

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5312004号
(P5312004)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月12日(2013.7.12)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/08 (2006.01)

請求項の数 5 (全 39 頁)

(21) 出願番号

特願2008-320295 (P2008-320295)

(22) 出願日

平成20年12月16日 (2008.12.16)

(65) 公開番号

特開2010-145549 (P2010-145549A)

(43) 公開日

平成22年7月1日 (2010.7.1)

審査請求日

平成23年12月15日 (2011.12.15)

(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 100126240

弁理士 阿部 琢磨

(74) 代理人 100124442

弁理士 黒岩 創吾

(72) 発明者 柳瀬 恵理子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 道上 正

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

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、着色剤、離型剤A及び離型剤Bを少なくとも含有するトナーにおいて、前記離型剤Aはカルナウバワックスであり、

前記離型剤Bは、酸価が2mgKOH/g以下、融点が60以上80以下の3官能以下のエステルワックスであり、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度9.8×10⁵N/secで荷重を加え、最大荷重9.8×10⁴Nに到達後、最大荷重のまま0.1秒間放置したときの変位量である最大変位量X100(μm)と、前記トナーの個数平均粒径D1(μm)とが、下記式(1)

$$0.05 \times 100 / D1 = 0.60 \quad (\text{式1})$$

の関係を満たすことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記離型剤A及び離型剤Bの結着樹脂100質量部に対する含有量をそれぞれWA(質量部)、WB(質量部)とした時、WAとWBがそれぞれ2.0以上であり、さらに下記式(2)

$$5.0 \leq WA + WB \leq 30.0 \quad (\text{式2})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナーは、酸価が3mgKOH/g以上20mgKOH/g以下のポリエステル樹

10

20

脂を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記カルナウバワックスの酸価が 2 mg KOH / g 以上 10 mg KOH / g 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】

前記トナーが水系媒体中で製造されたトナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット法の如き記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、高精細画像を出力する手段が要望されている。ヘビーユーザーは、多数枚の複写又はプリントによっても画質低下のない高耐久性を要求している。一方で、スマートオフィスや家庭では、高画質な画像を得ると共に、省スペース・省エネルギーの観点から装置の小型化、廃トナーの再利用又は廃トナーレス（クリーナーレス）、定着温度の低温化が要望されている。これらの目的を達成するため各々の観点からトナーの検討が行われている。

【0003】

トナーの定着性を向上させるために、トナーに離型剤としてエステルワックスを単独または複数種と併用して使用することはよく知られている。中でもカルナウバワックス等の天然物由来のワックスは、適度な酸価と融点を有するため結着樹脂との相溶性が高く、トナー中の分散性が良好である点で有用なワックスである。

【0004】

例えば、低融点の炭化水素ワックスと高融点の炭化水素ワックスと共に、融点を規定した脂肪酸エステルを含有するトナーが提案されている。脂肪酸エステルとしてカルナウバワックスを使用することにより、融点の異なる炭化水素ワックスのトナー中の分散性が向上し、定着熱ローラー汚染が発生しないことが開示されている（特許文献 1 参照）。また、結晶性ポリエステル樹脂を含有するトナーにおいて、モンタン酸エステルワックスと他のワックスを使用することにより、耐熱保存性を損なうことなく良好な低温定着性と耐ホットオフセット性を満足するトナーが提案されている（特許文献 2 参照）。更に、離型剤を含有するトナーにおいて、2種の結着樹脂と離型剤の SP 値の大小関係を規定することにより、トナー表面近傍の離型剤の存在率を高めたトナーが提案されている。この中では、一定の SP 値を有するポリエステル樹脂と、カルナバワックスにスチレンアクリルモノマーがグラフトした重合体、及びエステルワックスを使用することにより、トナー表面近傍部分のワックス存在率が全体に対して高く、低温定着性と耐ホットオフセット性と満足し、熱保存性と現像耐久性が良好であることが開示されている（特許文献 3）。

30

【0005】

しかしながら、これらのトナーは、低温低湿環境下で低温定着性や低温オフセット性が十分でなかったり、高温高湿環境下における長期の使用においては画像濃度の低下や、トナー担持体への部材融着が発生してしまったりすることが分かってきた。

【0006】

一方、現像耐久性と定着性を両立させるための検討において、トナーの内部構造を考慮する場合は、トナーの 1 粒子単位の耐ストレス性や定着性を議論することが必要となり、トナーの 1 粒子単位の硬度（微小圧縮硬度）が有効な指標となる。トナーの 1 粒子単位の硬度（微小圧縮硬度）は、トナーの変形度合い（弹性・塑性）を示す。

【0007】

40

50

例えば、低ガラス転移点を有する熱可塑性樹脂から成る熱溶融性芯材と非晶質ポリエスチルを主成分とする外殻から構成されるカプセルトナーが提案されている。このカプセルトナーにおいて、トナーの1粒子に荷重を負荷した際に圧縮される変位量と荷重の関係を特定の範囲に規定することで、低温定着性、耐オフセット性、及び耐ストレス性が両立可能であることが開示されている（特許文献4、特許文献5参照）。また、トナーの1粒子が特定の微小圧縮硬度を有することで、定着性、転写性及び耐久性のバランスに優れたトナーが提案されている（特許文献6参照）。更に、トナーの1粒子の微小圧縮試験を行つて得られる荷重-変位曲線が変曲点を有し、且つ、その変曲点の荷重が現像装置内でトナーが受ける負荷よりも大きいことを特徴とするトナーが提案されている。このトナーを用いることにより、定着工程では簡単に圧裂するものの、現像器内の耐ストレス性に優れ安定した帯電特性が得られることが開示されている（特許文献7参照）。

【0008】

しかしながら、これらのトナーは通常の条件下では定着性を満足し得るが、低温低湿環境下においては低温定着性が低下してしまう。中でも、朝一の使用時には定着器が冷えているために、初期プリント時までに定着器が十分に温まり難いので低温定着性の低下が著しくなる。

【0009】

更なる高速化、及び高精細画像が要求されている現状において、低温低湿環境下における朝一評価においても良好な定着性を維持した上で、現像耐久性を十分に満足し、部材融着の発生しないトナーが待望されている。

【特許文献1】特開2001-249486号公報

【特許文献2】特開2004-286842号公報

【特許文献3】特開2004-109485号公報

【特許文献4】特許第03003018号

【特許文献5】特許第03391931号

【特許文献6】特開2008-145950号広報

【特許文献7】特開2005-300937号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、低温定着性及び現像耐久性に優れ、トナー担持体への部材融着の発生しないトナーを提供することにある。

【0011】

本発明の目的は、低温低湿環境下においても優れた定着性を発揮し、耐低温オフセット性の良好なトナーを提供することにある。

【0012】

さらに、本発明の目的は、高温高湿環境下における長時間の使用においても画像濃度が高く、カブリの発生が抑制され、トナー担持体への部材融着の発生しないトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するための本発明は、結着樹脂、着色剤、離型剤A及び離型剤Bを少なくとも含有するトナーにおいて、

前記離型剤Aはカルナウバワックスであり、

前記離型剤Bは、酸価が2mgKOH/g以下、融点が60以上80以下の3官能以下のエステルワックスであり、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s} \text{ec}$ で荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ を負荷したときの最大変位量 $X_{100} (\mu\text{m})$ と、前記トナーの個数平均粒径 $D_1 (\mu\text{m})$ とが、下記式(1)

$$0.05 \times X_{100} / D_1 = 0.60 \quad (\text{式1})$$

10

20

30

40

50

の関係を満たすことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、低温定着性及び現像耐久性に優れ、トナー担持体への部材融着の発生しないトナーを提供することができる。

【0015】

本発明によれば、低温低湿環境下においても優れた定着性を發揮し、耐低温オフセット性の良好なトナーを提供することができる。

【0016】

さらに、本発明によれば、高温高湿環境下における長時間の使用においても画像濃度が 10 高く、トナー担持体への融着の発生しないトナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、離型剤A及び離型剤Bを少なくとも含有するトナーにおいて、

前記離型剤Aはカルナウバワックスであり、

前記離型剤Bは、酸価が2mgKOH/g以下、融点が60以上80以下の3官能以下エステルワックスであり、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、トナーの1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で荷重を加え、最大荷重 $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ に到達後、最大荷重のまま0.1秒間放置したときの変位量である最大変位量 $X_{100} (\mu\text{m})$ と、前記トナーの個数平均粒径 $D_1 (\mu\text{m})$ とが、下記式(1)

$$0.05 \times 100 / D_1 = 0.60 \quad (\text{式1})$$

の関係を満たすことを特徴とする。

【0018】

本発明者らは、カルナウバワックスと、酸価と融点を規定した3官能以下のエステルワックスを含有し、さらに微小圧縮試験における最大変位量 X_{100} と D_1 の比の値を一定の範囲に制御することで、これまで困難であった定着性と現像耐久性の両立に成功した。さらには、低温低湿環境下における低温定着性と、高温高湿環境下における耐久現像性の両立に非常に効果的であることを見出し、本発明に至った。

【0019】

上記条件の本発明のトナーに対する微小圧縮試験において、最大変位量 X_{100} と個数平均粒径 D_1 との関係が $0.05 \times 100 / D_1 = 0.60$ であるということは、この時のトナー粒径の変形率が5%以上60%以下であることを意味する。本発明者らが検討したところ、上記特性を有する本発明のトナーは、現像装置内で負荷を受けたとしても変形率60%以下に形状を維持するため、トナー担持体への部材融着の発生が抑制できる。さらには、高温高湿環境下における長期の使用においても濃度低下が抑制され、安定した画像を得ることができる。

【0020】

X_{100} / D が0.60より大きい場合は、現像装置内で受けるストレスによるトナーの変形が大きく、トナー担持体への部材融着が発生し易くなってしまう。また、長期の使用においてはトナー劣化が進み、帯電性の低下によりカブリの悪化、画像濃度の低下が発生してしまう。

【0021】

一方、 X_{100} / D が0.05より小さい場合は、トナーとしての剛性が非常に高くなるため現像耐久性には優れるものの、つぶれ難くなるため低温定着性が低下してしまう。特に、低温低湿環境下における朝一使用において低温オフセット性のレベルが悪化してしまう。

