の地合いが目立つ画像となり易い。温度 70 における貯蔵弾性率 $G(70)$ が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ よりも大きい場合、定着性が悪化する。

【0028】

以上、結着樹脂に分子内の一部を配向させて結晶性を持たせ、含有する離型剤と同等の融解ポイントを持たせるとともに、トナーのガラス転移温度前後の貯蔵弾性率の値を一定の範囲に制御することで、定着性を満足させつつ、グロスマラ、紙の地合いムラの発生を抑制させたトナーを得ることが可能となる。

【0029】

本発明に使用される結着樹脂としては、分子の一部を配向させて結晶性を持たせるという点でポリエステル樹脂が好ましく、その中でも特に線状ポリエステルが良い。

【0030】

本発明において特に好ましく用いられる線状ポリエステル樹脂の成分は以下の通りである。

【0031】

2価の酸成分としては、以下のジカルボン酸又はその誘導体が上げられる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル； n -ドデセニルコハク酸、 n -ドデシルコハク酸の如きアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物又はその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル。

【0032】

本発明は結着樹脂の高分子鎖の一部を配向させることで結晶性を持たせることを特徴としている。そのため、堅固な平面構造をとり、電子系により非局在化した電子が豊富に存在することで、 π - π 相互作用により分子配向しやすい芳香族ジカルボン酸が好ましい。特に好ましくは直鎖構造をとりやすいテレフタル酸、イソフタル酸が良い。この芳香族

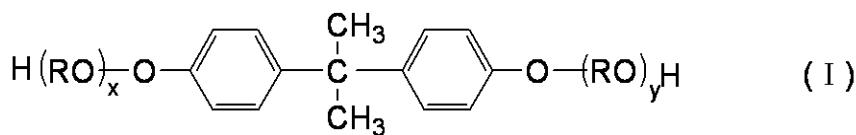
ジカルボン酸の含有量はポリエステル樹脂を構成する酸成分 100 モル% 中 50 モル% 以上であることが好ましく、より好ましくは、70 モル% 以上である。この場合には、結晶性の樹脂が得られやすく、また、吸熱ピークの温度を制御しやすくなる。

【0033】

2 価の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、ポリエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、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 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール (CHDM)、水素化ビスフェノール A、式 (I) で表されるビスフェノール及びその誘導体：

【0034】

【化 1】

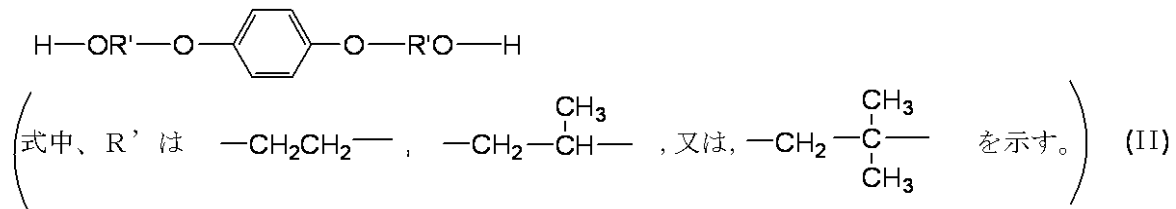


(式中、R はエチレンまたはプロピレン基であり、x、y はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x + y の平均値は 0 乃至 10 である。)

および式 (II) で示されるジオール類。

【0035】

【化 2】



【0036】

これら中でも、分子の一部を配向させ結晶性を持たせるという観点から直鎖構造をとり易い炭素数 6 以下の脂肪族アルコールが好ましい。但し、それだけでは結晶化度が高くなり、アモルファスの性質が失われてしまう。従って、上記酸とアルコールの組み合わせで得られたポリエステル樹脂の結晶構造を崩し、同一分子内にエンタルピー緩和による吸熱ピーク P1 と分子配向による吸熱ピーク P2 を両立する必要がある。そのためには、直鎖構造をとりつつ立体的に結晶性を崩すことが可能な側鎖に置換基を有するネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール等の使用が特に好ましい。これらのアルコール成分は、全アルコール成分中 20 乃至 50 モル% であることが好ましく、更には、25 乃至 40 モル% であることがより好ましい。

