

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6708400号
(P6708400)

(45) 発行日 令和2年6月10日 (2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月25日 (2020.5.25)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/083 (2006.01)

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/097 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/097 3 6 5

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2015-237728 (P2015-237728)
 (22) 出願日 平成27年12月4日 (2015.12.4)
 (65) 公開番号 特開2017-102398 (P2017-102398A)
 (43) 公開日 平成29年6月8日 (2017.6.8)
 審査請求日 平成30年12月3日 (2018.12.3)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、磁性体、結晶性ポリエステル、及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、

該製造方法が、

該結着樹脂を得るための重合性単量体に磁性体を分散して、磁性体含有重合性単量体を得る磁性体分散工程と、

該磁性体分散工程後、該磁性体含有重合性単量体、該結晶性ポリエステル及び該離型剤を混合して、重合性単量体組成物を得る重合性単量体組成物調製工程と、

該重合性単量体組成物調製工程後、該重合性単量体組成物を水系媒体中で分散し、重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程と、

該造粒工程後、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合して樹脂粒子を得る重合工程と、

該重合工程後、該樹脂粒子が該水系媒体に分散された分散体を、該結晶性ポリエステル及び該離型剤の融点を超える温度まで昇温する昇温工程と、

該昇温工程後、該分散体を 10 /分以上 3000 /分以下で該結晶性ポリエステルの結晶化温度 (Tc) を通過させて冷却する冷却工程と、

を有し、

該磁性体の表面が、下記式 (5) で示されるアルキルアルコキシシランで疎水化処理されており、

10

20

$$\text{C}_p\text{H}_{2p+1}-\text{Si}-(\text{OC}_q\text{H}_{2q+1})_3 \quad \text{式(5)}$$
 [式(5)中、pは2以上5以下の整数を示し、qは1以上3以下の整数を示す。]

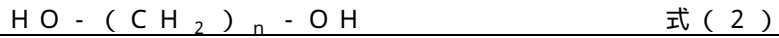
該結晶性ポリエステルが、

下記式(1)で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と、



[式(1)中、mは4以上14以下の整数を示す。]

下記式(2)で示される直鎖型脂肪族ジオールと、



[式(2)中、nは4以上16以下の整数を示す。]

の縮重合物であり、

該離型剤が、エステルワックスを含有し、

該エステルワックスが、

2価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸とのエステル化合物、又は、

2価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールとのエステル化合物

を含有し、

該エステルワックスの含有量が、結着樹脂100質量部に対して、2質量部以上20質量部以下であり、

走査透過型電子顕微鏡で観察される該トナーの断面において、

該結晶性ポリエステルのドメインが存在し、

該ドメインの長径の個数平均径が、50nm以上300nm以下であり、

該ドメインの個数が、8個以上500個以下であり、

該磁性体が、該断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内に70面積%以上100面積%以下存在することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】

前記磁性体の1次粒子の個数平均径が、150nm以上220nm以下である、請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】

前記結着樹脂が、スチレンアクリル系樹脂を含む、請求項1又は2に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やプリンターなどの画像形成装置は、市場拡大に伴い使用環境の多様化が進んでいる。このため、トナーに対しても、適切に温度と湿度が保たれていない環境での使用及び長期保管後でも画質が劣らず、海上輸送中の昼夜の寒暖差(ヒートサイクル)などを経ても品質を維持できるといった、耐熱保存性が求められている。

その一方で、複写機やプリンターに対して、さらなる省エネルギー性も求められており、トナーは低温定着性の向上が急務となっている。

しかし、一般的に低温定着性の向上と耐熱保存性の向上はトレードオフの関係になり易い。低温定着性向上の手法として、トナーの結着樹脂の分子量を低下させることや、可塑性ワックスを添加することなどがあるが、いずれの手法もトナー表面に低分子量の成分が染み出すなどして、トナー同士がブロッキングしやすくなる。

さらに、これらの手法を用いたトナーは、結着樹脂中に低分子量成分が多く含有されるために脆くなり、画像形成装置内の部材による摺擦によってトナーが割れやすくなる。

従って、長期使用中に割れたトナーが現像ブレードなどに付着し、現像スジといった画像弊害を引き起こす場合があった。このように、従来、トナーの低温定着性と耐熱保存性

10

20

30

40

50

、耐久性の両立は困難な課題であった。

そこで、近年、定着時に瞬間的に溶融してトナーの溶融粘度を下げる事が可能な、結晶性ポリエステルに関する技術が発展している。

結晶性ポリエステルは、トナー内部では結晶構造をとっているために結着樹脂中へ相溶しにくく、非晶質のものと比べると耐熱安定性と耐熱保存性の向上を見込むことができる。

その中でも、トナーの内部に結晶性ポリエステルのドメインを微小なサイズで分散させた状態（以後、微分散と呼ぶ）に制御することで、定着時にトナー全体の溶融粘度を素早く低下させる手法が提案されている（特許文献１）。

また、結晶性ポリエステルのドメイン径を制御するとともに、エステルワックスを同時に使用することで、さらなる低温定着性の改良を図った手法も提案されている（特許文献２）。

一方、トナー内部に結晶性ポリエステルのドメインを形成させつつ、トナー表面近傍に磁性体を存在させ、トナーの耐熱保存性と耐久性の向上を図った手法も提案されている（特許文献３及び４）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特許第３５８９４５１号公報

【特許文献２】特開２０１４－８９２６３号公報

【特許文献３】特開２００６－７８９８３号公報

【特許文献４】特開２００８－１５２３２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

上記特許文献１が採用する手法では、結晶性ポリエステルの一部が結着樹脂を可塑化し、耐熱安定性と耐久性の観点で懸念が残る。

上記特許文献２が採用する手法では、結晶性ポリエステルのドメイン及びワックスがトナー粒子表面に存在する場合があります、やはり耐熱安定性と耐久性の観点で懸念が残る。

上記特許文献３及び４が採用する手法については、磁性体の存在状態に未だ検討の余地があり、更なる改善が必要であると考えられる。

すなわち、本発明は上記に鑑みてなされたものであり、低温定着性及び耐熱保存性、並びに耐久性に優れたトナーを提供するものである。

具体的には、本発明は、結晶性ポリエステルを使用し、低温定着性に優れたトナーにおいて、苛酷環境下での保存やヒートサイクルを受けた場合でもブロッキングが起こりにくく、かつ、耐久使用時にも現像スジなどの画像弊害が抑制された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】

【０００５】

本発明は、

結着樹脂、磁性体、結晶性ポリエステル、及び離型剤を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、

該製造方法が、

該結着樹脂を得るための重合性単量体に磁性体を分散して、磁性体含有重合性単量体を得る磁性体分散工程と、

該磁性体分散工程後、該磁性体含有重合性単量体、該結晶性ポリエステル及び該離型剤を混合して、重合性単量体組成物を得る重合性単量体組成物調製工程と、

該重合性単量体組成物調製工程後、該重合性単量体組成物を水系媒体中で分散し、重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程と、

該造粒工程後、該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合して

10

20

30

40

50

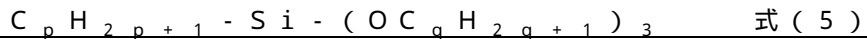
樹脂粒子を得る重合工程と、

該重合工程後、該樹脂粒子が該水系媒体に分散された分散体を、該結晶性ポリエステル及び該離型剤の融点を超える温度まで昇温する昇温工程と、

該昇温工程後、該分散体を 10 / 分以上 3000 / 分以下で該結晶性ポリエステルの結晶化温度 (T c) を通過させて冷却する冷却工程と、

を有し、

該磁性体の表面が、下記式 (5) で示されるアルキルアルコキシシランで疎水化処理されており、



[式 (5) 中、 p は 2 以上 5 以下の整数を示し、 q は 1 以上 3 以下の整数を示す。]

該結晶性ポリエステルが、

下記式 (1) で示される直鎖型脂肪酸ジカルボン酸と、



[式 (1) 中、 m は 4 以上 14 以下の整数を示す。]

下記式 (2) で示される直鎖型脂肪酸ジオールと、



[式 (2) 中、 n は 4 以上 16 以下の整数を示す。]

の縮重合物であり、

該離型剤が、エステルワックスを含有し、

該エステルワックスが、

2 価のアルコールと脂肪酸モノカルボン酸とのエステル化合物、又は、

2 価のカルボン酸と脂肪酸モノアルコールとのエステル化合物

を含有し、

該エステルワックスの含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して、2 質量部以上 20 質量部以下であり、