【0022】

さらに、本発明においては、最大変位量 X_{100} と個数平均粒径 D_1 との関係が0.1

10

20

30

40

50

$0 \times 100 / D 1 0 . 5 0$ であることが好ましい。この範囲にあることで、耐久における濃度安定性やカブリ特性がより良好なものとなる。加えて、低温低湿環境下における低温定着性や低温オフセット性に優れる。

【0023】

上記微小圧縮試験における最大変位量 X_{100} は、トナーの製造方法や製造条件、及び使用する離型剤やその他添加剤の物性等を調節することで満たすことが可能である。

【0024】

本発明のトナー（実施例1のトナー1）の、微小圧縮試験における荷重 - 変位曲線を表したグラフを図1に示す。

【0025】

本発明のトナーは、離型剤Aとしてカルナウバワックスを含有することを特徴とする。天然物であるカルナウバワックスは適度な酸価と融点、及び結晶性を有するため結着樹脂への相溶性が非常に高い。よってトナー中で微細な分散状態を取り易く、定着時における結着樹脂の可塑化を促進するため非常に好ましい。加えて、本発明のトナーを水系媒体中で製造する場合には、酸価を利用してカルナウバワックスをトナー表面近傍に偏在させることができると考えられる。これにより、低温低湿環境下のような、低温定着性に厳しい条件においてもトナーからのワックスの染み出し速度が速く、十分な低温定着性が得られる。

【0026】

さらに、本発明のトナーは、離型剤Bとして酸価が 2 mg KOH / g 以下、融点が 60 以上 80 以下の3官能以下のエステルワックスを含有することを特徴とする。カルナウバワックスと共にこのようなエステルワックスを併用することにより、本発明の効果を得ることができる。詳細は分からぬが、本発明者らが検討したところ以下のように考えている。非加熱時においては、酸価を殆ど持たないエステルワックスは、比較的高い酸価を有するカルナウバワックスとは、トナー中では非相溶状態で存在していると考えられる。ここで、さらに本発明のトナーを水系媒体中で製造することにより、トナー表面近傍にはカルナウバワックスが微分散し、トナーの内部には低融点のエステルワックスが存在するという理想的なトナー構造をとることができる。粉碎法による製造においても、多段階の表面処理工程を経ることにより理想のトナー構造に近づけることができる。このようなトナーであると、加熱定着時においては、酸価を有するカルナウバワックスは微分散しているため結着樹脂を可塑化しながら素早く染み出していく。さらに、この時同じエステル構造でありカルナウバと馴染み易い低融点のエステルワックスのトナー表面への染み出しも促進されると考えられる。

【0027】

従来このようなワックス処方でトナーを製造した場合、現像時や転写時に受ける負荷によりカルナウバワックスが染み出してしまうため、トナー担持体への部材融着が発生し易く、現像耐久性に関わる種々の問題があった。本発明においては、微小圧縮試験における値、つまりトナー硬度を一定の範囲に制御することで、低温定着性と現像耐久性の両立を実現することができたものである。

【0028】

カルナウバワックスと共に使用するエステルワックスの酸価が 2 mg KOH / g より大きい、及び／または融点が 60 より低い場合は、カルナウバワックスと同様に結着樹脂との相溶性が高くなり、トナー中で微分散し易くなる。さらに、水系媒体中で製造する場合には、カルナウバワックスと同様にトナー表面近傍に偏在し易くなる。結果として、カルナウバワックスとエステルワックスを合わせた多量のワックスがトナー表面近傍に微分散状態で存在することになる。このようなトナーであると、現像時や転写時に受けるストレス（熱や圧力）により簡単にワックスがトナー表面へ染み出し易い。さらには、本発明のトナーに対する微小圧縮試験において、最大変位量 X_{100} と個数平均粒径 $D1$ との関係を $0 . 0 5 \times 100 / D 1 0 . 6 0$ に保つことが困難になり、トナー担持体への部材融着が発生し易く、高温高湿環境下における耐久においては画像濃度が低下し易くなってしまう。

10

20

30

40

50

【0029】

また、エステルワックスの融点が80より高い場合は、部材融着や耐久現像性の面では優れるものの、低温低湿環境下における低温定着性が劣ってしまう。

【0030】

さらに、本発明のトナーにおいてカルナウバワックスと共に使用するエステルワックスは、3官能以下のエステルワックスである。3官能以下であると、結着樹脂への適度な溶解性を有するため、定着時におけるトナーの可塑化が促進される。さらに、加熱定着時においてはカルナウバワックスと馴染み易いため、カルナウバワックスによるトナー表面への染み出し促進効果が効率良く得られるので好ましい。一方、エステルワックスが4官能以上の場合は、トナー表面への染み出し速度が遅くなるため、低温低湿環境下における低温定着性や低温オフセット性が低下する。

10

【0031】

本発明のトナーに使用可能な離型剤Aとしては、カルナウバワックス、または遊離脂肪酸を一定量取り除いた脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスも使用することができる。いずれにしても、本発明のトナーに使用されるカルナウバワックスの酸価は、2mg KOH/g以上10mg KOH/g以下であることが好ましい。カルナウバワックスの酸価が2mg KOH/g以上であると、結着樹脂への溶解性が高く、良好な微分散状態を得ることができる。さらに、水系媒体中で製造する場合には、カルナウバワックスのトナー表面近傍での存在状態を制御することが容易になるため好ましい。一方、カルナウバワックスの酸価が10mg KOH/g以下であることで、トナーに含有される着色剤やその他添加剤の分散性を良好に保つことができるため、耐久における濃度やカブリが安定化するため好ましい。

20

【0032】

また、本発明のトナーに使用可能な離型剤Bとしては、酸価が2mg KOH/g以下、融点が60以上80以下の3官能以下のエステルワックスである。具体的には、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸ベヘニル等の飽和脂肪酸モノエステル類；セバシン酸ジベヘニル、ドデカン二酸ジステアリル、オクタデカン二酸ジステアリル等の飽和脂肪族ジカルボン酸と飽和脂肪族アルコールとのジエステル化物；ノナンジオールジベヘネート、ドデカンジオールジステアレート等の飽和脂肪族ジオールと飽和脂肪酸とのジエステル化物；グリセリントリベヘネート、グリセリントリステアレート等のトリアルコール類と飽和脂肪酸のトリエステル化物；グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート等のトリアルコール類と飽和脂肪酸との部分エステル化物；等が挙げられる。

30

【0033】

本発明においては、離型剤Aや離型剤Bの他に、公知のワックスを添加することができる。具体的には、例えば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、フィッシャートロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族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物；モンタン酸エステルワックス等の、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；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等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；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等の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等の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等の芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、フ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等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているも

40

50

の) ; 脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等の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等の、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等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物 ; 炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸 ; 等が挙げられる。

【0034】

本発明においては、前記離型剤A(カルナウバワックス)及び離型剤Bの結着樹脂100質量部に対する含有量をそれぞれWA(質量部)、WB(質量部)とした時、WAとWBがそれぞれ2.0以上であり、さらに下記式(2)

$$5.0 \leq WA + WB \leq 30.0 \quad (式2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

【0035】

離型剤の含有量を式(2)のように規定することで、本発明の効果がより一層高まる。WAとWBをそれぞれ2.0質量部以上含有することで、それぞれの離型剤の特性を効率良く発揮することができ、定着時におけるワックスの染み出しが十分なものとなる。そのため、低温低湿環境下における朝一使用においても高い低温定着性を達成することができる。さらに、WAとWBの和が5.0質量部以上であると、低温オフセットの発生を高いレベルで抑制することができるようになる。一方、WAとWBの和が30.0質量部以下であると、離型剤の各トナー1粒子への均一分散性が高まるため、高温高湿環境下での耐久試験においても高い画像濃度を維持することができるようになる。

【0036】

本発明のトナーは、個数平均粒径D1が3.0μm以上8.0μm以下であることが好ましい。トナーの個数平均粒径D1は、高画質化という点から8.0μm以下であることが好ましい。一方、トナーの個数平均粒径D1が3.0μm以上であると、鏡像力やファンデルワールス力に起因するトナーの感光ドラムへの付着力が小さくなり、転写性が良好になるため好ましい。

【0037】

本発明のトナーは、平均円形度が0.950以上1.000以下であることが好ましい。トナーの平均円形度が上記範囲を満たす場合、転写性に非常に優れるため好ましい。また、トナー形状が丸く均一であるため、帶電量も均一になり易く、選択現像が発生しないため長期の使用において濃度やカブリの安定性が向上するため好ましい。

【0038】

上記トナーの平均円形度は、トナーの製造方法や製造条件などを調節することで満たすことが可能である。

【0039】

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。

【0040】

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

【0041】

次に、上記面積Sと周囲長Lを用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子

10

20

30

40

50

像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度 C は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

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

【0042】

粒子像が円形の時に円形度は 1 になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度 0.200 ~ 1.000 の範囲を 800 分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

【0043】

次に本発明におけるトナーの製造方法を説明する。

10

【0044】

本発明のトナーは、公知のいずれの方法によっても製造することが可能であるが、分散重合法、会合凝集法、懸濁重合法など水系媒体中でトナーを製造する方法は、トナー形状及び離型剤のトナー中での分散性を制御しやすく、本発明のトナー物性を得やすいため好ましい。これらの方法のうち、円形度が高く表面が均一な粒子を容易に得ることができる点、及び溶媒に溶剤を使用しないといった製造コスト面から、懸濁重合法を用いるのが最も好ましい。

【0045】

製造法の一例として懸濁重合法によるトナーの製造について説明する。懸濁重合法では重合性单量体中に、着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤等のトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散させる。こうして得られた单量体系（单量体組成物）を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナーサイズとするほうが、得られるトナーの粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性单量体に他の添加剤を添加する時に同時に加えて良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性单量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

20

【0046】

造粒後は通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

30

【0047】

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

40

【0048】

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

50

脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことができる。

【0049】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2以上20質量部以下を単独でまたは2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