【0037】

本発明で使用されるポリエステル樹脂は、上述の 2 価のカルボン酸化合物および 2 価のアルコール化合物以外に、1 価のカルボン酸化合物、1 価のアルコール化合物、3 価以上のカルボン酸化合物、3 価以上のアルコール化合物を構成成分として含有してもよい。

【0038】

1 価のカルボン酸化合物としては、安息香酸、p - メチル安息香酸等の炭素数 30 以下の芳香族カルボン酸や、ステアリン酸、ベヘン酸等の炭素数 30 以下の脂肪族カルボン酸等が挙げられる。

【0039】

また、1 価のアルコール化合物としては、ベンジルアルコール等の炭素数 30 以下の芳

10

20

30

40

50

香族アルコールや、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素数30以下の脂肪族アルコール等が挙げられる。

【0040】

3価以上のカルボン酸化合物としては、特に制限されないが、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0041】

また、3価以上のアルコール化合物としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。

【0042】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法については、特に制限されるもではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、前述のカルボン酸化合物およびアルコール化合物と一緒に仕込み、エステル化反応またはエステル交換反応、および縮合反応を経て重合し、ポリエステル樹脂を製造する。ポリエステル樹脂の重合に際しては、例えば、チタントラプトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。また、重合温度は、特に制限されないが、180乃至290の範囲が好ましい。

10

【0043】

本発明で使用されるワックスは、DSCによる吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内であれば特に限定されないが、トナー中での分散のしやすさ、離型性の高さから、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。例としては次のものが挙げられる。

20

【0044】

酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステル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；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの。さらに、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、バ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；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；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などの脂肪酸金属塩（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。

30

40

【0045】

本発明において特に好ましく用いられる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、以下のものが挙げられる。アルキレンを高圧下でラジカル重合し、又は低圧下でチーグラ触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留

50

の利用や分別結晶方式により分別したものの。

【0046】

前記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、以下のものが挙げられる。金属氧化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンの如きアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

10

【0047】

該離型剤を添加するタイミングは、トナー製造中の溶融混練時において添加しても良いが結着樹脂製造時であっても良く、既存の方法から適宜選ばれる。また、これらの離型剤は単独で使用しても併用しても良い。

【0048】

該離型剤は結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下添加することが好ましい。1質量部未満の場合は望まれる離型効果が十分に得られにくい。20質量部を超える場合はトナー粒子中での分散も悪く、感光体へのトナー付着が起こりやすく、トナー画像が劣化しやすい。

20

【0049】

本発明のトナーは磁性トナーであっても非磁性トナーであっても良い。磁性トナーとして用いる場合は、磁性酸化鉄を用いることが好ましい。磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる。また、磁性酸化鉄はトナー粒子中への微分散性を向上させる目的で、製造時のスラリーにせん断をかけ、磁性酸化鉄を一旦ほぐす処理を施すことが好ましい。

【0050】

本発明においてトナーに含有させる磁性酸化鉄の量は、トナー中に25質量%以上45質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上45質量%が良い。

【0051】

これらの磁性体は795.8kA/m印加での磁気特性が抗磁力1.6kA/m以上12.0kA/m以下、飽和磁化が50.0Am²/kg以上200.0Am²/kg以下（好ましくは50.0Am²/kg以上100.0Am²/kg以下）である。さらに、残留磁化は2.0Am²/kg以上20.0Am²/kg以下のものが好ましい。

30

【0052】

磁性酸化鉄の磁気特性は、振動型磁力計、例えばVSM P-1-10（東英工業社製）を用いて測定することができる。

【0053】

非磁性トナーとして用いる場合には、着色剤としてカーボンブラックやその他、従来より知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。着色剤としては、カーボンブラックやその他、従来より知られているあらゆる顔料や染料の一種又は二種以上を用いることができる。

40

【0054】

染料としては、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハン

50

ザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0055】

本発明のトナーをフルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、次の様な着色剤が挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、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, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