走査透過型電子顕微鏡で観察される該トナーの断面において、

該結晶性ポリエステルのドメインが存在し、

該ドメインの長径の個数平均径が、50 nm 以上 300 nm 以下であり、

該ドメインの個数が、8 個以上 500 個以下であり、

該磁性体が、該断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の 10 % 以内に 70 面積 % 以上 100 面積 % 以下存在することを特徴とするトナーの製造方法である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、低温定着性に優れ、苛酷環境下での保存やヒートサイクルを受けた場合でもブロッキングが起りにくく、かつ、耐久使用時にも現像スジなどの画像弊害を抑制できるトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】結晶性ポリエステルのドメイン形状を示す模式図

【図 2】磁性体と結晶性ポリエステルのドメインの存在状態を示す模式図の一例

【図 3】磁性体と結晶性ポリエステルのドメインの存在状態を示す模式図の一例

【図 4】(a) 攪拌装置を循環経路の中に組み込んだシステム図、(b) 攪拌装置の本体側面図

【図 5】(a) 攪拌装置の本体断面図、(b) 攪拌装置の本体断面図、(c) 攪拌装置の回転子の斜視図、(d) 攪拌装置の固定子の斜視図

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のトナーは、

結着樹脂、磁性体、結晶性ポリエステル、及び離型剤を含有するトナーであって、

走査透過型電子顕微鏡で観察される該トナーの断面において、
該結晶性ポリエステルドメインが存在し、
該ドメインの長径の個数平均径が、50 nm以上300 nm以下であり、
該ドメインの個数が、8個以上500個以下であり、
該磁性体が、該断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内に70
面積%以上100面積%以下存在することを特徴とする。

【0009】

トナー内部の結晶性ポリエステルを観察するには、トナーを切片に加工した後、四酸化
ルテニウムで染色し、走査透過型電子顕微鏡（STEM）観察を行う。四酸化ルテニウム
で染色することで、STEM観察時に結着樹脂などの非晶性樹脂と結晶性ポリエステルと
の間にコントラスト差が生じる。このため、結晶性ポリエステルを区別しやすく、さら
には結晶性ポリエステルのラメラ構造まで観察することが可能である。このラメラ構造が観
察できるドメインを、本発明では結晶性ポリエステルのドメインとしており、観察される
ドメインの長径をそのドメインの大きさとしている（図1参照）。

【0010】

本発明のトナーは、該走査透過型電子顕微鏡（STEM）で観察されるトナーの断面に
おいて、結晶性ポリエステルのドメインが存在する。

そして、該結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径は、50 nm以上300
nm以下であり、該結晶性ポリエステルのドメインの個数は、8個以上500個以下であ
る。

該結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径が50 nm以上300 nm以下で
あり、該結晶性ポリエステルのドメインの個数が8個以上500個以下である場合、微細
なドメインがトナー内部に多数存在していることを意味する。その場合、定着時に瞬時に
融解したドメインが結着樹脂を軟化させ、低温定着性を向上させることができる。

さらに、本発明者らは上述のように微細な結晶性ポリエステルのトナー内部に多数存在
させることで、トナーの耐久性が上がることを見出した。

具体的には、トナーが割れ易い低温環境（7.5℃）において、現像器内のトナー担持
体と規制ブレードによる摺擦によるトナー割れを抑制し、割れたトナーが規制ブレードに
融着することで生じる、スジ状の画像弊害を抑制させることができる。

この理由については、明らかにはなっていないが、本発明者らは以下のように考えてい
る。一般的に、結晶性の樹脂は非晶性の樹脂よりも高硬度である。微細な結晶性樹脂を非
晶性樹脂内に分散させると、微細な結晶性樹脂が有機フィラーとなって非晶性樹脂の機械
的強度を向上させることができると考えられる（以下、フィラー効果という）。

本発明のトナーにおいては、結晶性ポリエステルのドメインを非晶性の結着樹脂中に多
数存在させることで、結着樹脂の機械的強度が向上し、トナーの耐久性が向上したものと
推測される。

【0011】

本発明において、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径が50 nm未満の
場合、結晶性ポリエステルのドメインが小さすぎてフィラー効果を発揮しにくく、耐久性
が低下する。

一方、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径が300 nmを超える場合、
結晶性ポリエステルのドメインが大きすぎて耐久性が低下すると共に、低温定着性に対す
る効果が小さい。

本発明において、結晶性ポリエステルのドメインの個数が8個未満の場合、やはりフィ
ラー効果を発揮しにくい。一方、結晶性ポリエステルのドメインの個数が500個を超え
る場合、十分なフィラー効果が得られるのだが、結晶性ポリエステルの含有量が増えるこ
とで耐熱保存性が低下する。

本発明において、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径は、80 nm以上
200 nm以下であることが好ましく、結晶性ポリエステルのドメインの個数は、60個
以上500個以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

また、本発明のトナーは磁性体を含有しており、該磁性体が、上記走査透過型電子顕微鏡（S T E M）で観察されるトナーの断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内に70面積%以上100面積%以下存在している。好ましくは、80面積%以上100面積%以下存在している。

ここで、トナーの断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内とは、以下のようにして求められる領域である。

すなわち、S T E M観察により得られたトナー断面において、トナー半径（トナーの断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離）を1とした時に、トナーの断面の輪郭から、0.1（すなわち、トナー断面の中心点から0.9）の距離を境界線とする。そして、この境界線からトナー断面の輪郭までの領域のことである（図2参照）。

この領域に存在する磁性体の割合は、トナー断面の画像を2値化し、トナー断面に存在する磁性体全ての面積に対する、該領域に存在する磁性体の面積の比により算出する。

トナー断面において観察される磁性体のうち70面積%が上述の領域に存在する場合は、多くの磁性体がトナー表層近傍に存在し、トナー中心方向へ散らばっている磁性体が少ないことを表している。

本発明者らは、磁性体がトナー表層近傍に多く存在しており、かつ、結晶性ポリエステルが上述のようなドメインを形成している場合、トナーの耐熱保存性が大幅に向上することを見出した。この理由については以下のように考えている。

まず、結晶性ポリエステルが結晶構造をとることで、結晶性ポリエステルに含有される低分子量成分が、結着樹脂中に相溶することを抑制できる。さらに、磁性体がトナー表層近傍で密に隣接して存在し、磁性体自体が物理的な壁となることで、結着樹脂の低分子量成分や、結着樹脂中に相溶しやすい離型剤の低分子量成分がトナー表面へ染み出すことを抑制し、耐熱保存性が向上していると考えられる。

このように、低分子量成分のトナー表面への染み出しを抑制することで、苛酷環境下での保存された場合やヒートサイクルを経た場合であっても、トナーが凝集することを著しく抑制することができる。

また、磁性体がトナー表層近傍に集中しており、トナー内部にあまり散らばっていないことで、上述の結晶性ポリエステルのドメインによるフィラー効果も向上することも見出した。

磁性体がトナー内部にあまり散らばっていないことで、トナー内部の結晶性ポリエステルのドメインの存在状態が均一となる。磁性体がトナー表層近傍にあると、結着樹脂中で結晶性ポリエステルのドメインが均一に存在しやすくフィラー効果を発揮しやすい。

一方、磁性体がトナー表層近傍だけでなくトナー中央部にまで分散している場合、結着樹脂には磁性体と結晶性ポリエステルのドメインの両方が混在する。このため、結着樹脂中で結晶性ポリエステルのドメインが偏在し、均質になりづらい（図3参照）。よって、フィラー効果を発揮しづらく、トナーの耐久性の向上が見込めなくなる。

【 0 0 1 3 】

このように、結晶性ポリエステルを用いたトナーにおいて、磁性体の存在状態を制御することがトナーの耐熱保存性と耐久性を向上させる上で重要である。

磁性体が、トナーの断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内に70面積%以上存在している場合は、低分子量成分のトナー表面への染み出しを抑制することができ、耐熱保存性が向上する。また、トナー内部の結晶性ポリエステルのドメインの偏在を抑制し、結晶性ポリエステルのドメインがフィラーとして効果を発揮し、トナーの耐久性を向上させることができる。一方、磁性体の存在割合が、トナーの断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内に70面積%未満である場合、上述の理由よりトナーの耐熱保存性と耐久性が低下する。

【 0 0 1 4 】

本発明において、該磁性体の1次粒子の個数平均径は、150nm以上220nm以下であることが好ましく、150nm以上200nm以下であることがより好ましい。

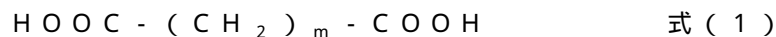
磁性体の１次粒子の個数平均径が、１５０ｎｍ未満である場合、磁性体同士で凝集しやすく、トナー内部で偏在する為に、上述したような耐熱保存性と耐久性が低下しやすくなる傾向にある。一方、２２０ｎｍを超えると、磁性体の並びが粗になり、耐熱保存性が低下しやすくなる傾向にある。