【0050】

また微粒化されたトナーを目的とする場合には、0.001以上0.1質量部以下の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムが挙げられる。

【0051】

本発明においては、前記重合反応におけるpH（及び温度）を調整することで、本発明の離型剤A（カルナウバワックス）のトナー中の存在状態を好ましく制御することができる。具体的には、反応初期にはアルカリ条件（pH8以上pH11以下）で反応を行うことが好ましい。アルカリ条件下で重合反応を行うことにより、酸価を有するカルナウバワックスのトナー表面近傍への偏在を促進させることができる。さらに、その後重合性単量体の転化率が60%以上100%以下になった時点で酸性条件（pH4以上pH7以下）にpHを調整し、同時に重合温度をカルナウバワックスの融点と同じまたは低い温度（好ましい温度差は0以上5以下）に調整することが好ましい。重合反応終期においてpHを酸性条件に変更することにより、トナー最表面に存在するカルナウバワックス中の遊離脂肪酸成分をトナー内部に内包化させることができる。この時、カルナウバワックスの融点と同じまたは低い温度（好ましい温度差は0以上5以下）に調整することにより、主成分のエステル成分ではなく、遊離脂肪酸成分のみを選択的にトナー内部へ内包化できると考えられる。さらに、この時離型剤Bは融点同等またはそれ以上の温度で加熱されることになるため、トナー内部への内包化がより促進される。

【0052】

上記したように重合反応条件を調整し、離型剤A（及び離型剤B）のトナー中の存在状態を制御することにより、本発明のトナーの微小圧縮試験におけるX₁₀₀/D1の値を好ましい範囲に満たすことができる。

【0053】

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

【0054】

重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。

【0055】

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

【0056】

10

20

30

40

50

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

【0057】

本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単量体の 0.001 質量% 以上 15 質量% 以下である。

【0058】

ここで、架橋剤としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。20

【0059】

本発明のトナーで使用される着色剤としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素を加えた合金、マグネタイト、ヘマタイト、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック、フタロシアニンが挙げられる。これらは表面を処理して用いても良い。

【0060】

本発明のトナーに磁性体を使用する場合には、従来公知の磁性材料が用いられる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Ni のような金属あるいはこれらの金属と Al、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、V のような金属との合金；及びこれらの混合物等が挙げられる。30

【0061】

具体的には、四三酸化鉄(Fe₃O₄)、三二酸化鉄(-Fe₂O₃)、酸化鉄亜鉛(ZnFe₂O₄)、酸化鉄イットリウム(Y₃Fe₅O₁₂)、酸化鉄カドミニウム(CdFe₂O₄)、酸化鉄ガドリニウム(Gd₃Fe₅O₁₂)、酸化鉄銅(CuFe₂O₄)、酸化鉄鉛(PbFe_{1.2}O_{1.9})、酸化鉄ニッケル(NiFe₂O₄)、酸化鉄ネオジム(NdFe₂O₃)、酸化鉄バリウム(BaFe_{1.2}O_{1.9})、酸化鉄マグネシウム(MgFe₂O₄)、酸化鉄マンガン(MnFe₂O₄)、酸化鉄ランタン(LaFeO₃)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。本発明では磁性材料として、少なくとも磁性酸化鉄を含有し、必要に応じて一種又は二種以上の他の金属を任意に選択して使用することが可能である。40

【0062】

このような磁性酸化鉄は、窒素吸着法による BET 比表面積が好ましくは 2 以上 30 m² / g 以下、特に 3 以上 28 m² / g 以下であり、更にモース硬度が 5 以上 7 以下のものが好ましい。

【0063】

また、磁性酸化鉄の形状としては、8面体、6面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球状、不定形の如き異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。こういった形状は、SEMなどによって確認することができる。

【0064】

磁性酸化鉄の粒度としては、0.03 μm 以上の粒径を有する粒子を対象とした粒度の測定において、個数平均粒径が0.1 μm 以上0.3 μm 以下であり、かつ0.03 μm 以上0.1 μm 以下の粒子が40個数%以下であることが好ましい。

【0065】

個数平均粒径が0.1 μm 未満の磁性酸化鉄を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなったりするなど、一般的に好ましいものではない。また、磁性酸化鉄の表面積が増大するために分散性が低下し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性酸化鉄の着色剤としての効果が弱くなり、画像の濃度が不足することもあり、好ましいものではない。

【0066】

一方、磁性酸化鉄の個数平均粒径が0.3 μm を超えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まったり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まったり、分散物の沈降安定性などが低下するため好ましくない。

【0067】

またトナー中において、該磁性酸化鉄の0.1 μm 以下の粒子が40個数%を超えると、磁性酸化鉄微粒子の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中に凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電性を損なったり、着色力が低下したりする可能性が高まるため40個数%以下であることが好ましい。さらに30個数%以下とすると、その傾向はより小さくなるため好ましい。

【0068】

また、本発明においては、磁性酸化鉄微粒子中の0.3 μm 以上の粒子が10個数%以下であることが好ましい。10個数%を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向になることに加え、同じ使用量であっても個数的に少ないとトナーの表面近傍まで存在させること及び各トナー1粒子に均一個数を含有させることが確率的に難しくなり、好ましくない。より好ましくは5個数%以下とするのが良い。

【0069】

これらの磁性酸化鉄の79.58 kA/m (1kエルステッド) 印加での磁気特性は、抗磁力が1.5 kA/m 以上12 kA/m 以下、飽和磁化が30 Am^2/kg 以上120 Am^2/kg 以下(好ましくは40 Am^2/kg 以上80 Am^2/kg 以下)、残留磁化が1 Am^2/kg 以上10 Am^2/kg 以下のものが好ましい。なお磁性体の磁気特性は、25，外部磁場79.6 kA/m の条件下において振動型磁力計、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。

【0070】

本発明のトナーを重合法に適用する場合には、磁性体として使用される磁性酸化鉄微粒子は、疎水化処理されたものであることが好ましい。この疎水化処理を調整することで、磁性酸化鉄のトナー中の存在状態をコントロールできる。

【0071】

磁性酸化鉄表面をカップリング剤等で処理する方法としては、乾式処理と湿式処理の二つがある。本発明ではどちらの方法で行っても良いが、水系媒体中での湿式処理方法は、気相中での乾式処理に比べ、酸化鉄粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性酸化鉄間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄はほぼ一次粒子の状態でカップリング剤による表面処理されるようになるため好ましい。

【0072】

本発明において磁性酸化鉄の表面処理に使用できるカップリング剤としては、例えば、

10

20

30

40

50

シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式 (A)

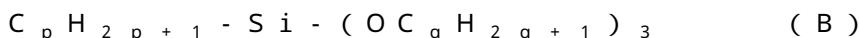


[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1以上3以下の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、メタクリル基、フェニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1以上3以下の整数を示す。]

で示されるものである。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0073】

特に、式 (B)



[式中、pは2以上20以下の整数を示し、qは1以上3以下の整数を示す]

で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して磁性酸化鉄表面を疎水化処理するのが良い。

【0074】

上記式におけるpが2より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難となることがある、またpが20より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄を十分に分散させることが困難となることがある。また、qが3より大きいと、シランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなることがある。

【0075】

よって、式中のpが2以上20以下の整数(より好ましくは、3以上15以下の整数)を示し、qが1以上3以下の整数(より好ましくは、1又は2の整数)を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが好ましい。その処理量は処理前の磁性酸化鉄微粒子100質量部に対して、0.05質量部以上20質量部以下、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下とするのが良い。

【0076】

磁性酸化鉄の表面処理として水系媒体中でカップリング剤により処理するには、水系媒体中で適量の磁性酸化鉄及びカップリング剤を攪拌する方法が挙げられる。

【0077】

水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1質量%以上5質量%以下添加するのが良い。pH調整剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられる。

【0078】

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機(具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置)で、酸化鉄微粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分におこなうのが良い。

【0079】

本発明においては、磁性酸化鉄の疎水性をより高めるために、カップリング剤による表面処理後のスラリーをろ過、乾燥させた後、60~80の低温で熱処理を行うことができる。低温熱処理を行うことで、カップリング処理の均一性が非常に高くなり、凝集・合一のない磁性酸化鉄を得ることが可能になる。さらに、重合法によるトナー製造時において、一部カップリング処理の不十分な処理剤が単量体中へ溶出することもない。また、処理剤のはがれた磁性体同士が凝集することもなく、磁性酸化鉄が高度に一次分散されたト

10

20

30

40

50

ナーを得ることが可能になる。

【0080】

こうして得られる磁性酸化鉄は表面が均一に疎水化処理されているため、重合性単量体組成物中における分散性が非常に良好であり、磁性酸化鉄の含有率が揃ったトナーを得ることができるようになる。このためトナー1粒子個々の剛性や現像耐久性も均一に高いものにできる。

【0081】

本発明のトナーに用いられる磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。

【0082】

硫酸第一鉄水溶液などの第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上(好ましくはpH8以上pH10以下)に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。 10

【0083】

次に、種晶を含むスラリー状の液に、前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6以上pH10以下に維持しつつ空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌する。カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解碎することで疎水化処理磁性酸化鉄が得られる。あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。 20

【0084】

いずれにせよ、水溶液中で生成した未処理の磁性酸化鉄を、乾燥工程を経る前の含水スラリーの状態で疎水化することが好ましい。これは、未処理の磁性酸化鉄をそのまま乾燥してしまうと粒子同士の凝集による合一が避けられず、こういった凝集状態の粉末にたとえ湿式疎水化処理を行っても均一な疎水化処理が難しいためである。 30

【0085】

磁性酸化鉄微の製造の際に第一鉄塩水溶液に用いる第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、硫酸第一鉄以外には更に塩化鉄等が可能である。

【0086】

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法では一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5mol/L以上2mol/L以下の硫酸第一鉄水溶液が用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。また、反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。 40