10

【0056】

上記マゼンタ顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料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。マゼンタ用染料としては、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.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C.I.ディスパースバイオレット1などの油溶染料、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などの塩基性染料が挙げられる。

20

【0057】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45などである。

30

【0058】

イエロー用着色顔料としては、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, 35, 73, 83、C.I.バットイエロー1, 3, 20などが挙げられる。

【0059】

着色剤は樹脂成分100.0質量部に対して、0.1質量部以上60.0質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5質量部以上50.0質量部以下である。

【0060】

本発明のトナーには、その帯電性を安定化させるために電荷制御剤を用いることが好ましい。電荷制御剤は、その種類や他のトナー粒子構成材料の物性によっても異なるが、一般に、トナー粒子中に結着樹脂100質量部当たり0.1質量部以上10質量部以下含まれることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、本発明の結着樹脂の末端に存在する酸基あるいは水酸基と中心金属が相互作用し易い、有機金属錯体、キレート化合物が有効である。その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩が挙げられる。

40

【0061】

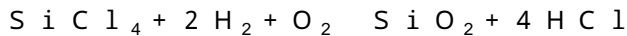
使用できる具体的な例としては、Spilon Black TRH、T-77、T-95（保土谷化学社）、BONTRON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学社）があげられる。また、電荷制御樹脂

50

も上述の電荷制御剤と併用することもできる。

【0062】

また本発明のトナーにおいては、無機微粉末としてトナー粒子表面への流動性付与能が高い、一次粒子の個数平均粒径のより小さいBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の流動性向上剤を使用してもかまわない。該流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものならば使用可能である。例えば、以下のものが挙げられる。フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、又はシリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ。好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、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、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、反応式は次の様なものである。



【0063】

また、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の如き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得られたシリカと他の金属酸化物の複合微粉体でも良い。その粒径は、平均の一次粒径として、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは $0.002\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

10

20

30

40

50

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

【0069】

好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

【0070】

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

【0071】

無機微粉末は、トナー粒子100質量部に対して0.01質量部以上8質量部以下、好ましくは0.1質量部以上4質量部以下使用するのが良い。

【0072】

本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0073】

滑剤としては、ポリ弗化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられる。中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられる。これらの外添剤はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて十分混合し本発明のトナーを得ることができる。

【0074】

本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、着色剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー又は、ボールミルの如き混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行いトナー粒子を得、更にトナー粒子にシリカ微粒子をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることが出来る。

【0075】

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（マツポー社製）。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）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）。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、マイクロジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）。分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スベディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日

10

20

30

40

50

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)。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)；レゾナシープ、ジャイロシフター(徳寿工作所社)；パイブラソニックシステム(ダルトン社製)；ソニクリーン(新東工業社製)；ターボスクリーナー(ターボ工業社製)；マイクロシフター(楨野産業社製)；円形振動篩い。

【0076】

<樹脂及びワックスの吸熱ピーク温度の測定方法>

本発明における結着樹脂及びワックスのDSC曲線の吸熱ピーク及び吸熱量は以下の方法で測定される。結着樹脂及び離型剤の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。

10

【0077】

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。

【0078】

具体的には、結着樹脂或いは離型剤の何れかを約5mg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乃至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、その後に再度昇温を行う。

20

【0079】

この2度目の昇温過程で温度80乃至120の範囲におけるDSC曲線の吸熱ピークの温度をP1とする。

【0080】

また離型剤の吸熱ピークは、上記と同様にして1度目の昇降温工程を行った後、温度30乃至200の範囲におけるDSC曲線の吸熱ピークを、本発明の樹脂及びワックスのDSC測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。80乃至120樹脂及びワックスの吸熱ピーク温度は、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。

30

【0081】

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。

【0082】

具体的には、トナー約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乃至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、続いて降温速度10/minで30まで降温し、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乃至200の範囲におけるDSC曲線の吸熱ピークを、本発明の樹脂及びワックスのDSC測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

40

【0083】

<トナーの粘弾性の測定方法>

測定装置としては、回転平板型レオメーター「ARES」(TA INSTRUMENTS社製)を用いる。

【0084】

測定試料としては、25の環境下で、錠剤成型器を用いて、トナーを直径7.9mm、厚さ2.0±0.3mmの円板状に加圧成型した試料を用いる。

【0085】

該試料を平行プレートに装着し、室温(25)から100に15分間で昇温して、試料の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。この際、