【００１５】

本発明において、結晶性ポリエステルは、特に限定されず、公知の結晶性ポリエステルを用いることができるが、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮重合物であることが好ましい。

より好ましくは、下記式（１）で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と下記式（２）で示される直鎖型脂肪族ジオールとの縮重合物である。

また、本発明において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量分析装置を用いた比熱変化測定の可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピーク（融点）が観測されるポリマーを指す。



[式（１）中、 m は４以上１４以下（好ましくは６以上１２以下）の整数を示す。]



[式（２）中、 n は４以上１６以下（好ましくは６以上１２以下）の整数を示す。]

上記式（１）で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と上記式（２）で示される直鎖型脂肪族ジオールとの縮重合物である、直鎖型のポリエステルは結晶性に優れ、ドメインを形成しやすい。

また、式（１）中の m 、式（２）中の n が４以上であると、融点（ T_m ）がトナーの定着にとって好適な範囲であるため、低温定着性により優れる。

また、式（１）中の m が１４以下、式（２）中の n が１６以下であると、実用上の材料の入手が容易である。

本発明において、結晶性ポリエステルは、上記式（１）で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸以外の脂肪族ジカルボン酸をその構成成分として有していてもよい。

該脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルタコン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、 n -ドデシルコハク酸、 n -ドデセニルコハク酸、及びシクロヘキサンジカルボン酸、並びにこれらの酸の無水物又は低級アルキルエステルなどが挙げられる。

また、該結晶性ポリエステルは、上記式（２）で示される直鎖型脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオールをその構成成分として有していてもよい。

該脂肪族ジオールとしては、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、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及び１，４-ブタジエングリコールが挙げられる。

また、上記脂肪族ジオールの他にも、ポリオキシエチレン化ビスフェノールＡ、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールＡ、１，４-シクロヘキサンジメタノールなどの二価のアルコール、１，３，５-トリヒドロキシメチルベンゼンなどの芳香族アルコール、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-ペントントリオール、グリセリン、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などの三価以上のアルコールなどを用いてもよい。

これら単量体は１種単独、又は、２種以上併用してもよい。

また、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製などの目的で、酢酸、安息香酸などの一価の酸や、シクロヘキサノールベンジルアルコールなどの一価のアルコールを用いてもよい。

【００１６】

結晶性ポリエステルの結晶性の点で、全カルボン酸成分中、上記式（１）で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸の含有量が、８０ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％以下であることが

好ましく、90mol%以上100mol%以下であることがより好ましく、100mol%であることがさらに好ましい。

また、結晶性ポリエステル結晶性の点で、全アルコール成分中、上記式(2)で示される直鎖型脂肪族ジオールの含有量が、80mol%以上100mol%以下であることが好ましく、90mol%以上100mol%以下であることがより好ましく、100mol%であることがさらに好ましい。

該結晶性ポリエステルは、通常のポリエステル合成法で製造することができる。

例えば、ジカルボン酸成分とジアルコ-ル成分をエステル化反応、又はエステル交換反応後、減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って縮重合反応させることによって得ることができる。

10

エステル化反応、又はエステル交換反応の時には、必要に応じて硫酸、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウムなどの通常のエステル化触媒、又はエステル交換触媒を用いることができる。

また、縮重合に関しては、通常の重合触媒、例えば、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、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などの公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

前記触媒としてはチタン触媒を用いることが好ましく、キレート型チタン触媒であることがより好ましい。これはチタン触媒の反応性が適当であり、本発明において望ましい分子量分布のポリエステルが得られるためである。

20

【0017】

また、結晶性ポリエステル末端のカルボキシ基又は水酸基を封止することで結晶性ポリエステルの酸価を制御することもできる。該末端の封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いることができる。モノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ビフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールが使用可能である。

本発明において、結晶性ポリエステルの重量平均分子量(Mw)は、6000以上80000以下であることが好ましく、8000以上40000以下であることがより好ましい。

30

重量平均分子量(Mw)が6000以上80000以下であることで、トナーの製造工程において、結晶性ポリエステルの結晶化度を高く保持させることができる。そのため、優れた耐熱保存性と低温定着性を両立させることがより容易になる。

結晶性ポリエステルの重量平均分子量(Mw)は、結晶性ポリエステルの種々の製造条件によって制御可能である。なお、結晶性ポリエステルの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができる。

本発明において、結晶性ポリエステルの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、3質量部以上20質量部以下であることが好ましく、5質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

40

結晶性ポリエステルの含有量が上記範囲である場合、本発明の効果が十分に得られる。

【0018】

本発明のトナーは、離型剤を含有する。該離型剤は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。該離型剤として、具体的に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、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、パラフィンワックスなど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など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；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの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などの脂肪酸エステル類を一部又

50

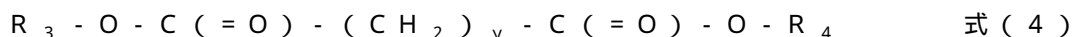
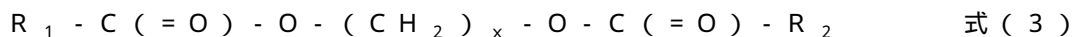
は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリンアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、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など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などの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）；脂肪酸炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸など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など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などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0019】

本発明において、離型剤は、エステルワックスを含有することが好ましい。

該離型剤は、炭素数4以上18以下の脂肪酸モノカルボン酸と炭素数4以上18以下の脂肪酸モノアルコールとのエステル化合物、2価のアルコールと脂肪酸モノカルボン酸とのエステル化合物、又は、2価のカルボン酸と脂肪酸モノアルコールとのエステル化合物（以降、2官能のエステルワックスと称する場合がある）を含有することがより好ましい。ここで、エステル化合物の1分子中にエステル結合が1つ存在する場合は、1官能と表現し、n個存在する場合は、n官能と表現する。

該離型剤は、下記式（3）、又は下記式（4）で示される2官能のエステルワックスを含有することがさらに好ましい。



〔式（3）及び式（4）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、それぞれ独立して、炭素数13以上26以下のアルキル基であり、x及びyは、それぞれ独立して、4以上18以下（好ましくは、8以上10以下）の整数である。〕

上記脂肪酸モノカルボン酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ツベルクロスステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸などが挙げられる。

上記脂肪酸モノアルコールとしては、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ドコサノール、トリコサノール、テトラコサノール、ペンタコサノール、ヘキサコサノールなどが挙げられる。

上記2価のカルボン酸としては、デカン二酸（セバシン酸）、ドデカン二酸などが挙げられる。

上記2価のアルコールとしては、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオールなどが挙げられる。

【0020】

本発明において、2官能のエステルワックスは、トナー内部での結晶性ポリエステルのドメイン形成を促進する、造核剤として機能を持っている。

したがって、離型剤が2官能のエステルワックスを含有することで、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径を50nm以上300nm以下という比較的小さな範囲に制御しやすくなる。また、結晶性ポリエステルのドメインの個数を8個以上500個以下という比較的多い範囲に制御しやすくなる。

この理由については明らかになっていないが、本発明者らは、2官能エステルワックス

の構造が造核剤に適しているものと考えている。2官能のエステルワックスは、その分子構造に分岐点がなく、直鎖に近い折れ曲がり構造をしている。このため、3官能以上のエステルワックスと比べて結晶化しやすく、かつ、造核剤として結晶性ポリエステルの結晶化開始点となりやすいと推察される。

また、1官能のエステルワックスも直鎖構造であるが、本発明においては2官能のエステルワックスの方が結晶性ポリエステルのドメイン形成により効果的であると考えられる。この理由については、1官能のエステルワックスよりも分子量が大きいこと、結晶径が大きく、結晶性ポリエステルの結晶化開始点となりやすいと推察される。

本発明において、エステルワックスの含有量（特に、2官能のエステルワックスの含有量）は、結着樹脂100質量部に対して、2質量部以上20質量部以下であることが好ましく、7質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

10

エステルワックスの含有量（特に、2官能のエステルワックスの含有量）が上記範囲である場合、上述のように結晶性ポリエステルのドメイン形成において、造核剤として十分に作用させることができ、低温定着性をより向上させることができる。また、トナー表面へのワックスの染み出しをより低減することができ、耐熱保存性をより向上させることができる。

また、トナー中における、結晶性ポリエステルの含有量とエステルワックスの含有量（特に2官能のエステルワックスの含有量）の質量比は、結晶性ポリエステルのドメイン形成に対する効果の観点から、2：8～8：2であることが好ましく、3：7～7：3であることがより好ましい。