【0087】

本発明においては、このようにして製造された疎水性磁性酸化鉄を使用することが好ましい。

【0088】

本発明のトナーに用いる磁性酸化鉄は、結着樹脂100質量部に対して、10質量部以上200質量部以下用いることが好ましく、より好ましくは20質量部以上180質量部以下、更に好ましくは40質量部以上160質量部以下である。磁性酸化鉄の配合量が10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を超えると、トナー担持体への磁力による保持が強まり現像性が低下したり、個々のトナー1粒子への磁性酸化鉄の均一な分散が難しくなったりするだけでなく、定着性が低下してしまうことがある。 50

【0089】

本発明では、重合性单量体系にさらに樹脂を添加して重合することが好ましい。例えば、单量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の单量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分の内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。その使用量としては、重合性单量体100質量部に対して1質量部以上30質量部以下が好ましい。1質量部以上使用することで添加効果が十分に得られる。一方、使用量を30質量部以内にすることで重合トナーの粒径制御が容易になり、さらに着色剤や離型剤の分散性が良好なものとなる。またこれら極性官能基を含む高分子重合体としては、数平均分子量が3000以上のものが好ましく用いられる。数平均分子量が3000以上であると、現像性、耐ブロッキング性などの保存性が良化する。また、单量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を单量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

10

【0090】

本発明のトナーは、重合性单量体に添加する樹脂としてポリエステル樹脂を添加することが好ましい。ポリエステル樹脂を添加することにより、本発明の微小圧縮試験における X_{100}/D_1 の好ましい範囲を得ることが容易になる。中でも、酸価が3mg KOH/g以上20mg KOH/g以下のポリエステル樹脂を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂の酸価が3mg KOH/g以上であると、水系媒体中での製造においてトナー表面への相分離が促進されてワックス成分の内包化が進むため、 X_{100}/D_1 の値が0.6を超えることが少なくなり、保存性が高まるので好ましい。一方、酸価が20mg KOH/g以下のポリエステル樹脂を使用することで、離型剤の各トナー1粒子への均一分散性が高まるだけでなく、着色剤やその他添加剤の分散性も良好に保つことができる。このため、高温高湿環境下における長期の使用においても濃度低下やカブリの悪化がなく、良好な現像性を安定して得ることができる。

20

【0091】

さらに、ポリエステル樹脂の重合触媒を選択することによりトナー強度を調整することができるため、本発明の微小圧縮試験における X_{100}/D_1 の好ましい範囲を得ることがさらに容易になる。本発明のトナーに添加されるポリエステル樹脂としては、トナーに適度な強度を持たせるために、重合触媒としてポリアルカルノールアミンを配位子とするチタン化合物を使用したポリエステル樹脂を添加することが好ましい。このようなポリエステルを使用すると、チタン化合物が重合反応の際に結着樹脂中に取り込まれつつ反応するため、チタン及び配位子起因の特異的な構造を取ることで、トナー強度向上効果を得ていると考えられる。

30

【0092】

チタン含有触媒として好ましいものは、チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)、チタニウムジヒドロキシビス(ジエタノールアミネート)、チタニルビス(トリエタノールアミネート)、これらの重縮合物、及びこれらの併用である。更に好ましくは、チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)である。

40

【0093】

これらのチタン含有触媒は、例えばチタニウムジアルコキシビス(アルコールアミネート)を水存在下で70以上90以下にて反応させることで安定的に得ることが出来る。

【0094】

次に本発明のトナーを粉碎法によって製造する場合について説明する。

50

【0095】

結着樹脂、磁性粉体、及び必要に応じて他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化し、その後、固化物を粉碎し、粉碎物を分級することによりトナーを得る方法が好ましい。

【0096】

本発明においては、粉碎法で得られたトナーの微小圧縮試験における変位量とワックスの分散を制御するためには、多段階の表面処理工程を経ることが好ましい。具体的には、結着樹脂、着色剤、及び離型剤Bから一旦トナー粒子を作成する。このトナー粒子を離型剤Aの微粉碎物で表面処理を行い、さらに結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂粒子等で表面処理を行うことが好ましい。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率の点からは、多分割分級機を用いることが好ましい。

10

【0097】

粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いて行うことができる。平均円形度の高い現像剤を得るために、さらに熱をかけて粉碎したり、または補助的に機械的衝撃を加える処理をすることも好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナーを熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いてもよい。

【0098】

機械的衝撃力を加える方法としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法がある。また、ホソカワミクロン社製のメカノフージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法を用いてもよい。

20

【0099】

機械的衝撃を加える処理をする場合には、処理時の雰囲気温度をトナーのガラス転移点T_g付近の温度（すなわち、ガラス転移点T_gの±30°の範囲の温度）とすることが、凝集防止と生産性の観点から好ましい。

【0100】

本発明において、粉碎法で製造する場合に使用される結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分を含むハイブリッド樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられるが、特に限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。このうち特に、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂などが定着性などの点で好ましい。

30

【0101】

本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

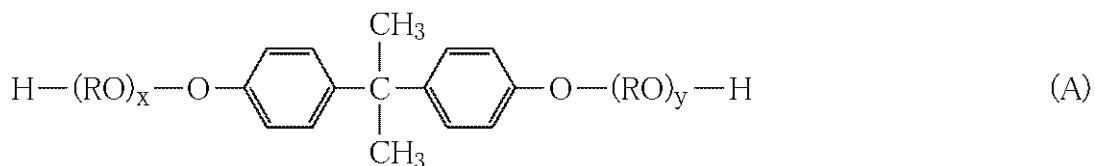
【0102】

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、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また（A）式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

40

【0103】

【化1】



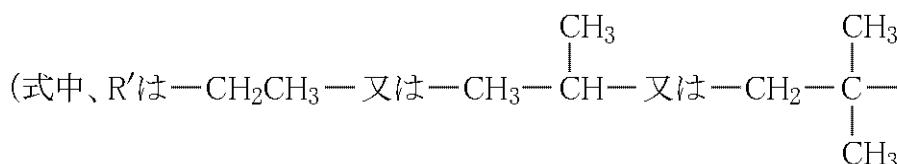
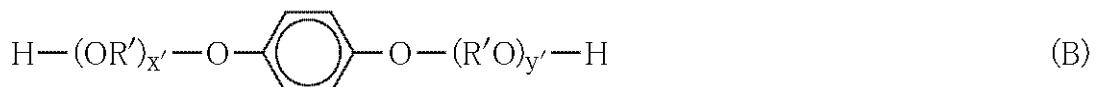
【0104】

(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 ~ 10 である。) 10

(B) 式で示されるジオール類；

【0105】

【化2】



【0106】

x' 、 y' は、0 以上の整数であり、かつ、 $x + y$ の平均値は 0 ~ 10 である。)

【0107】

2 倍の酸成分としては、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、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、又は低級アルキルエステル；こはく酸、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又はアルキルコハク酸類又はその無水物、又は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、又は低級アルキルエステル。

【0108】

また架橋成分として働く 3 倍以上のアルコール成分や 3 倍以上の酸成分を単独で使用するか、もしくは併用することが好みしい。

【0109】

3 倍以上の多価アルコール成分としては、以下のものが挙げられる。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。

【0110】

他の 2 倍アルコール類としては、以下のものが挙げられる。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 - ブテンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオールの如き炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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の如きアルキレンエ - テルグリコール類；1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A の如き炭素数

30

40

50

6～30の脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSの如きビスフェノール類；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド（EO、PO、ブチレンオキシド等）2～8モル付加物。

【0111】

他の3価以上のアルコール類としては、以下のものが挙げられる。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の如き炭素数3～20の脂肪族多価アルコール；1,3,5-トリヒドロキシルメチルベンゼンの如き炭素数6～20の芳香族多価アルコール；これらのアルキレンオキサイド付加物。

10

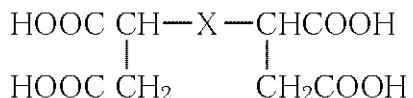
【0112】

また、三価以上の多価カルボン酸成分としては、以下の多価カルボン酸及びその誘導体が挙げられる。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-ジカルボキシル-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ル）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、低級アルキルエステル；次式

20

【0113】

【化3】



【0114】

（式中Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5以上30以下のアルキレン基又はアルケニレン基）

30

で表わされるテトラカルボン酸；これらの無水物、低級アルキルエステル。なかでも、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およびこれらの無水物、低級アルキルエステルが好ましい。

【0115】

本発明に用いられるアルコール成分としては40mol%以上60mol%以下、好ましくは45mol%以上55mol%以下、酸成分としては60mol%以上40mol%以下、好ましくは55mol%以上45mol%以下であることが好ましい。また三価以上の多価の成分は、全成分中の5mol%以上60mol%以下であることが好ましい。

40

【0116】

該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。ポリエステル樹脂の重合反応は通常触媒の存在下温度150以上300以下、好ましくは温度170以上280以下の条件下で行われる。また反応は常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができる。

【0117】

上記触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。スズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウムの如き金属；これら金属含有化合物（ジブチルスズオキサイド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢

50

酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン)。

【0118】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、以下のものが挙げられる。ビニルトルエンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルの如きメタクリル酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸エステル；アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル。これらのビニル系単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0119】

ポリエステル樹脂成分及びスチレン-アクリル系樹脂成分からなるハイブリッド樹脂を合成する場合、上述のポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分の両方と反応し得るモノマー成分を含むことが必要である。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちスチレン-アクリル系樹脂成分と反応し得るものとしては、例えはフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。スチレン-アクリ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、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0120】

ハイブリッド樹脂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、どちらか一方もしく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。

【0121】

本発明のトナーには、帯電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。

【0122】

具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらの荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して0.5以上10質量部以下使用することが好ましい。しかしながら、本発明の画像形成方法に關わるトナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層圧規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0123】

より具体的には、負帯電用として、例えはS p i l o n B l a c k T R H、T-77、T-95(保土谷化学社)、B O N T R O N(登録商標)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89(オリエント化学社)がより好ましいものとして挙げられ、正帯電用として、例えはT P - 302、T P - 415(保土谷化学社)、B O N T R O N(登録商標)N-01、N-04、N-07、P-51(オリエント化学社)、コピーブルーパー(クラリアント社)が好ましいものとして挙げられる。