50

初期のノーマルフォースが0になるようにサンプルをセットすることが、重要である。また、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整 (Auto Tension Adjustment ON) にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。

【0086】

測定は、以下の条件で行う。

- (1) 直径7.9mmの平行プレートを用いる。
- (2) 周波数 (Frequency) は 6.28 rad/sec (1.0 Hz) とする。
- (3) 印加歪初期値 (Strain) を 0.1% に設定する。
- (4) 30乃至200の間を、昇温速度 (Ramp Rate) $2.0 / \text{min}$ で測定を行う。尚、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード (Auto Strain) で測定を行う。
- (5) 最大歪 (Max Applied Strain) を 20.0% に設定する。
- (6) 最大トルク (Max Allowed Torque) $200.0 \text{ g}\cdot\text{cm}$ とし、最低トルク (Min Allowed Torque) $0.2 \text{ g}\cdot\text{cm}$ と設定する。
- (7) 歪み調整 (Strain Adjustment) を 20.0% of Current Strain と設定する。測定においては、自動テンション調整モード (Auto Tension) を採用する。
- (8) 自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) と設定する。
- (9) 初期スタティックフォース (Initial Static Force) を 10.0 g 、自動テンションセンシティブリティ (Auto Tension Sensitivity) を 40.0 g と設定する。
- (10) 自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモジュラス (Sample Modulus) が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上である。

10

20

30

40

【0087】

<GPCによる分子量分布の測定>

40のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μl 注入して測定する。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、東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が 10^2 乃至 10^7 程度のもを用い、少なくとも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、検出器はRI (屈折率) 検出器を用いる。尚、カラムとしては市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0088】

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、25で数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ (試料の合一体が無くなるまで)、更に12時間以上静置する。その時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乃至0.5 μm 、例えばマイシヨリディスク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。また、試料濃度は、樹脂成分が0.5乃至5 mg/ml となるように調整する。

【0089】

<重量平均粒径 (D4) の測定方法>

50

トナーの重量平均粒径(D4)は、100 μ m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ない、算出した。

【0090】

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 I I」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

10

【0091】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なった。

【0092】

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 μ m」(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 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON I I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。

20

【0093】

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 μ mから60 μ mまでに設定する。

【0094】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、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。

30

(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 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以下となる様に適宜調節する。

40

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)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)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なう。

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

【0095】

50

< 磁性酸化鉄粒子の磁気特性の測定 >

東英工業製振動試料型磁力計 V S M - P 7 を使用し、試料温度 2 5 、外部磁場 7 9 5 . 8 k A / m にて測定した。

【 0 0 9 6 】

< 磁性酸化鉄粒子の平均一次粒子径の測定 >

平均一次粒子径は走査型電子顕微鏡（倍率 4 0 0 0 0 倍）で磁性酸化鉄粒子を観察し、2 0 0 個の粒子のフェレ径を計測し個数平均粒子径を求める。本実施例においては、走査型電子顕微鏡としては、S - 4 7 0 0（日立製作所製）を用いた。

【実施例】

【 0 0 9 7 】

以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【 0 0 9 8 】

まず、本発明の実施例に用いた樹脂の製法を示す。

【 0 0 9 9 】

< 結着樹脂 1 の製造例 >

テレフタル酸： 1 0 0 m o l 部

エチレングリコール： 6 5 m o l 部

ネオペンチルグリコール： 4 0 m o l 部

上記ポリエステルモノマーをエステル化触媒（ジブチルスズオキシド）と共に 5 リットルオートクレーブに仕込む。そこに、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N₂ ガスを導入しながら 2 3 0 で重縮合反応を行った。反応の進行度合いを粘度でモニターしながら行い、反応が後期に差し掛かったところで無水トリメリット酸： 5 m o l 部を加え酸価の調整を行った。このように、反応後期に添加することで、ポリエステルの基本構造に影響を与えないで酸価の調整をすることが出来る。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 1 を得た。得られた樹脂 1 の諸物性については表 2 に示した通りである。