20

【0021】

本発明において、離型剤は、上記エステルワックスと共に、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、フィッシュアトロプッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスを含有してもよい。

該脂肪族炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、3質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

また、上記エステルワックスの含有量（特に、2官能のエステルワックスの含有量）と、該脂肪族炭化水素系ワックスの含有量の質量比は、2：8～8：2であることが好ましく、3：7～7：3であることがより好ましい。

30

【0022】

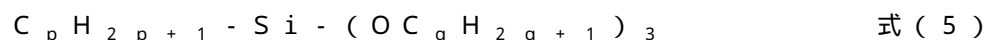
本発明のトナーに用いられる磁性体について説明する。

本発明のトナーに含まれる磁性体は、特に限定されることはなく、公知の磁性体を用いることができる。該磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトのような酸化鉄、又は他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、又は、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Ca、Mn、Se、Tiのような金属との合金、及びこれらの混合物が挙げられる。

本発明において、磁性体は、磁性体の表面が疎水化処理された疎水化磁性体であることが好ましい。

磁性体表面の疎水化処理に好適に用いられる化合物としてシランカップリング剤があり、中でも下記式（5）で示されるアルキルアルコキシシランが好ましい。

40



[式（5）中、pは2以上20以下（好ましくは2以上5以下、より好ましくは2以上4以下、特に好ましくは3以上4以下）の整数を示し、qは1以上3以下の整数を示す。]

該アルキルアルコキシシランを加水分解すると末端がOH基になるため、未処理の磁性体表面に存在するOH基との親和性が高まる。それにより処理剤が未処理の磁性体表面に吸着されやすくなるため、十分に表面を被覆でき、未処理部分が残りにくくなる。

式（5）におけるpが2以上20以下の場合、磁性体に疎水性を十分に付与し、かつ、アルキル基の炭素鎖による立体障害を防止し、均一で密な疎水化処理を行うことができる。

50

該疎水化処理のさらなる均一性とより十分な疎水性を満たすには、 p が 4 以下であることが好ましく、3 以上 4 以下が特に好ましい。 p が 3 以上であると磁性体に疎水性を十分に付与できると共に、単位面積あたりに吸着できる処理剤の分子数が多いために磁性体表面の疎水化の均一性がより高まる。また、 p が 4 以下であると磁性体表面の処理剤の密度も高く維持される。つまり、 p は 3 以上 4 以下であることが疎水性と疎水化処理の均一性を両立し、磁性トナーの製造において磁性トナー中の磁性体の存在状態を高度に制御し、トナー表面近傍に磁性体を分布させやすく、好ましい。

一方、 q が 3 より大きいとアルキルアルコキシシランの反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。よって、 q が 1 以上 3 以下の整数（より好ましくは、1 以上 2 以下の整数）であるアルキルトリアルコキシシランを使用することが好ましい。

10

【0023】

さらに、磁性体は磁性体表面にケイ素を含有するものが好ましく、ケイ素の含有量は、磁性体中に 0.6 質量% 以上 3.0 質量% 以下であることが好ましく、0.8 質量% 以上 2.0 質量% 以下であることがより好ましい。

本発明において、磁性体は、表面にケイ素を含有する磁性体の、上記シラン化合物による疎水化処理物を用いることが好ましい。これにより、磁性体表面とシラン化合物との親和性がより向上し、シラン化合物による疎水化処理の均一性がさらに向上する。磁性体表面にケイ素を含有させるには、以下の手法がある。

まず、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などのアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製された水溶液の pH を 7.0 以上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生成する。

20

次に、種晶を含むスラリーに、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。そして、得られた混合液の pH を 5.0 以上 10.0 以下に維持し、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。この時、酸化反応が進むにつれて混合液の pH は酸性側に移行していくが、混合液の pH は 5.0 未満にしない方が好ましい。

酸化反応終了後、ケイ酸ソーダなどのケイ素源を添加し、混合液の pH を 5.0 以上 8.0 以下に調整する。このようにすることで、磁性酸化鉄粒子表面にケイ素の被覆層が形成される。以上のように得られた磁性酸化鉄粒子を定法によりろ過、洗浄、乾燥することにより表面にケイ素を含有する磁性酸化鉄（磁性体）を得ることができる。

30

このようにして得られた磁性酸化鉄に、上記シラン化合物で疎水化処理をするには、スプレードライヤーのような装置を用いて上記シラン化合物の加水分解物を磁性酸化鉄に噴霧する方法、ヘンシェルミキサなどの装置を用いてシェアをかけながら上記シラン化合物と磁性酸化鉄を攪拌混合する手法が好適に用いられる。いずれも気相中で処理を行う方法であり、系内に水が少量しか存在しないため、シラン化合物に含まれる親水基と水とで水素結合を形成しにくい。よって、水相中で処理を行うよりも、磁性体表面との水素結合率が高くなり、より均一で効率的なシランカップリング剤による疎水化処理を行うことができる。磁性体表面との水素結合率が高くなることで、磁性トナーの製造において磁性トナー中の磁性体の存在状態を高度に制御し、トナー表面近傍に磁性体を分布させやすく、好ましい。

40

表面処理を施した後、乾燥工程を施すことで脱水縮合反応を進め、強固な結合をもつ疎水化処理磁性体を得られる。

本発明において、磁性体の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して、50 質量部以上 110 質量部以下であることが好ましい。磁性体の含有量が上記範囲である場合、トナー表層部に含有される磁性体量を適切にすることが容易であり、耐熱保存性、及び、低温定着性がより向上する。

【0024】

本発明において、結着樹脂は、特に限定されることなく、下記のようなトナーに用いられる公知の樹脂を用いることができる。

50

ポリスチレン、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-プロピレン共重合体、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-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体などのスチレン系共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体などのスチレンアクリル系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂を用いることができ、これらは単独で又は複数種を組み合わせて用いることができる。

10

これらの中でも、現像特性及び定着性などの観点から、結着樹脂は、スチレン系共重合体、スチレンアクリル系樹脂及びポリエステル樹脂を含有することが好ましく、スチレンアクリル系樹脂を含有することがより好ましい。また、これら結着樹脂を構成する樹脂は非晶性であることが好ましい。

本発明において、結着樹脂がスチレンアクリル系樹脂を含有する場合、該スチレンアクリル系樹脂以外に、本発明の効果に影響を与えない程度に、トナーの結着樹脂に用いられる上記公知の樹脂を含むことができる。

20

本発明において、スチレンアクリル系樹脂の含有量は、結着樹脂全量に対して、70質量%以上100質量%以下であることが好ましく、80質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

なお、上記結着樹脂の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0025】

本発明において、トナーは着色剤を含有してもよい。該着色剤としては、公知のブラック、イエロー、マゼンタ及びシアン顔料及び染料が例示できる。また、磁性体は、黒色の着色剤として用いることができる。

30

本発明において、トナーは、帯電特性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を配合してもよい。

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できるものが好ましい。

【0026】

本発明のトナーは、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法など、従来から公知の製造方法を用いて製造することができる。これらの製造方法の中でも懸濁重合法は、トナー内部における結晶性ポリエステルドメインや、磁性体の存在状態を高度に制御できる点で好ましい。

以下、懸濁重合法を用いたトナーの製造方法について詳細に説明するが、これらに限定されるわけではない。

40

懸濁重合法を用いたトナーの製造方法は、例えば、

重合性単量体に少なくとも磁性体を分散して磁性体含有重合性単量体を得る工程（磁性体分散工程）、

得られた磁性体含有重合性単量体、離型剤及び結晶性ポリエステルを混合して重合性単量体組成物を得る工程（重合性単量体組成物調製工程）、

得られた重合性単量体組成物を水系媒体中で分散し、重合性単量体組成物の粒子を形成する工程（造粒工程）、及び、

重合性単量体組成物の粒子に含まれる重合性単量体を重合する工程（重合工程）を含む。

50

ここで、上記磁性体分散工程において、複数のスリットを具備するリング状の突起が同心円状に多段に形成された回転子と同様の形状の突起を有する固定子が一定間隔を保ち、相互に噛み合うように同軸上に設置された攪拌装置（図4及び図5参照）を用いて、重合性単量体に磁性体を分散することが好ましい。

また、上記重合性単量体組成物調製工程においても、該攪拌装置を用いて、磁性体含有重合性単量体、離型剤及び結晶性ポリエステルを混合することが好ましい。

【0027】

具体的には、まず、磁性体分散工程において、上記高剪断力を有する攪拌装置を用いて、重合性単量体に少なくとも磁性体を分散して磁性体含有重合性単量体を得る。

次に、重合性単量体組成物調製工程において、磁性体分散工程で得られた磁性体含有重合性単量体、離型剤及び結晶性ポリエステルを混合し、同様の高剪断力を有する攪拌装置を用いて均一に混合して重合性単量体組成物を得る。