【0124】

10

20

30

40

50

本発明のトナーは、上述したトナー粒子に、トナーの種類に応じた種々の材料を外添して用いられる。外添される材料としては、例えば無機微粉体等のようにトナーの流動性を向上させる流動性向上剤や、金属酸化物微粒子等のようにトナーの帯電性を調整するための導電性微粉体等の外添剤が挙げられる。

【0125】

上記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トナーの流動性を向上し得るものが挙げられる。このような流動性向上剤としては、例えば湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ；これらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ；等が挙げられる。

10

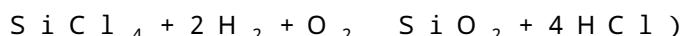
【0126】

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以上であることが好ましく、50m²/g以上であることがより好ましい。流動性向上剤は、流動性向上剤の種類によって異なるが、例えばトナー粒子100質量部に対して0.01質量部以上5質量部以下を配合することが好ましく、0.1質量部以上3質量部以下を配合することがより好ましい。

【0127】

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。このようなシリカは、例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次式で示されるものである。

20



【0128】

この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン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、本発明で流動性向上剤として利用されるシリカ微粉体はそれらも包含する。その粒径は、平均一次粒径として0.001μm以上2μm以下の範囲内であることが好ましく、特に0.002μm以上0.2μm以下の範囲内であることがより好ましい。

30

【0129】

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、例えば以下のような商品名で市販されているもの、すなわち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（Fransil社）等が挙げられる。

【0130】

本発明では、上記シリカ微粉体は、疎水化処理されていることが好ましい。また上記シリカ微粉体は、メタノール滴定試験によって測定される疎水化度が30度以上80度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、トナーの濡れ性を制御する上で特に好ましい。なお上記疎水化度は、水中で搅拌されている所定量のシリカ微粉体にメタノールを滴下し、シリカ微粉体の沈降終了時におけるメタノール及び水の液状混合物中におけるメタノールの百分率として表される。シリカ微粉体の疎水化方法としては、例えばシリカ微粉体と反応し、又はシリカ微粒子に物理吸着する有機ケイ素化合物やシリコーンオイルでシリカ微粒子を化学的に処理する方法が挙げられる。より好ましくは、有機ケイ素化合物による疎水化処理である。

40

【0131】

ここで、上記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、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

50

ルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビ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、及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位においてSiに結合する水酸基を有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは一種あるいは二種以上の混合物で用いられる。

10

【0132】

シリカ微粉体の疎水化処理においては、上記有機ケイ素化合物の中でもさらに窒素原子を有するシランカップリング剤の一種又は二種以上を用いることが可能である。このような含窒素シランカップリング剤としては、例えばアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル-プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル-プロピルベンジルアミン等が挙げられる。

20

【0133】

なお本発明において、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。

【0134】

またシリカ微粉体の疎水化処理で好ましく使用されるシリコーンオイルとしては、25における粘度が0.5以上10000mm²/s(センチストークス)以下であることが好ましく、1以上1000mm²/s以下であることがより好ましく、10以上200mm²/s以下であることがより一層好ましい。また、特に好ましいシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

30

【0135】

シリコーンオイルを用いるシリカ微粉体の表面疎水化処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法；適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解又は分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；が挙げられる。

【0136】

シリコーンオイルによってシリカ微粉体の表面疎水化処理を行う場合では、シリコーンオイルの処理後にシリカ微粉体を不活性ガス中で200以上(より好ましくは250以上)に加熱し、表面のコートを安定化させることがより好ましい。

40

【0137】

本発明においては、シリカ微粉体の表面疎水化処理に、前述したシランカップリング剤及びシリコーンオイルの両方を用いることが可能である。このような表面疎水化処理方法としては、シリカ微粉体を予めシランカップリング剤で処理した後にシリコーンオイルで処理する方法、又はシリカ微粉体をシランカップリング剤とシリコーンオイルで同時に処理する方法等が挙げられる。

【0138】

さらに、本発明中のトナーには、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤を添加し

50

てもよい。

【0139】

例えは、一次粒径が 30 nm を超える微粒子、より好ましくは一次粒径が 100 nm 以上で球状に近い無機微粒子または有機微粒子をさらにトナー粒子に添加することも好ましい形態の一つである。例えは球状のシリカ粒子、球状のポリメチルシリセスキオキサン粒子、球状の樹脂粒子を用いるのが好ましい。

【0140】

更に他の添加剤、例えはポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；または酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；ケーキング防止剤；または例えはカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤；また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量加えることもできる。これらの添加剤も、その表面を疎水化処理して用いることも可能である。

10

【0141】

上述の如き外添剤は、磁性トナー粒子 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 2 質量部以下（好ましくは 0.1 質量部以上 1.5 質量部以下）使用するのが定着性及び帶電特性の点で好ましい。

【0142】

本発明のトナーを好適に用いることの出来る画像形成装置の一例を図に沿って具体的に説明する。

20

【0143】

図 2 の画像形成装置において、100 は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー 117、現像器 140、転写帯電ローラー 114、クリーナ 116、レジスタローラー 124 等が設けられている。そして感光体 100 は一次帯電ローラー 117 によって、例えは -700 V に帯電される（印加電圧は交流電圧 -2.0 kVpp、直流電圧 -700 Vdc）。そして、レーザー発生装置 121 によりレーザー光 123 を感光体 100 に照射することによって露光される。感光体 100 上の静電潜像は現像器 140 によって現像され、転写材を介して感光体に当接された転写帯電ローラー 114 により転写材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト 125 等により定着器 126 へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーナ 116 によりクリーニングされる。現像器 140 は図 3 に示すように感光体 100 に近接してアルミニウム、ステンレスの如き非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体 102（以下現像スリーブと称す）が配設され、感光体 100 と現像スリーブ 102 との間隙は図示されないスリーブ / 感光体間隙保持部材等により約 300 μm に維持されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー 104 が現像スリーブ 102 と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ 102 は回転可能である。マグネットローラー 104 には図示のように複数の磁極が具備されており、S1 は現像、N1 はトナーコート量規制、S2 はトナーの取り込み / 搬送、N2 はトナーの吹き出し防止に影響している。トナーは、トナー塗布ローラー 141 によって、現像スリーブ 102 に塗布され、付着して搬送される。搬送されるトナー量を規制する部材として弾性ブレード 103 が配設され、弾性ブレード 103 の現像スリーブ 102 に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光体 100 と現像スリーブ 102 との間に直流及び交流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上の現像剤は静電潜像に応じて感光体 100 上に飛翔し可視像となる。

30

【0144】

本発明における各物性の測定法を以下に詳述する。

【0145】

＜微小圧縮試験における最大変位量 X₁₀₀ ＞

微小圧縮試験は、（株）エリオニクス社製 超微小硬度計 ENT1100 を用いた。本装置は、圧子を試料へ押し込んだときの、圧子への負荷荷重と押し込み深さを負荷時、除

40

50

荷時にわたり連続的に測定することにより、負荷荷重 - 押し込み深さ曲線を得、この曲線から微小圧縮硬度・弾性率等のデータを得るものである。該装置を用いた測定方法は、(株)エリオニクス発行のENT1100操作マニュアルに記載されているが、具体的には以下の通りである。

【0146】

使用圧子は $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 四方の平圧子を用い、測定環境は温度 27 、湿度 60 % R H で測定する。最大荷重を $9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$ に設定し、 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ のスピードで荷重を掛ける。最大荷重 ($9.8 \times 10^{-4} \text{ N}$) に到達後、 0.1 sec の間、その荷重で放置する。該最大荷重到達後 0.1 sec 経過時に変位している量を最大変位量 X_{100} (μm) とする。

10

【0147】

実際の測定はセラミックセル上に樹脂粒子を塗布し、樹脂粒子がセル上に分散するよう微小なエアーを吹き付ける。そのセルを装置にセットして測定する。

【0148】

測定は、装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用画面 (横幅: $160 \mu\text{m}$ 縦幅: $120 \mu\text{m}$) に樹脂粒子が 1 粒子で存在しているもの選択する。変位量の誤差を極力無くすため、樹脂粒子径が個数平均粒径 D_1 の $\pm 0.20 \mu\text{m}$ のものを選択して測定する。なお、測定用画面から任意の樹脂粒子を選択するが、粒子径の測定手段は超微小硬度計 ENT1100 付帯のソフトを用いて樹脂粒子の長径と短径を測定し、それらから求められるアスペクト比 [(長径 + 短径) / 2] を D (μm) とした。

20

【0149】

測定に際しては、粒子径が上記条件を満たす任意の樹脂粒子 100 個を選んで最大変位量 X_{100} を測定し、得られた最大変位量 X_{100} (μm) の最大値、及び最小値から大きい順番又は小さい順番にそれぞれ 10 個のトナーを除いた残り 80 個のトナーをデータとして使用する。該選択されたトナー 80 個について算術平均値を求め、 X_{100} とする。

【0150】

<離型剤の融点>

離型剤の融点は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instrument 社製)を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

30

【0151】

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。

【0152】

具体的には、離型剤約 10 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、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 $10 / \text{min}$ 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。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温度を、本発明の離型剤の融点とする。

40

【0153】

<離型剤、及びポリエステル樹脂の酸価>

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 JIS 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。

【0154】

(1) 試薬の準備

フェノールフタレン 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、フェノールフタレン溶液を得る。

【0155】

50

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 / 1 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 / 1 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。

【 0 1 5 6 】

(2) 操作

(A) 本試験

10

粉碎した離型剤、ポリエステル樹脂の試料 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 (2 : 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。

(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。

【 0 1 5 7 】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

20

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

ここで、A : 酸価 (m g KOH / 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 1 5 8 】

< ポリエステル樹脂の分子量分布 >

ポリエステル樹脂の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により、以下のようにして測定する。

【 0 1 5 9 】

まず、室温で 2 4 時間かけて、ポリエステル樹脂をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0 . 2 μ m の耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」 (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、T H F に可溶な成分の濃度が約 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。

30

装置 : H L C 8 1 2 0 G P C (検出器 : R I) (東ソー社製)