【 0 1 0 0 】

< 結着樹脂 2 乃至 9 及び 1 1 乃至 1 2 の製造例 >

表 1 に記載のモノマーをエステル化触媒（ジブチルスズオキシド）とともに 5 リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N₂ ガスを導入しながら 2 3 0 で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 2 乃至 9 及び結着樹脂 1 1、1 2 を得た。これらの樹脂の諸物性については表 2 に示した通りである。

【 0 1 0 1 】

< 結着樹脂 1 0 の製造例 >

ポリエステル樹脂 9（7 0 モル部）と 1, 3 - プロパンジオール（1 5 モル部）とテレフタル酸（1 5 モル部）との混合物と、エステル化縮合触媒（ジブチルスズオキシド）とともに 5 リットルオートクレーブに仕込む。そこに、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N₂ ガスを導入しながら 2 3 0 で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して結着樹脂 1 0 を得た。樹脂 1 0 の諸物性については表 2 に示した通りである。

【 0 1 0 2 】

次に本発明の実施例に用いた離型剤について述べる。

【 0 1 0 3 】

< 離型剤の製造例 1 乃至 1 5 >

チーグラ触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、それぞれ吸熱ピーク温度 1 0 8（ワックス 5）、1 1 8（ワックス 6）、1 1 2（ワックス 8）の 3 種類の低分子量ポリエチレンを得た。このうち、ワックス 5 を分別結晶化で温度を変えることにより 3 種類に分割し、低分子量成分の多いワックス 7、中分子量成分の多いワックス 3、高分子量成

10

20

30

40

50

分の多いワックス4を得た。

【0104】

さらに、ワックス3を真空蒸留法により更に2分割し、そのうちの低分子量成分の多いワックス1と高分子量成分の多いワックス2を得た。

【0105】

また、ワックス9としては市販の低分子量ポリプロピレンワックス(660P:三洋化成社製)分別結晶、真空蒸留し製造した。

【0106】

また、第2の離型剤としては、パラフィンワックスを用いて、分別結晶化、真空蒸留法を用いて同様に分割処理し、表3に記載の通りの吸熱ピーク温度を有するワックス10, 12, 13, 15を得た。ワックス11としては、ベヘニン酸ベヘニルとベヘニルアルコールのエステルワックス、ワックス14としては米糖蠟を蒸留処理し低沸点成分を除いたエステルワックスを用いた。得られた離型剤の諸物性を表3に示す。

10

【0107】

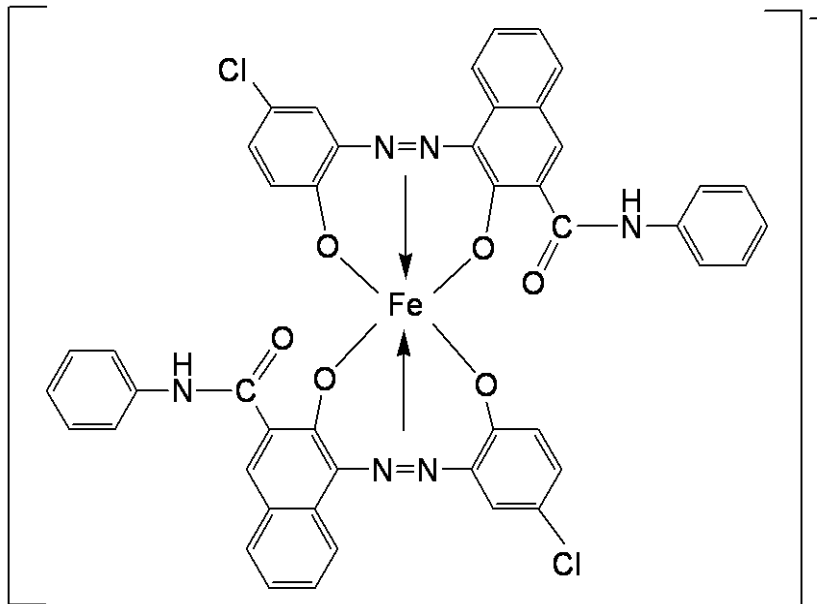
〔実施例1〕

- ・結着樹脂 100質量部
- ・磁性酸化鉄粒子 90質量部
(平均粒径0.20μm、Hc = 11.5kA/m、s = 88Am²/kg、r = 14Am²/kg)
- ・ワックス1 4質量部
- ・下記荷電制御剤 2質量部