なお、磁性体分散工程又は重合性単量体組成物調製工程において、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、及びその他の添加剤を添加、混合、及び分散してもよい。

得られた重合性単量体組成物を、分散剤を含有する連続層（例えば、水系媒体）中に適当な攪拌機（例えば、クレアミックス又はホモミクサーなどの攪拌機）により分散して、重合性単量体組成物の粒子を形成する。この時、粒子が所望のトナー粒径を有するように攪拌機の攪拌速度及び時間を調整し造粒するとよい。

その後、重合性単量体組成物の粒子に含まれる重合性単量体を重合する。該重合は50以上90以下の温度に設定して重合を行うとよい。また、所望の分子量分布を得る目的で重合反応後半に昇温しても良く、さらに未反応の重合性単量体、副生成物などを除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を蒸留操作により留去してもよい。

重合工程又は蒸留操作の終了後、生成したトナーをろ過及び洗浄するが、この時、酸及び/又はアルカリ処理により、使用された分散剤の除去を行うとよい。最終的に液相と分離されたトナーは公知の方法により乾燥するとよい。

【0028】

トナーは、必要により外添剤などを混合し表面に付着させることで、トナーとしてもよい。

また、該外添剤の添加前に分級工程を入れ、トナー中に含まれる粗粉や微粉をカットすることも可能である。

上記外添剤は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナーに添加、混合され、添加された外添剤はトナーの表面に付着した状態で存在させるとよい。

該外添剤は、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）が4nm以上500nm以下であることが好ましい。

該外添剤としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子から選ばれる無機微粒子又はその複合酸化物などが挙げられる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミニウム微粒子やチタン酸ストロンチウム微粒子などが挙げられる。これら無機微粒子は、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。

該外添剤の添加量は、トナー100質量部に対して、0.010質量部以上8.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.10質量部以上4.0質量部以下である。

【0029】

上記重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

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-エチルスチレンなどのスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、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、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 *tert*-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などの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの単量体。

これらの重合性単量体は単独で、又は混合して使用できる。

上述の重合性単量体の中でも、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合して使用することがトナーの保存性及び耐久性の点から好ましい。

さらに、重合性単量体中、スチレン系単量体の含有量が、60質量%以上90質量%以下であることが好ましく、65質量%以上85質量%以下であることがより好ましい。一方、(メタ)アクリル酸エステル系単量体の含有量が、10質量%以上40質量%以下であることが好ましく、15質量%以上35質量%以下であることがより好ましい。

【0030】

上記重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものを使用できる。

上記分散剤としては、公知のものが使用可能である。例えば、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナなどが挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプンなどを水相に分散させて使用できる。

これらは、単独で、又は複数種を併用してもよい。さらに、該分散剤に加えて、界面活性剤を併用してもよい。

該分散剤の濃度は、重合性単量体組成物100質量部に対して、0.2質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

上記架橋剤としては、公知のものが使用可能である。例えば、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挙げられる。

【0031】

上記高剪断力を有する攪拌装置を循環経路の中に組み込んだシステムを図4(a)、攪拌装置の本体側面図を図4(b)に示す。但し、本発明に用いられる攪拌装置としては、これに限定されるものではない。図5(a)、図5(b)は、攪拌装置の本体断面図であり、それぞれ、図4(a)中のA-A'断面図、図4(b)中のB-B'断面図である。また、図5(c)、図5(d)は、それぞれ、攪拌装置の回転子の斜視図、固定子の斜視図を示す。以下、攪拌装置について具体的に説明する。

図4(a)において、ホールディングタンクA8に、重合性単量体と少なくとも磁性体を投入し調製液とする。投入された調製液は、循環ポンプA10を介して、混合装置入口より供給され、攪拌装置においては、ケーシングA2の内部に具備された、回転子A25と固定子A22のスリットを通過し、遠心方向に排出される。攪拌装置内を調製液が通過する際、回転子、固定子のスリットのずれにより生じる遠心方向への圧縮、吐出による衝撃と回転子、固定子間のせん断による衝撃により調製液は混合及び分散され、磁性体含有重合性単量体を得る(磁性体分散工程)。さらに、ホールディングタンクA8内の磁性体含有重合性単量体中に、離型剤及び結晶性ポリエステルを投入し、同様に攪拌装置とホールディングタンクA8間を循環させて混合及び分散し、重合性単量体組成物を得る(重合性単量体組成物調製工程)。

【0032】

上記回転子と固定子の形状は、複数のスリットを具備するリング状の突起が同心円上に多段に形成された形状であり、該回転子及び固定子が一定の間隔を保ち、相互に噛み合うように同軸上に設置されていることが好ましい。回転子及び固定子が相互に噛み合うよう

に設置された形状であることにより、ショートパスが軽減され、調製液の分散が十分に行える。また、回転子と固定子が同心円方向に交互に多段に存在することにより、調製液が遠心方向に進行する際に、多くのせん断・衝撃を受ける為、一層、分散レベルを高めることができる。ホールディングタンク A 8 は、ジャケット構造であるため、処理物の冷却・加熱が可能である。

該回転子及び固定子の周速とは、回転子及び固定子の最大径の周速である。本発明においては、回転子 A 2 5 の周速を $G(m/s)$ とすると、 $20 \leq G \leq 60$ で回転させ調製液を攪拌することが好ましい。より好ましくは、回転子の周速 G が $30 \leq G \leq 40$ である。回転子の周速 G が $20 \leq G \leq 60$ であれば、回転子及び固定子のスリットのずれにより生じる調製液の遠心方向への圧縮、吐出による衝撃と回転子、固定子間のせん断による衝撃が増し、高度な分散が達成される。これにより、従来以上に、調製液の分散ムラが非常に少なく、均一な分散状態に達することができる。上述の攪拌装置の具体例として、キャビトロン（ユーロテック社製）が挙げられる。

10

また、上記攪拌装置以外にも、一般的に乳化・分散に使用される高剪断力を有する攪拌羽根を有する攪拌装置を用いてもよい。高剪断力を有する攪拌羽根の具体例として、クレアミックスディゾルバー（エムテクニク社製）、ディスパー（田島化学機械社製）が挙げられる。

【0033】

本発明において、上記トナー断面における結晶性ポリエステルドメインの存在状態は、以下に述べる手法を用いることで、上述の範囲に制御しやすくなる。

20

例えば、上記重合性単量体を重合して樹脂粒子を得た後、樹脂粒子が水系媒体に分散された分散体を、上記結晶性ポリエステル及び離型剤の融点を超える温度まで昇温する。ただし、重合温度が該融点を超えている場合はこの操作は必要でない。

昇温後、結晶性ポリエステルの結晶化度を上げるために、該分散体を $10 \sim 3000$ /分以上 $3000 \sim 90$ /分以下（好ましくは、 $90 \sim 3000$ /分以下）で冷却するとよい。

結晶性ポリエステルの結晶化温度（ T_c ）を通過する際に、冷却速度を速くすることにより、結晶化度を上げることができる。これにより、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径を 50 nm 以上 300 nm 以下に制御しやすくなる。併せて、結晶性ポリエステルのドメインの個数を 8 個以上 500 個以下に制御しやすくなる。

30

結晶性ポリエステルの結晶化度を上げたい場合、一般的には、上記分散体を昇温後、ゆっくり冷却すること、又は、結晶性ポリエステルの結晶化温度付近で、長時間、熱処理を施すことが必要であった。

しかしながら、本発明者らの検討によると、上記懸濁重合法を用いた場合であって、結晶性ポリエステルと離型剤を併用し、上記分散体を $10 \sim 3000$ /分以上で急速冷却を実施することで、結晶性ポリエステルの結晶化度が上昇する現象を見出した。

結晶性ポリエステルの結晶化度が上昇する理由は、急速冷却により離型剤の単独の結晶核の形成は行われるが、単独の結晶成長が妨げられ、その一方で、離型剤と結晶性ポリエステルが同時に結晶化しやすくなることが挙げられる。

この現象をより顕著に発現させるためには、離型剤として、結晶性ポリエステルと構造が類似しているエステルワックスを用いることが好ましい。さらには、 2 官能のエステルワックスを用いた場合、結晶性ポリエステルの結晶化度をより上げることが可能であり、結晶性ポリエステルドメインの存在状態を上記範囲に制御しやすくなる。