カラム : S h o d e x K F - 8 0 1 、 8 0 2 、 8 0 3 、 8 0 4 、 8 0 5 、 8 0 6 、 8 0 7 の 7 連 (昭和電工社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン (T H F)

流速 : 1 . 0 m l / m i n

オーブン温度 : 4 0 . 0

試料注入量 : 0 . 1 0 m l

40

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「 T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0 、 F - 4 5 0 、 F - 2 8 8 、 F - 1 2 8 、 F - 8 0 、 F - 4 0 、 F - 2 0 、 F - 1 0 、 F - 4 、 F - 2 、 F - 1 、 A - 5 0 0 0 、 A - 2 5 0 0 、 A - 1 0 0 0 、 A - 5 0 0 」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【 0 1 6 0 】

< 粒径 >

トナーの個数平均粒径 (D 1) は、以下のようにして算出する。測定装置としては、1 0 0 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「

50

コールター・カウンター *Multisizer 3*」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター *Multisizer 3 Version 3.51*」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行なう。

【0161】

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。

【0162】

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。

【0163】

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。

【0164】

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、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

【0165】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) *Multisizer 3*専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」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」（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質量倍に希釀した希釀液を約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*」（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ビーカーの高さ位置を調整する。

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

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、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) 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、個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0166】

10

20

30

40

50

< 平均円形度 >

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「F P I A - 3 0 0 0」（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。

【 0 1 6 7 】

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体物などを除去したイオン交換水約 2 0 m l 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 pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 1 0 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 . 2 m l 加える。更に測定試料を約 0 . 0 2 g 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 4 0 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 5 0 k H z 、電気的出力 1 5 0 W の卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「V S - 1 5 0」（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 2 m l 添加する。

【 0 1 6 8 】

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「P S E - 9 0 0 A」（シスメックス社製）を使用した。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、H P F 測定モードで、トータルカウントモードにて 3 0 0 0 個のトナーを計測する。そして、粒子解析時の 2 値化閾値を 8 5 % とし、解析粒子径を円相当径 1 . 9 8 5 μ m 以上、 3 9 . 6 9 μ m 未満に限定し、トナーの平均円形度を求める。 20

【 0 1 6 9 】

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、D u k e S c i e n t i f i c 社製の「R E S E A R C H A N D T E S T P A R T I C L E S L a t e x M i c r o s p h e r e S u s p e n s i o n s 5 2 0 0 A」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。

【 0 1 7 0 】

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。解析粒子径を円相当径 1 . 9 8 5 μ m 以上、 3 9 . 6 9 μ m 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。 30

【 実施例 】

【 0 1 7 1 】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

【 0 1 7 2 】

< 本発明で使用する離型剤 >

本発明の実施例において使用した離型剤を以下の表 1 に示す。

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表1】

(表1)

離型剤No.	内容	融点 ℃	酸価 mgKOH/g
離型剤1	カルナウバワックス	83	4.5
離型剤2	脱遊離脂肪酸カルナウバワックス	83	1.9
離型剤3	遊離脂肪酸添加カルナウバワックス	83	11
離型剤4	ノナンジオールジベヘネート	74	1.2
離型剤5	ステアリン酸ステアリル	63	0.9
離型剤6	ミリスチン酸ミリスチル	44	0.7
離型剤7	グリセリントリベヘネート	67	1.8
離型剤8	ペンタエリスリトールテトラベヘネート	84	0.3
離型剤9	モンantan酸エステルワックス	80	25
離型剤10	フィッシャートロプシュワックス	77	0

【0174】

<チタン含有触媒1乃至3の合成>

冷却管、攪拌機及び液中バブリング可能な窒素導入管の付いた反応槽中に、チタニウムジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)1617部とイオン交換水126部を入れ、窒素にて液中バブリング下、90まで徐々に昇温し、90で4時間反応(加水分解)させることで、表2に示すチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)[チタン含有触媒1]を得た。

【0175】

また、試薬を変更して同様の操作をすることで、表2に示すチタン含有触媒2及び3を合成した。

【0176】

【表2】

(表2)

触媒No.	配位子a	配位子b	触媒の名称
チタン含有触媒1	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-OH	チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)
チタン含有触媒2	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₄ OH) ₂	無し	チタニウムトラキス(トリエタノールアミネート)
チタン含有触媒3	-OC ₂ H ₄ NHC ₂ H ₄ OH	-OH	チタニウムジヒドロキシビス(ジエタノールアミネート)

【0177】

<ポリエステル樹脂1乃至6の合成>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、下記成分を入れ、230で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。

ビスフェノールA EO 2モル付加物

350部

10

20

30

40

50

ビスフェノール A P O 2 モル付加物	3 2 6 部
テレフタル酸	2 7 8 部
チタン含有触媒 1	2 部

【0178】

次いで 5 ~ 20 mmHg の減圧下に反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 180 に冷却し、無水トリメリット酸 62 部を加え、常圧密閉下 2 時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎してポリエステル樹脂 1 を得た。ポリエステル樹脂と触媒の対応及び物性を表 3 に示す。

【0179】

また、表 3 のように触媒を変更し、また無水トリメリット酸の添加量を調整すること以外は同様の操作を行って、ポリエステル樹脂 2 乃至 6 を合成した。 10

【0180】

【表 3】

(表3)

ポリエステル樹脂No.	触媒	樹脂物性		
		Mw	Mn	酸価
ポリエステル樹脂1	チタン含有触媒1	10300	3700	6
ポリエステル樹脂2	チタン含有触媒2	10500	3800	7.3
ポリエステル樹脂3	チタン含有触媒3	10300	3800	5.4
ポリエステル樹脂4	チタン含有触媒1	9500	3500	2.3
ポリエステル樹脂5	チタン含有触媒1	9700	3300	21
ポリエステル樹脂6	ジブチルスズオキサイド	9800	3500	7.5

【0181】

<磁性酸化鉄の製造例 1 >

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して 1.0 当量の苛性ソーダ溶液 (Fe に対し P 换算で 1 質量 % のヘキサメタリン酸ナトリウムを含有) を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液を pH 9 に維持しながら、空気を吹き込み、80 で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。 20

【0182】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 (苛性ソーダのナトリウム成分) に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期に pH を約 6 に調整し、シランカップリング剤として、n-C₆H₁₃Si(OCH₃)₃ を磁性酸化鉄 100 部に対し 0.6 部添加し、十分攪拌した。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥した。凝集している粒子を解碎処理した後、温度 70 で 5 時間熱処理を行って、表 4 に示す磁性酸化鉄 1 を得た。

【0183】

磁性酸化鉄 1 の平均粒径は 0.26 μm、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) における飽和磁化及び残留磁化が 67.3 Am²/kg (emu/g)、4.0 Am²/kg (emu/g) であった。 40

【0184】

<磁性酸化鉄の製造例 2 >

磁性酸化鉄の製造例 1 において、解碎処理後の熱処理を行わなかった以外は同様にして、表 4 に示す磁性酸化鉄 2 を得た。

【0185】

【表4】

(表4)

磁性体No.	平均粒径 (μm)	磁気特性		カップリング剤		低温熱処理時間 (hr)	
		飽和磁化	残留磁化	種類	添加部数		
磁性酸化鉄1	0.26	67.3	4	n-C ₆ H ₁₃ Si(OCH ₃) ₃	0.6	70 5	
磁性酸化鉄2	0.21	68	3.4	n-C ₆ H ₁₃ Si(OCH ₃) ₃	0.6	無し	

10

【0186】

<トナー1の製造>

イオン交換水720部に0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し温度60に加温した後、1.0M-CaCl₂水溶液67.7部を添加して分散安定剤を含む水系媒体を得た。得られた水系分散媒のpHを、pH10.8に調整した。

スチレン	79部
n-ブチルアクリレート	21部
ジビニルベンゼン	0.5部
ポリエステル樹脂1	10部
負荷電制御剤・T-77(保土ヶ谷化学製)	1部
磁性酸化鉄1	90部

【0187】

上記处方をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。この単量体組成物を温度60に加温し、そこに表4に示す離型剤1と離型剤4をそれぞれ10部添加して混合溶解し、これに重合開始剤ベンゾイルパーオキサイド6部を溶解して重合性単量体組成物とした。

【0188】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60、N₂雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度70で1段目の反応を行った。2時間後(このときの重合転化率は85%であった)、反応液のpHを6.3に調整した後、温度を80に昇温して2段目の反応を行い、そのまま3時間攪拌した。

30

【0189】

反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥してトナー粒子1を得た。

【0190】

トナー粒子1を100部と、一次粒径12nmのシリカにヘキサメチルジシラザンで処理をした後シリコーンオイルで処理し、処理後のBET比表面積値が120m²/gの疎水性シリカ微粉体1.0部をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))を用い混合し、トナー1を調製した。トナー1の物性を表5に示す。

40

【0191】

<トナー2乃至14の製造>

トナー1の製造において、表5に示すように、使用する離型剤、ポリエステル樹脂及び磁性酸化鉄の種類や量を変更し、さらには反応条件を変更して、トナー2乃至14を得た。トナー2乃至14の物性を表5に示す。

【0192】

<トナー15の製造>

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体(質量比79/21)	100部
(M _p =14000 M _w =270000 M _w /M _n =22.1 T _g =56)	
離型剤4	5部

50

磁性酸化鉄 1 90 部
 負荷電制御剤・T-77 (保土ヶ谷化学製) 2 部
 上記材料をブレンダーにて混合し、110に加熱した2軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級してトナー母粒子を得た。その後該トナー母粒子202部に対して、離型剤1を微粉碎して得られた中心粒径10 μm のワックス微粉碎物5部を外添し、衝撃式表面処理装置 (処理温度55、回転式処理ブレード周速90 m/sec.) を用いてワックスを表面に固着させてワックス固着トナー母粒子を得た。