20

【0108】

【化3】



30



【0109】

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熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径(D4)6.8μmの負摩擦帯電性のトナー粒子を得た。

40

【0110】

トナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカ微粉体1[BET比表面積150m²/g、シリカ微粉体100質量部に対しヘキサメチルジシラザン(HMDS)30質量部及びジメチルシリコンオイル10質量部で疎水化処理]を1.0質量部とチタン酸ストロンチウム微粉体(D50:1.0μm)3.0質量部を外添混合し、目開き150μmのメッシュで篩い、トナーT-1を得た。トナーの処方及び得られた物性を表3に記す。

50

【0111】

市販の複写機 *imageRUNNER iR-3245* (キヤノン(株)社製)を、毎分55枚出力が可能になるように改造し、定着器温度を180 に設定し、トナーを本発明のT-1に変更し以下の評価を行った。

【0112】

<ページ内光沢ムラ>

ページ内光沢ムラは、90 g/m²の再生転写紙を用い、A4全面ベタ、画像上12点の光沢度(グロス)を測定し、最大値と最小値との差で評価した。光沢度(グロス)は、「ハンディ型グロスメーターPG-1M」(日本電色工業株式会社製)を用い、投光角度、受光角度をそれぞれ75°として測定した。

- A: 1.0未満
- B: 1.0以上3.0未満
- C: 3.0以上4.0未満
- D: 4.0以上5.0未満
- E: 5.0以上

【0113】

<通紙による光沢度変動>

通紙によるグロス度変動は、同様に90 g/m²の再生転写紙を用い、A4全面ベタ画像を連続200枚分出力し、1枚目と200枚目の画像上12点の光沢度(グロス)の平均の差で評価した。

- A: 1.0未満
- B: 1.0以上3.0未満
- C: 3.0以上4.0未満
- D: 4.0以上5.0未満
- E: 5.0以上

【0114】

<紙の地合い状況確認>

転写紙繊維の地合いの目立ち具合については、90 g/m²の再生転写紙を用い、A3全面ベタ、白色光の下で目視で評価した。

- A: 紙の繊維の地合いムラがみられない。
- B: 紙の繊維の地合いムラが一部発生している部分がある。
- C: 紙の繊維の地合いムラが目立つ。
- D: 地合いムラが顕著で、黒色一様性の品位が悪い。

【0115】

[実施例2乃至12及び比較例1乃至6]

実施例1において、表4に示す通りに、結着樹脂及び離型剤変更する以外は同様にしてT-2乃至T-18のトナーを製造し、同様にして評価を行った。得られたトナーの物性を表4に、評価結果を表5に示す。

【0116】

[比較例7]

比較例6において、結着樹脂を、樹脂9と樹脂11を9:1の比率で混合したものを使用する以外は同様にしてトナーT-19を製造し同様にして評価を行った。得られたトナーの物性を表4に、評価結果を表5に示す。

【0117】

[比較例8]

比較例6において、結着樹脂を、樹脂10と樹脂12を7:3の比率で混合したものを使用する以外は同様にしてトナーT-20を製造し同様にして評価を行った。得られたトナーの物性を表4に、評価結果を表5に示す。