40

一方、結晶性ポリエステル及びエステルワックスを用いた場合であって、上記分散体を結晶性ポリエステルの結晶化温度付近（具体的には、結晶性ポリエステルの結晶化温度の ± 10 以内）で、長時間、熱処理を施すことによって、結晶性ポリエステルのドメインの存在状態を制御することが可能である。

該熱処理は、 1 時間以上 24 時間以下であることが好ましく、より好ましくは 2 時間以上 24 時間以下である。

【0034】

50

以下、本発明のトナーに係る各物性の測定方法に関して記載する。

<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、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μ mのアパーチャチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・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。なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

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

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

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 IIに設定し、「測定後のアパーチャ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、ビ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。

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、専用ソフトの「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャ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)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2mL添加する。

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

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

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

(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。なお、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。

【0035】

<磁性体の個数平均粒径及び含有量の測定方法>

エポキシ樹脂中へ観察すべき磁性体を十分に分散させた後、温度40の雰囲気中で2日間硬化させ硬化物を得る。得られた硬化物をミクロトームにより薄片状のサンプルとして、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて4万倍の拡大倍率で断面画像を撮影する。該断面画像中の100個の磁性体の粒子径を測定する。そして、磁性体の投影面積に等しい円の相当径を基に、個数平均粒径の算出を行う。

一方、磁性体の含有量は、熱分析装置「装置名：TGA7、パーキンエルマー社製」を用い、以下の手順で測定する。

窒素雰囲気下において昇温速度25/分で常温から900までトナーを加熱する。100から750まで間の減量質量%を樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性体量とする。

【0036】

<走査透過型電子顕微鏡(STEM)におけるトナーの断面の観察方法>

走査透過型電子顕微鏡(STEM)で観察されるトナーの断面は以下のようにして作製する。

トナーをルテニウム染色した場合、トナーに含有される結晶性樹脂はコントラストが大きく観察が容易となる。ルテニウム染色を用いた場合、染色の強弱によって、ルテニウム原子の量が異なるため、強く染色される部分はこれらの原子が多く存在し、電子線が透過せずに、観察像上では黒くなり、弱く染色される部分は、電子線が透過されやすく、観察像上では白くなる。

具体的には、結晶性ポリエステルはトナーを構成する他の有機成分よりも、弱く染色される。これは、結晶性ポリエステルの中への染色材料の染み込みが、密度の差などが有るために、トナーを構成する他の有機成分よりも弱いと考えられる。

結晶性ポリエステルの内部に染み込まなかったルテニウムは結晶性ポリエステルと非晶性樹脂との界面に残りやすく、結晶が針状である場合などは結晶性ポリエステルが黒く観察される。一方、離型剤はルテニウムの染み込みがより抑制されるため、最も白く観察される。

以下、ルテニウム染色されたトナーの断面の作製手順を説明する。

まず、カバーガラス(松波硝子社、角カバーガラス;正方形No.1)上にトナーを一層となるように散布し、オスミウム・プラズマコーター(filgen社、OPC80T)を用いて、保護膜としてトナーにOs膜(5nm)及びナフタレン膜(20nm)を施す。

次に、PTFE製のチューブ(1.5mm×3mm×3mm)に光硬化性樹脂D800(日本電子社)を充填し、チューブの上に前記カバーガラスをトナーが光硬化性樹脂D800に接するような向きで静かに置く。この状態で光を照射して樹脂を硬化させた後、カバーガラスとチューブを取り除くことで、最表面にトナーが包埋された円柱型の樹脂を形成する。

超音波ウルトラミクロトーム(Leica社、UC7)により、切削速度0.6mm/sで、円柱型の樹脂の最表面からトナーの半径(例えば、重量平均粒径(D4)が8.0μmの場合は4.0μm)の長さだけ切削して、トナー中心部の断面を出す。

次に、膜厚250nmとなるように切削し、トナーの断面の薄片サンプルを作製する。このような手法で切削することで、トナー中心部の断面を得ることができる。

得られた薄片サンプルを、真空電子染色装置(filgen社、VSC4R1H)を用いて、RuO₄ガス500Pa雰囲気中で15分間染色し、走査透過型電子顕微鏡(JEOL社、JEM2800)の走査像モードを用いて、STEM画像を作製する。

STEMのプローブサイズは1nm、画像サイズ1024×1024pixelにて画像を取得した。また、明視野像のDetector ControlパネルのContrastを1425、Brightnessを3750、Image ControlパネルのContrastを0.0、Brightnessを0.5、Gammaを1.00に調整して、画像を取得した。

得られたSTEM画像については、画像処理ソフト「Image-Pro Plus

10

20

30

40

50

(Media Cybernetics社製)」にて2値化(閾値120/255段階)を行う。

2値化の閾値を、120とした場合に黒の境界線で囲まれた部分が結晶性ポリエステルであり、2値化の閾値を、210とした場合に白く見える部分が離型剤である。

【0037】

<結晶性ポリエステル及び離型剤のドメインの同定方法>

上記STEM画像をもとに、結晶性ポリエステル及び離型剤のドメインの同定は、以下の手順により行うことができる。

結晶性ポリエステル及び離型剤を原材料として入手できる場合、それらの結晶構造を、上述のルテニウム染色及び走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた観察方法と同様に
10
して、原材料それぞれの結晶のラメラ構造の画像を得る。それらと、トナーの断面におけるドメインのラメラ構造を比較し、ラメラの層間隔が誤差10%以下であった場合、トナーの断面におけるドメインを形成している原材料を特定することができる。

結晶性ポリエステル及び離型剤の原材料を入手できない場合、次のように単離作業を行う。まず、トナーに対する貧溶媒であるエタノールにトナーを分散させ、結晶性ポリエステル及び離型剤の融点を超える温度まで、昇温する。この時、必要に応じて、加圧してもよい。この時点で、融点を超えた結晶性ポリエステル及び離型剤が溶融している。その後、固液分離することにより、トナーから、結晶性ポリエステル及び離型剤の混合物を採取
20
できる。この混合物を、分子量毎に分取することにより、結晶性ポリエステル及び離型剤の単離が可能である。

【0038】

<結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径の測定方法>

結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径とは、上記STEM画像をもとに、結晶性ポリエステルのドメインの長径から求められる個数平均径を意味する。

上記STEM画像をもとに、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径を計測する。

具体的には、100個のトナーの断面を観察する。100個のトナーの断面に存在する全ての結晶性ポリエステルドメインの長径を計測し、その算術平均値を算出する。得られた算術平均値を、結晶性ポリエステルのドメインの長径の個数平均径とする。

【0039】

<結晶性ポリエステルのドメインの個数の測定方法>

上記STEM画像をもとに、トナーの断面1つ当りに含まれる結晶性ポリエステルのドメインの個数を計測する。これを100個のトナーの断面について行い、その算術平均値を、結晶性ポリエステルのドメインの個数とする。

【0040】

<磁性体の同定及び磁性体の存在割合(10%比率)の測定方法>

上記STEM画像をもとに、磁性体の同定は、以下の手順により行うことができる。

上記STEM画像(明視野像)を、画像処理ソフト「Image-Pro Plus
(Media Cybernetics社製)」を用い、明るさ(階調255)の閾値
40
を60に設定して2値化する。

次に、該STEM画像において、トナー断面の輪郭及び中心点をもとめる。得られた中心点から、トナー断面の輪郭上の点に対して線を引く。該線上において、輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%の位置を特定する。なお、該トナー断面の重心をトナー断面の中心点とする。

そして、トナー断面の輪郭に対して一周分、この操作を行い、トナー断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%の境界線を明示する(図2)。

該10%の境界線が明示されたSTEM画像をもとに、1つのトナーの断面における全ての磁性体の面積(pixel×pixel)の合計(以下Aと称する)、及び、1つのトナーの断面における、トナー断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内の領域に存在する磁性体の面積(pixel×pixel)の合計(以下Bと称す
50

る)を計測する。

なお、上記10%の境界線上に存在する結晶性ポリエステルドメインは上記「B」として計測する。

次いで、以下の式により、1つのトナーの断面における磁性体の10%比率を算出する。

1つのトナーの断面における磁性体の10%比率 = {「B」/「A」} × 100 (%)

これを無作為に選んだ20個のトナー断面について行い、その算術平均値を、トナー断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の10%以内の磁性体の存在割合(10%比率)とする。

【0041】

10

<酸価の測定方法>

酸価は、試料1g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。本発明における酸価は、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。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95体積%)90mLに溶かし、イオン交換水を加えて100mL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7gを5mLの水に溶かし、エチルアルコール(95体積%)を加えて1Lとする。炭酸ガスなどに触れないように、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。水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1mol/L塩酸25mLを三角フラスコに取り、フェノールフタレイン溶液を数滴加え、水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した水酸化カリウム溶液の量から求める。0.1mol/L塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作製されたものを用いる。