【0193】 10

さらにワックス固着トナー母粒子100部に対して乳化粒子 (スチレン-メタクリル酸、 $Mn = 6800$ 、 $Mw = 32000$ 、粒径0.05 μm 、 $Tg = 73$) 8部を外添した後、衝撃式表面処理装置 (処理温度50、回転式処理ブレード周速90 m/sec.) を用いて固着・被膜形成を行い、被膜トナー粒子を得た。得られた被膜トナー粒子100部にトナー1の製造と同様にして、疎水性シリカ微粉体1.4部を外添し、トナー15を調製した。得られたトナー15の物性を表5に示す。

【0194】

<トナー16の製造>

(離型剤微粒子分散液1の調製)

脱塩水78.33部、離型剤1を10部、離型剤4を10部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.7部を混合し、90にて高圧剪断をかけ乳化し、離型剤微粒子分散液1を得た。平均粒径は340 nm であった。

20

【0195】

(樹脂微粒子分散液1の調製)

反応器 (高剪断攪拌装置付き、容積1リットルフラスコ) に、イオン交換水150部、非イオン性界面活性剤 (三洋化成(株)製: ノニポール400) 1.5部及びアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)製: ネオゲンSC) 3.5部を添加した。

【0196】

次いで

・スチレン	79部	30
・nブチルアクリレート	21部	
・アクリル酸	3部	
・オクタンチオール	0.35部	
・四臭化炭素	0.7部	

以上を混合し、溶解したものを、反応器に添加し、ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム5部を溶解したイオン交換水10部を10分間かけて滴下した。10分後、内容物を攪拌しながら内容物が75になるまでオイルバスで加熱し、1時間後さらに70に昇温して4時間窒素雰囲気下にて乳化重合を継続した。所定時間後、毎分2の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。こうして、平均粒径が0.07 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液1を調製した。

40

【0197】

(着色剤微粒子分散液1の調製)

・磁性酸化鉄1	100部
・アニオン性界面活性剤	2部
(第一工業製薬(株)製: ネオゲンSC)	
・イオン交換水	78部

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。

【0198】

(帯電制御微粒子分散液1の調製)

・アゾ染料の鉄錯体:	15部	50
------------	-----	----

(T-77、保土ヶ谷化学社製)

・アニオン性界面活性剤

2部

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

・イオン交換水

78部

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この帯電制御微粒子分散液1における粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用いて測定したところ、含まれる帯電制御粒子の平均粒径は、0.2 μmであり、また1 μmを超える粗大粒子は観察されなかった。

【0199】

(ポリエステル樹脂分散液1の調整)

10

ポリエステル樹脂6:40gをイオン交換水360gに加え、90℃に加熱後、5%のアンモニア水でpH=7に調整し、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液0.8gを加えながら、Ultra Turrax T-50(IKA製)を用いて、8000rpmで攪拌し、中心径0.3 μmのポリエステル樹脂分散液1を作製した。得られた分散液を凍結乾燥し、GPCで分子量を確認したところ、Mw=9800、Mn=3500であり、加水分解の無いことを確認した。

【0200】

(トナー製造例)

・樹脂微粒子分散液1	360部
・着色剤微粒子分散液1	40部
・離型剤微粒子分散液1	100部
・ポリエステル樹脂分散液1	100部
・帯電制御粒子分散液1	7部
・アニオン性界面活性剤	2部

20

(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼)に樹脂微粒子分散液1とアニオン性界面活性剤を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として0.6部、滴下した(凝集工程)。

30

【0201】

滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50℃にて1時間、さらに55℃にて1時間保持した。所定時間終了後、離型剤微粒子分散液1、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.6部)を添加してから60℃にて1時間保持した。さらにポリエステル樹脂分散液1、帯電制御微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.6部)を添加してから60℃にて1時間、90℃にて30分保持した(熱融着工程)。所定時間終了後、1時間当たり75質量部の飽和水蒸気(スチーム圧力205kPa:温度120℃)を内容物中に直接導入した。飽和水蒸気の導入を開始してから10分後、容器内の内容物の温度は100℃に達した。重合用容器内温度が100℃に達した3時間後、反応液を冷却した。

40

【0202】

更に、ろ別、洗浄、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部にトナー1の製造と同様にして、疎水性シリカ微粉体1.4部を外添し、トナー16を調製した。得られたトナー16の物性を表5に示す。

【0203】

<比較トナー1乃至8の製造>

トナー1の製造において、表5に示すように、使用する離型剤、ポリエステル樹脂及び磁性酸化鉄の種類や量を変更し、さらには反応条件を変更して、比較トナー1乃至8を得た。比較トナー1乃至8の物性を表5に示す。

【0204】

50

< 比較トナー 9 の製造 >

ポリエステル樹脂

8 6 部

($T_g = 63$ $M_w = 10700$ $M_n = 3800$ S P 値 = 10.7)下記 (A) 、 (B) 、 および (A) に (B) の構成モノマーがグラフト
したグラフト重合体が重量比 2.6 / 4.7 / 92.7 で

構成されたもの

8 部

(A) 表 4 に示す離型剤 1

(B) スチレン - アクリル酸エチル - アクリロニトリル共重合樹脂

(平均エステル基濃度 = 32% 、 $T_g = 63$ 、 S P 値 = 10.7)

表 4 に示す離型剤 8

6 部

10

磁性酸化鉄 1

9 0 部

サリチル酸金属化合物

2 重量部

上記材料をブレンダ - にて混合し、 110 に加熱した 2 軸エクストルーダーで溶融混
練し、 冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、 粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社
製) で微粉碎し、 得られた微粉碎物を風力分級して体積平均粒径が 8.3 μm のトナー粒子
を得た。 得られたトナー粒子 100 部にトナー 1 の製造と同様にして、 疎水性シリカ微
粉体 1.2 部および酸化チタン 0.8 部を添加混合し、 比較トナー 9 とした。 比較トナー
9 の物性を表 5 に示す。

【 0205 】

【表5】

(表5)

トナーNo.	離型剤A (添加部数)	離型剤B (添加部数)	ポリエステル樹脂 (添加部数)	着色剤 (90部)	反応条件			個数平均 粒径D1	平均 円形度	微小圧縮 試験 X_{100}/D
					1段目(70°C) 初期pH/時間	2段目(80°C) 後半pH/時間	1段目終了時 の			
トナー1	離型剤1 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	7.8	0.974	0.27
トナー2	離型剤1 (10)	離型剤5(10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/1hr	5.0/4hr	71%	8.3	0.975	0.09
トナー3	離型剤1 (10)	離型剤7(10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/3hr	6.3/2hr	93%	7.6	0.972	0.53
トナー4	離型剤1 (10)	離型剤4(10)	ポリエステル樹脂2 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	8.6	0.962	0.12
トナー5	離型剤1 (10)	離型剤4(10)	ポリエステル樹脂3 (10)	磁性酸化鉄2	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	6.8	0.977	0.47
トナー6	離型剤1 (10)	離型剤4(10)	ポリエステル樹脂4 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	86%	7.3	0.975	0.36
トナー7	離型剤1 (10)	離型剤4(10)	ポリエステル樹脂5 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	8.6	0.970	0.25
トナー8	離型剤1 (3)	離型剤4 (3)	ポリエステル樹脂6 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	8.4	0.969	0.24
トナー9	離型剤1 (10)	離型剤4(20)	ポリエステル樹脂6 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	84%	8.7	0.964	0.46
トナー10	離型剤1 (1.5)	離型剤4(10)	ポリエステル樹脂5 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	83%	8.4	0.967	0.20
トナー11	離型剤1 (10)	離型剤4(1.5)	ポリエステル樹脂5 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	86%	8.7	0.965	0.24
トナー12	離型剤1 (2)	離型剤4 (2)	ポリエステル樹脂5 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	9.1	0.969	0.12
トナー13	離型剤2 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	82%	7.7	0.975	0.24
トナー14	離型剤3 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	83%	8.3	0.976	0.51
トナー15	離型剤1(5)	離型剤4 (5)	-	磁性酸化鉄1	粉碎法トナー			8.6	0.942	0.41
トナー16	離型剤1 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂6 (10)	磁性酸化鉄1	乳化凝聚法トナー			8.5	0.958	0.35
比較トナー1	離型剤1 (20)	-	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	82%	7.7	0.973	0.46
比較トナー2	-	離型剤4 (20)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	87%	7.9	0.970	0.27
比較トナー3	離型剤1 (10)	離型剤8 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	7.9	0.972	0.21
比較トナー4	離型剤1 (10)	離型剤9 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	86%	7.9	0.963	0.67
比較トナー5	離型剤1 (10)	離型剤10(10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	83%	8.2	0.969	0.25
比較トナー6	離型剤1 (10)	離型剤6 (10)	ポリエステル樹脂1 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/2hr	6.3/3hr	85%	8.1	0.972	0.61
比較トナー7	離型剤1 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂6 (10)	磁性酸化鉄2	10.8/5hr	-	-	7.2	0.974	0.63
比較トナー8	離型剤1 (10)	離型剤4 (10)	ポリエステル樹脂2 (10)	磁性酸化鉄1	10.8/1hr	4.5/4hr	70%	8.8	0.959	0.04
比較トナー9	離型剤1及び 離型剤1の グラフト重合体	離型剤8 (6)	-	磁性酸化鉄1	粉碎法トナー			8.3	0.932	0.78

【0206】

<実施例1>

画像形成装置として市販のデジタル複写機 (IR-5075N キヤノン製) を使用した。トナー1を使用し、常温常湿環境下(温度23、湿度50%RH)及び高温高湿環境下(温度32.5、湿度80%RH)において、印字比率4%のテストチャートを用いて、20万枚の連続プリント試験を行った。また、低温定着性、低温オフセット性については低温低湿環境下(温度15、湿度10%RH)において評価を行った。

【0207】

その結果、耐久試験を通してトナー担持体への部材融着の発生もなく、画像濃度が高くカブリの無い高品位な画像を得ることができた。また、定着性も非常に良好であった。常温常湿環境下での耐久評価結果と、低温低湿環境下での定着性評価結果を表6に、高温高湿環境下での耐久評価結果を表7に示す。

【0208】

40

50

本発明の実施例、ならびに、比較例中に記載の評価項目とその判断基準について述べる。

【0209】

(画像濃度)

画像濃度はベタ画像部を形成し、このベタ画像をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定を行った。