【0118】

10

20

30

40

【表 1】

| 結着樹脂No. | 成分()内はmol部 | | | | |
|---------|-------------|-----------|-----------------|----------------|---------|
| 樹脂1 | TPA(100) | EG(65) | NPG(40) | TMA(5)後添 | |
| 樹脂2 | TPA(70) | FA(30) | 1,6ヘキサンジオール(80) | NPG(20) | |
| 樹脂3 | TPA(100) | EG(70) | 1,3プロパンジオール(5) | NPG(30) | |
| 樹脂4 | TPA(90) | FA(10) | EG(75) | 1,3プロパンジオール(5) | NPG(25) |
| 樹脂5 | TPA(100) | EG(65) | NPG(40) | TMA(5)後添 | |
| 樹脂6 | TPA(100) | EG(65) | BPAAO(25) | BPAAO(10) | |
| 樹脂7 | TPA(100) | BPAAO(50) | BPAAO(50) | | |
| 樹脂8 | TPA(80) | FA(20) | EG(80) | メチルプロパンジオール(5) | NPG(20) |
| 樹脂9 | TPA(94) | TMA(6) | BPAAO(100) | | |
| 樹脂10 | 樹脂9(70) | TPA(15) | 1,3プロパンジオール(15) | | |
| 樹脂11 | AA(95) | TMA(5) | EG(100) | | |
| 樹脂12 | TPA(60) | TMA(6) | IPA(34) | BPAAO(100) | |

BPA-EO:ビスフェーラルAエチレンオキシド付加物/BPA-PO:ビスフェーラルAプロピレンオキシド付加物
 TPA:テレフタル酸/AA:アジピン酸/TMA:無水トリメリット/FA:フマル酸/NPG:ネオペンチルグリコール
 EG:エチレングリコール

10

【 0 1 1 9 】

20

【表 2】

| 結着樹脂No. | P1(°C) | Mp | Mw | Mn |
|---------|--------|-------|--------|------|
| 樹脂1 | 107 | 8000 | 9000 | 4000 |
| 樹脂2 | 83 | 8500 | 10000 | 5000 |
| 樹脂3 | 113 | 12000 | 15000 | 8000 |
| 樹脂4 | 117 | 10000 | 13000 | 6000 |
| 樹脂5 | 108 | 4800 | 6500 | 3200 |
| 樹脂6 | 107 | 10000 | 11000 | 5000 |
| 樹脂7 | 78 | 10000 | 12000 | 6000 |
| 樹脂8 | 125 | 7000 | 10000 | 4500 |
| 樹脂9 | — | 8000 | 8500 | 4000 |
| 樹脂10 | — | 8500 | 11000 | 9500 |
| 樹脂11 | — | 10000 | 12000 | 6000 |
| 樹脂12 | — | 7500 | 135000 | 6000 |

30

【 0 1 2 0 】

【表 3】

| ワックスNo. | 組成 | 吸熱ピーク温度 P2(°C) | 半値幅 (°C) |
|---------|-----------------|-------------------|-------------|
| ワックス1 | ポリエチレンワックス | 107 | 8 |
| ワックス2 | ポリエチレンワックス | 111 | 12 |
| ワックス3 | ポリエチレンワックス | 109 | 14 |
| ワックス4 | ポリエチレンワックス | 116 | 18 |
| ワックス5 | ポリエチレンワックス | 108 | 23 |
| ワックス6 | ポリエチレンワックス | 118 | 22 |
| ワックス7 | ポリエチレンワックス | 88 | 26 |
| ワックス8 | ポリエチレンワックス | 112 | 24 |
| ワックス9 | ポリプロピレンワックス | 135 | 25 |
| ワックス10 | パラフィンワックス | 75 | 5 |
| ワックス11 | ヘンニ酸ヘニルエステルワックス | 64 | 7 |
| ワックス12 | パラフィンワックス | 81 | 10 |
| ワックス13 | パラフィンワックス | 55 | 11 |
| ワックス14 | ライスワックス | 85 | 22 |
| ワックス15 | パラフィンワックス | 52 | 10 |