20

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した試料2.0gを200mL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100mLを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴加え、水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。なお、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。

30

(B) 空試験

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

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

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

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

【0042】

<融点(Tm)の測定方法>

40

結晶性ポリエステルの融点は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用い、ASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、試料1mg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20 から140 の間で、下記の設定で測定を行う。

・昇温及び降温速度 10 /min

・20 から140 に昇温後、140 から20 に降温する。さらに、20 から140 に再昇温させる。

50

この再昇温過程で、温度 20 から 140 の範囲において比熱変化が得られる。融点 T_m () は、該比熱変化曲線における最大吸熱ピークのピーク温度とする。

【0043】

<結晶化温度 (T_c) の測定方法>

結晶性ポリエステル結晶化温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製)を用いて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、試料 1 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 20 から 140 の間で、下記の設定で測定を行う。

・昇温及び降温速度 10 / min

・20 から 140 に昇温後、140 から 20 に降温する。

この降温過程で、温度 140 から 20 の範囲において比熱変化が得られる。結晶化温度 (T_c :) は、該比熱変化曲線における最大発熱ピークのピーク温度とする。

【実施例】

【0044】

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、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、実施例中及び比較例中で記載されている「部」及び「%」は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0045】

<磁性酸化鉄 1 の製造例>

Fe^{2+} を 2.0 mol/L 含有する硫酸鉄第一水溶液 50 L に、4.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 55 L を混合攪拌し、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を得た。この水溶液を 85 に保ち、20 L/min で空気を吹き込みながら酸化反応を行い、コア粒子を含むスラリーを得た。

得られたスラリーをフィルタープレスにてろ過及び洗浄した後、コア粒子を水中に再度分散して、再分散液を得た。

この再分散液に、コア粒子 100 部あたりケイ素換算で 0.20 部となるケイ酸ソーダを添加し、再分散液の pH を 6.0 に調整し、攪拌することでケイ素が豊富な表面を有する磁性酸化鉄粒子を得た。

得られたスラリーをフィルタープレスにて、ろ過及び洗浄した後、さらにイオン交換水に再分散して再分散液を得た。

この再分散液 (固形分 50 g/L) に 500 g (磁性酸化鉄に対して 10 質量%) のイオン交換樹脂 SK110 (三菱化学製) を投入し、2 時間攪拌してイオン交換を行った。その後、イオン交換樹脂をメッシュでろ過して除去し、フィルタープレスにて、ろ過及び洗浄し、乾燥及び解砕して 1 次粒子の個数平均径が 190 nm の磁性酸化鉄 1 を得た。

【0046】

<磁性酸化鉄 2 ~ 5 の製造例>

磁性酸化鉄 1 の製造例において、空気の吹き込み量と酸化反応時間を調整したこと以外は磁性酸化鉄 1 の製造例と同様にして、磁性酸化鉄 2 ~ 5 を得た。得られた磁性酸化鉄 2 ~ 5 の物性を表 1 に示す。

【0047】

<磁性酸化鉄 6 の製造例>

磁性酸化鉄 1 の製造例において、空気の吹き込み量と酸化反応時間を調整し、ケイ酸ソーダを添加しなかったこと以外は磁性酸化鉄 1 の製造例と同様にして、磁性酸化鉄 6 を得た。得られた磁性酸化鉄 6 の物性を表 1 に示す。

【0048】

10

20

30

40

【表 1】

	一次粒子の 個数平均径 (nm)	ケイ素含有量 (質量%)
磁性酸化鉄1	190	0.2
磁性酸化鉄2	150	0.2
磁性酸化鉄3	220	0.2
磁性酸化鉄4	240	0.2
磁性酸化鉄5	140	0.2
磁性酸化鉄6	140	0.03

10

【0049】

< シラン化合物 1 の製造例 >

i s o - ブチルトリメトキシシラン 30 部をイオン交換水 70 部に攪拌しながら滴下した。得られた水溶液を pH 5.5、温度 55 に保持し、ディスパー翼を用いて、周速 0.46 m/s で 120 分間攪拌して、i s o - ブチルトリメトキシシランの加水分解を行った。

その後、水溶液の pH を 7.0 とし、10 に冷却して加水分解反応を停止させ、シラン化合物 1 を含有する水溶液を得た。

20

【0050】

< 磁性体 1 の製造例 >

100 部の磁性酸化鉄 1 をハイスピードミキサー（深江パウテック社製 L F S - 2 型）に入れ、回転数 2000 rpm で攪拌しながら、8.0 部のシラン化合物 1 を含有する水溶液を 2 分間かけて滴下した。その後、5 分間混合及び攪拌した。

次いで、シラン化合物 1 の固着性を高めるために、40 で 1 時間乾燥し、水分を減少させた後に、110 で 3 時間乾燥し、シラン化合物 1 の縮合反応を進行させた。

その後、解砕し、目開き 100 μm の篩を通して磁性体 1 を得た。

【0051】

< 磁性体 2 ~ 6 の製造例 >

磁性体 1 の製造例において、磁性酸化鉄 1 を表 2 に記載の磁性酸化鉄に変更した以外は同様にして、磁性体 2 ~ 6 を得た。

30

【0052】

< 磁性体 7 の製造例 >

磁性酸化鉄 6 の製造例において、磁性酸化鉄粒子を得た後、ろ過し、一旦含水サンプルを取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。

次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、攪拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて再分散し再分散液を得た。該再分散液の pH は 4.8 に調整した。

そして、攪拌しながら i s o - ブチルトリメトキシシランを磁性酸化鉄粒子 100 部に対し 1.5 部（磁性酸化鉄粒子の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、加水分解を行い、反応液を得た。

40

その後、反応液の pH を 8.6 にして縮合反応を行った。得られた磁性体をフィルタープレスにてろ過、洗浄した後に、110 で 3 時間乾燥し、シラン化合物 1 の縮合反応を進行させた。その後、解砕し、目開き 100 μm の篩を通して磁性体 7 を得た。

【0053】

< 磁性体 8 の製造例 >

磁性体 6 の製造例において、i s o - ブチルトリメトキシシランを n - ヘキシルトリメトキシシランに変更し、加水分解条件を（再分散液の pH を 4.5）に調整した以外は同様にして、磁性体 8 を製造した。

50

【 0 0 5 4 】

< 磁性体 9 の製造例 >

磁性体 6 の製造例において、i s o - ブチルトリメトキシシランを n - デシルトリメトキシシランに変更し、加水分解条件を（再分散液の pH を 4 . 8 ）に調整した以外は同様にして、磁性体 9 を製造した。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

	磁性酸化鉄	一次粒子の 個数平均径 (nm)	ケイ素 含有量 (質量%)	シラン化合物	処理 雰囲気
磁性体 1	磁性酸化鉄 1	190	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 2	磁性酸化鉄 2	150	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 3	磁性酸化鉄 3	220	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 4	磁性酸化鉄 4	240	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 5	磁性酸化鉄 5	140	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 6	磁性酸化鉄 6	140	0.03	iso-ブチルトリメトキシシラン	気相
磁性体 7	-	140	0.2	iso-ブチルトリメトキシシラン	水相
磁性体 8	磁性酸化鉄 6	140	0.03	n-ヘキシルトリメトキシシラン	水相
磁性体 9	磁性酸化鉄 6	140	0.03	n-デシルトリメトキシシラン	水相

10

【 0 0 5 6 】

< 結晶性ポリエステル 1 の製造例 >

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、カルボン酸モノマーとしてセバシン酸 2 3 0 . 3 部、及び、アルコールモノマーとして 1 , 9 - ノナンジオール 1 8 5 . 5 部を投入した。そして、触媒としてオクチル酸スズ (I I) をモノマー総量 1 0 0 部に対して 1 部添加し、窒素雰囲気下で 1 4 0 に加熱して常圧下で水を留去しながら 8 時間反応させた。

次いで、2 0 0 まで 1 0 / 時間で昇温しつつ反応させ、2 0 0 に到達してから 2 時間反応させた後、反応槽内を 5 k P a 以下に減圧して 2 0 0 で 3 時間反応させて結晶性ポリエステル 1 を得た。

得られた結晶性ポリエステル 1 の酸価は 2 . 0 m g K O H / g 、数平均分子量 (M n) は 6 5 0 0 、重量平均分子量 (M w) は 1 9 0 0 0 、融点 (T m) は 7 4 . 0 、結晶化温度 (T c) は 5 5 . 0 であった。