【0210】

(カブリ)

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6D Sを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用い、カブリは下記の式より算出した。 10

カブリ（反射率）（%） = 標準紙上の反射率（%） - サンプル非画像部の反射率（%）
なお、カブリの判断基準は以下の通り。

- A : 非常に良好（1.5%未満）
- B : 良好（1.5%以上2.5%未満）
- C : 普通（2.5%以上4.0%未満）
- D : 悪い（4%以上）

【0211】

(部材融着)

トナー担持体への部材融着の評価は、上記連続プリント試験後のトナー担持体上を目視観察して、以下の基準にて評価した。 20

- A : 融着していない
- B : わずかに融着が発生しているが、画像には表れないレベルであり実用上問題なし。
- C : 融着が発生しており、画像上にもスジが生じている。

【0212】

(保存安定性)

トナーの保存安定性は、トナー10gを55の環境に72時間放置した後、以下の基準で評価した。

- A : 流動性に優れ良好。
- B : 凝集塊があるが、すぐにほぐれる。
- C : 凝集塊があり、ややほぐれにくい。
- D : 流動性がない、または一部ケーキングを生じている。
- E : 全体にケーキングしている。

【0213】

(低温定着性)

評価には、定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。低温低湿（温度15，湿度10%RH）環境下にてXerox 75g/m²紙を用いて評価を行った。未定着画像のトナーのり量が0.6mg/cm²となるように調整した後、温度160以上230以下の範囲を温度5間隔で設定した定着温度で、A4紙中に5cm角のベタ画像を9点出力させた。その画像を4.9kPaの荷重をかけたシルボン紙で5回往復し、濃度低下率が15%以上となる温度を定着下限温度として評価した。 40

- A : 定着下限温度が、180未満
- B : 定着下限温度が、180以上、185未満
- C : 定着下限温度が、185以上、190未満
- D : 定着下限温度が、190以上、195未満
- E : 定着下限温度が、195未満

【0214】

(低温オフセット性)

評価には、定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。低温低湿（温度15，湿度10%RH）環境下にてXerox 90g/m²紙を用いて

40

50

評価を行った。定着温度を 180 及び 200 に設定し、定着器が 50 以下のコールド状態から一枚目の画像を用いて評価を行った。画像は、未定着画像のトナーのり量が 0.6 mg / cm² となるように調整した後、A4 横置きで先端から 5 cm の全域がベタ黒、それ以外がベタ白という画像を出力させた。この際の白地部に現れるオフセットのレベルを目視確認した。A, B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D および E は使用上問題となるレベルである。

A : オフセットが全く発生しない

B : 定着温度 180 で、A4 縦置きで通紙した部分以外の端部にうっすらとオフセットが発生した。

C : 定着温度 180 で、長手方向全域に、オフセットが発生した。 10

D : 定着温度 200 で、A4 縦置きで通紙した部分以外の端部にうっすらとオフセットが発生した。

E : 定着温度 200 で、長手方向全域に、オフセットが発生した。

【0215】

< 実施例 2 乃至 16 >

トナーとして、トナー 2 乃至 16 を使用し、実施例 1 と同様の条件で定着性評価及び現像耐久性評価を行った。その結果、初期の画像特性も問題なく、耐久終了までいずれも大きな問題のない結果が得られた。常温常湿環境下での耐久評価結果と、低温低湿環境下での定着性評価結果を表 6 に、高温高湿環境下での耐久評価結果を表 7 に示す。

【0216】 20

< 比較例 1 乃至 9 >

トナーとして、比較トナー 1 乃至 9 を使用し、実施例 1 と同様の条件で定着性評価及び現像耐久性評価を行った。その結果、比較トナー 1 乃至 3 及び 5, 8 については低温定着性または低温オフセット性のレベルが悪かった。比較トナー 4, 6, 7, 9 については、低温定着性は良好なものとの耐久濃度安定性やトナー担持体への部材融着が著しく悪化した。常温常湿環境下での耐久評価結果と、低温低湿環境下での定着性評価結果を表 6 に、高温高湿環境下での耐久評価結果を表 7 に示す。

【0217】

【表6】

(表6) 常温常湿環境下での耐久評価、及び低温低湿環境下での定着性評価結果

トナーNo.	初期	常温常湿環境下				低温低湿環境下		保存安定性 (A~E)	
		初期		耐久後		融着 (A~C)	低温定着性 (A~E)		
		濃度	カブリ	濃度	カブリ				
実施例1	1	1.51	A	1.50	A	A	A	A	
実施例2	2	1.54	A	1.52	A	A	C	A	
実施例3	3	1.50	A	1.46	B	B	A	B	
実施例4	4	1.52	A	1.51	A	A	B	C	
実施例5	5	1.51	A	1.46	B	A	A	B	
実施例6	6	1.47	A	1.45	A	B	A	C	
実施例7	7	1.45	B	1.39	B	A	A	A	
実施例8	8	1.50	A	1.51	A	A	C	A	
実施例9	9	1.42	B	1.40	B	B	A	C	
実施例10	10	1.47	A	1.42	B	A	B	C	
実施例11	11	1.45	B	1.40	B	A	C	A	
実施例12	12	1.48	A	1.43	B	A	C	A	
実施例13	13	1.51	A	1.49	A	A	B	A	
実施例14	14	1.47	B	1.39	C	B	A	B	
実施例15	15	1.43	B	1.37	B	A	A	A	
実施例16	16	1.50	A	1.45	A	B	A	B	
比較例1	比較1	1.45	B	1.41	B	B	D	B	
比較例2	比較2	1.46	A	1.43	A	B	C	C	
比較例3	比較3	1.50	A	1.48	A	A	E	B	
比較例4	比較4	1.46	C	1.31	C	C	B	E	
比較例5	比較5	1.49	A	1.48	A	A	D	C	
比較例6	比較6	1.41	B	1.28	B	C	A	D	
比較例7	比較7	1.48	A	1.33	B	C	A	A	
比較例8	比較8	1.51	A	1.49	B	A	E	E	
比較例9	比較9	1.44	B	1.29	C	C	A	E	

【0218】

10

20

30

40

【表7】

(表7) 高温高湿環境下での耐久結果評価

トナーNo.	初期	耐久後		融着 (A~C)	
		濃度	カブリ		
実施例1	1	1.53	A	1.50	A
実施例2	2	1.54	A	1.51	A
実施例3	3	1.49	A	1.44	B
実施例4	4	1.52	A	1.50	A
実施例5	5	1.48	A	1.44	B
実施例6	6	1.47	A	1.42	A
実施例7	7	1.42	B	1.34	C
実施例8	8	1.48	A	1.47	A
実施例9	9	1.46	B	1.41	B
実施例10	10	1.45	A	1.39	C
実施例11	11	1.42	C	1.36	C
実施例12	12	1.48	B	1.40	A
実施例13	13	1.51	A	1.49	A
実施例14	14	1.44	C	1.35	C
実施例15	15	1.39	B	1.34	B
実施例16	16	1.47	A	1.42	B
比較例1	比較1	1.47	B	1.40	C
比較例2	比較2	1.43	B	1.37	B
比較例3	比較3	1.49	A	1.48	A
比較例4	比較4	1.38	C	1.14	D
比較例5	比較5	1.51	A	1.48	A
比較例6	比較6	1.34	D	1.21	D
比較例7	比較7	1.47	A	1.21	C
比較例8	比較8	1.53	B	1.52	B
比較例9	比較9	1.31	C	1.08	C

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0219】

【図1】本発明の磁性トナーの、微小圧縮試験における荷重 变位曲線を表したグラフである。

【図2】本発明の実施例に用いた画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図3】現像部の拡大図である。

【符号の説明】

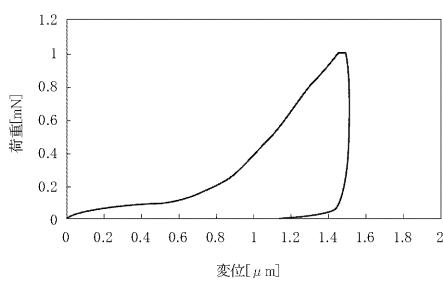
【0220】

100 感光体

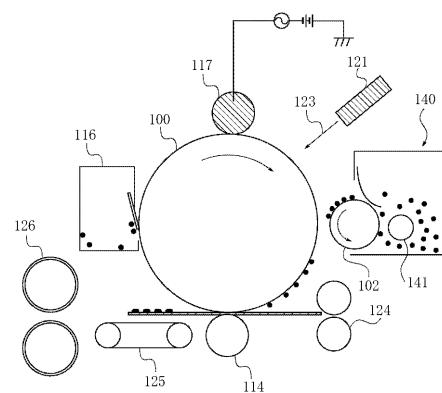
50

- 1 0 2 現像スリーブ(トナー担持体)
1 1 4 転写帯電ローラー
1 1 6 クリーナ
1 1 7 一次帯電ローラー
1 2 1 レーザー発生装置
1 2 3 レーザー光
1 2 4 レジスタローラー
1 2 5 搬送ベルト
1 2 6 定着器
1 4 0 現像器
1 4 1 トナー塗布ローラー

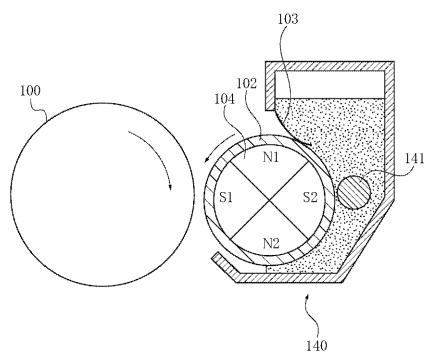
【 四 1 】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 馬籠 道久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 松井 崇
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 佐野 智久
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 廣子 就一
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 神尾 寧

(56)参考文献 特開2002-251034 (JP, A)
特開2006-293317 (JP, A)
特開2002-212142 (JP, A)
特開2000-267347 (JP, A)
特開2008-145950 (JP, A)
特開2008-292569 (JP, A)
特開2003-186239 (JP, A)
特開2003-280273 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 08
G 03 G 9 / 087