10

20

30

【 0 1 2 1 】

【表 4】

| | トナー No. | 樹脂 | 樹脂P1 温度(°C) | 第1ワックス | ワックス P2 温度(°C) | (P1-P2) (°C) | ワックス 半値幅 (°C) | 第2ワックス | 第2ワックス ピーク温度 (°C) | G* (40) (Pa) | G* (70) (Pa) |
|-------|------------|---------------|----------------|--------|-------------------|-----------------|---------------------|--------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| 実施例1 | T-1 | 樹脂1 | 107 | ワックス1 | 107 | 0 | 8 | ワックス10 | 75 | 1.2×10^8 | 3.5×10^8 |
| 実施例2 | T-2 | 樹脂2 | 113 | ワックス2 | 111 | 2 | 12 | ワックス11 | 64 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例3 | T-3 | 樹脂2 | 113 | ワックス2 | 111 | 2 | 12 | ワックス12 | 81 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例4 | T-4 | 樹脂2 | 113 | ワックス2 | 111 | 2 | 12 | ワックス13 | 55 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例5 | T-5 | 樹脂2 | 113 | ワックス2 | 111 | 2 | 12 | ワックス14 | 85 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例6 | T-6 | 樹脂2 | 113 | ワックス2 | 111 | 2 | 12 | ワックス15 | 52 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例7 | T-7 | 樹脂2 | 113 | ワックス3 | 109 | 4 | 14 | ワックス7 | 88 | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例8 | T-8 | 樹脂2 | 113 | ワックス4 | 116 | -3 | 18 | なし | - | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例9 | T-9 | 樹脂2 | 113 | ワックス5 | 108 | 5 | 23 | なし | - | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例10 | T-10 | 樹脂2 | 113 | ワックス6 | 118 | -5 | 22 | なし | - | 8.8×10^8 | 5.5×10^8 |
| 実施例11 | T-11 | 樹脂3 | 83 | ワックス7 | 88 | -5 | 26 | なし | - | 1.1×10^8 | 1.2×10^8 |
| 実施例12 | T-12 | 樹脂4 | 117 | ワックス8 | 112 | 5 | 24 | なし | - | 9.8×10^8 | 4.9×10^8 |
| 比較例1 | T-13 | 樹脂5 | 108 | ワックス2 | 111 | -2 | 12 | なし | - | 6.9×10^8 | 9.8×10^8 |
| 比較例2 | T-14 | 樹脂6 | 107 | ワックス2 | 111 | -3 | 12 | なし | - | 1.0×10^8 | 2.0×10^8 |
| 比較例3 | T-15 | 樹脂4 | 117 | ワックス9 | 135 | -18 | 25 | なし | - | 9.8×10^8 | 4.9×10^8 |
| 比較例4 | T-16 | 樹脂7 | 78 | ワックス7 | 88 | -10 | 26 | なし | - | 1.0×10^8 | 1.5×10^8 |
| 比較例5 | T-17 | 樹脂8 | 125 | ワックス8 | 112 | 13 | 24 | なし | - | 2.2×10^8 | 2.3×10^8 |
| 比較例6 | T-18 | 樹脂9 | - | ワックス8 | 112 | - | 24 | なし | - | 6.8×10^8 | 9.0×10^8 |
| 比較例7 | T-19 | 樹脂9 /樹脂11 | - | ワックス8 | 112 | - | 24 | なし | - | 9.8×10^8 | 5.3×10^8 |
| 比較例8 | T-20 | 樹脂10 /樹脂12 | - | ワックス8 | 112 | - | 24 | なし | - | 1.5×10^8 | 1.5×10^8 |

10

20

30

【 0 1 2 2 】

【表 5】

| | ページ内光沢 _Δ | 通紙時光沢 _Δ | 紙繊維地合い状況 |
|-------|---------------------|--------------------|----------|
| 実施例1 | A | A | A |
| 実施例2 | A | B | A |
| 実施例3 | A | B | A |
| 実施例4 | B | B | B |
| 実施例5 | B | B | B |
| 実施例6 | B | B | C |
| 実施例7 | B | C | C |
| 実施例8 | B | C | C |
| 実施例9 | C | C | C |
| 実施例10 | C | C | C |
| 実施例11 | C | D | C |
| 実施例12 | C | D | C |
| 比較例1 | E | D | D |
| 比較例2 | E | D | D |
| 比較例3 | E | E | C |
| 比較例4 | E | E | D |
| 比較例5 | E | E | D |
| 比較例6 | E | D | D |
| 比較例7 | E | D | D |
| 比較例8 | E | D | D |

10

20

30

フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 田谷 真明
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) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA14 EA03 EA10