20

30

【 0 0 5 7 】

< 結晶性ポリエステル 2 ~ 4 の製造例 >

結晶性ポリエステル 1 の製造において、アルコールモノマーとカルボン酸モノマーを表 3 のように変更したこと以外は同様にして、結晶性ポリエステル 2 ~ 4 を製造した。

【 0 0 5 8 】

【表 3】

結晶性 ポリエステル	カルボン酸 モノマー	アルコール モノマー	融点 T _m (°C)	結晶化 温度 T _c (°C)	数平均 分子量 M _n	重量 平均 分子量 M _w	酸価 (mg KOH /g)
結晶性 ポリエステル1	セバシン酸	1,9-ノナン ジオール	74.0	55.0	6500	19000	2.0
結晶性 ポリエステル2	セバシン酸	1,10-デカン ジオール	73.4	61.6	6700	20800	1.5
結晶性 ポリエステル3	セバシン酸	1,6-ヘキサン ジオール	65.2	50.8	6200	20500	3.0
結晶性 ポリエステル4	ドデカン二酸	1,6-ヘキサン ジオール	68.9	57.6	7100	21800	2.2

10

【0059】

< トナー 1 の製造例 >

イオン交換水 720 部に Na₃PO₄ 水溶液 (0.1 モル/L) 450 部を投入して 60 に加温した後、CaCl₂ 水溶液 (1.0 モル/L) 67.7 質量部を添加して、クレアミックス (エムテック製) を用いて、1,200 r/min にて攪拌し水系媒体を調製した。

20

【0060】

(磁性体分散工程)

- ・ スチレン 79.0 部
- ・ n-ブチルアクリレート 21.0 部
- ・ ジビニルベンゼン 0.6 部
- ・ モノアゾ染料の鉄錯体 (T-77: 保土ヶ谷化学社製) 1.5 部
- ・ 磁性体 1 90.0 部
- ・ 飽和ポリエステル樹脂 3.0 部

(ビスフェノール A のエチレンオキサイド 2 モル付加物とテレフタル酸との縮重合反応により得られる飽和ポリエステル樹脂; 数平均分子量 (M_n) = 5000、酸価 = 6 mg KOH/g、ガラス転移温度 (T_g) = 68)

30

上記処方、を、キャピトロン (ユーロテック社製) を用いて、回転子の周速を 35 m/s にて 2 時間処理を行い、均一に分散混合して磁性体含有重合性単量体を得た。

【0061】

(重合性単量体組成物調製工程)

磁性体分散工程で得られた磁性体含有重合性単量体を 63 に加温し、下記原料を添加し、キャピトロン (ユーロテック社製) を用いて、回転子の周速を 35 m/s にて 1 時間処理を行い、重合性単量体組成物を得た。

- ・ 結晶性ポリエステル 1 5.0 部
- ・ セバシン酸ジベヘニル (融点 T_m 73.0) 10.0 部
- ・ フィッシュアトロプシュワックス 5.0 部

40

(日本精蠟株式会社製 HNP-51)

【0062】

(造粒工程及び重合工程)

上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60、窒素雰囲気下においてクレアミックス (エムテック製) を用いて 1,200 r/min にて 7 分間攪拌し、重合開始剤 tert-ブチルパーオキシピバレート 9.0 部を添加した。その後、13 分間攪拌して造粒した。次に、パドル攪拌翼で攪拌しつつ 70 で 4 時間重合反応を実施した。反応終了後、樹脂粒子を含む分散体を 100 まで昇温して、2 時間保持した。

50

(冷却工程)

その後、冷却工程として、該分散体に氷を投入し、2分間で分散体を100 から20まで冷却した。

その後、冷却された分散体に、塩酸を加えて洗浄した後、濾過及び乾燥してトナー粒子1を得た。

100部のトナー粒子1と、BET値が $300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、一次粒子の個数平均径が8nmの疎水性シリカ微粒子0.8部とをヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株))で混合してトナー1を得た。トナー1の物性を表5に示す。

【0063】

<トナー2～4、トナー15～17の製造例>

10

トナー1の製造例において、結晶性ポリエステルの種類、エステルワックス(離型剤1)の種類及び部数を表4に記載の通りに変更した以外は同様にして、トナー2～4、トナー15～17を製造した。物性を表5に示す。

【0064】

<トナー5の製造例>

トナー1の製造例において、冷却工程で分散体を100 から55 まで90分間かけて冷却した後、55 にて12時間保持した(アニール処理)。その後、55 から20

まで70分間かけて冷却し、トナー粒子5を得ること以外は同様にして、トナー5を製造した。物性を表5に示す。

【0065】

20

<トナー6～12、トナー19～20の製造例>

トナー1の製造例において、磁性体分散工程及び重合性単量体組成物調製工程の攪拌装置をクレアミックスディゾルバー(エムテック製)に変更し、攪拌羽根の回転数を 500 r/min とした。さらに、磁性体の種類、及びエステルワックス(離型剤1)の種類を、表4に示すように変更したこと以外は同様にして、トナー6～12、トナー19～20を製造した。物性を表5に示す。

【0066】

<トナー13の製造例>

トナー6の製造例において、磁性体を表4に示すように変更し、冷却工程で分散体を100 から20 まで10分間かけて冷却したこと以外は同様にして、トナー13を製造した。物性を表5に示す。

30

【0067】

<トナー14の製造例>

トナー6の製造例において、磁性体を表4に示すように変更し、冷却工程で分散体を100 から20 まで1分間かけて冷却したこと以外は同様にして、トナー14を製造した。物性を表5に示す。

【0068】

<トナー18の製造例>

トナー1の製造例において、冷却工程で分散体を100 から20 まで160分間かけて冷却したこと以外は同様にして、トナー18を製造した。物性を表5に示す。

40

【0069】

【表 4】

	磁性体	結晶性 ポリエステル	離型剤1	離型剤2	攪拌装置	冷却時間 (分)
トナー1	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	2
トナー2	磁性体1	結晶性 ポリエステル2	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	2
トナー3	磁性体1	結晶性 ポリエステル3	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	2
トナー4	磁性体1	結晶性 ポリエステル4	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	2
トナー5	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	アニール ※1
トナー6	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー7	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	ノナンジオール ジベヘネート	HNP51	ディゾルバー	2
トナー8	磁性体2	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー9	磁性体3	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー10	磁性体4	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー11	磁性体5	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー12	磁性体5	結晶性 ポリエステル1	ベヘン酸 ベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー13	磁性体6	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	10
トナー14	磁性体7	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	1
トナー15	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	なし	HNP51	キャビトロン	2
トナー16	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	ペンタエリスリトール テトラベヘネート	HNP51	キャビトロン	2
トナー17	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル (添加量:1部)	HNP51	キャビトロン	2
トナー18	磁性体1	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	キャビトロン	160
トナー19	磁性体8	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2
トナー20	磁性体9	結晶性 ポリエステル1	セバシン酸 ジベヘニル	HNP51	ディゾルバー	2

※1 分散体を冷却の途中55℃にて12時間保持

【 0 0 7 0 】

【表 5】

	結晶性ポリエステル		磁性体 存在割合 (10%比率) (面積%)
	ドメインの長径の 個数平均径 (nm)	ドメインの個数 (個)	
トナー1	100	60	87
トナー2	60	30	86
トナー3	100	60	86
トナー4	110	100	85
トナー5	200	13	87
トナー6	95	60	81
トナー7	110	70	80
トナー8	90	70	76
トナー9	100	60	79
トナー10	100	60	76
トナー11	100	60	74
トナー12	50	8	73
トナー13	300	8	71
トナー14	50	500	70
トナー15	ドメイン形成せず	ドメイン形成せず	85
トナー16	ドメイン形成せず	ドメイン形成せず	86
トナー17	30	20	85
トナー18	20	3	85
トナー19	100	50	65
トナー20	110	60	60

【0071】

< 実施例 1 >

トナー 1 を用いて、以下の評価を行った。

画像形成装置として、LBP-6300（キヤノン（株）製）を用い、プロセススピードを約 1.5 倍の 300 mm / 秒に改造した。また、定着器の温度を任意に設定できるように改造した。カートリッジには、現像スリーブとして、直径 14 mm 径から直径 10 mm 径スリーブを、また帯電ローラーとして、直径 12 mm 径から直径 8 mm 径の帯電ローラーをそれぞれ搭載させ、トナー充填部の容積を 1.5 倍に変更した改造カートリッジを用いた。小径の現像スリーブを搭載した画像形成装置において、プロセススピードを上げることで、トナーにシエアが強くなるため、トナーが割れやすく、現像スジなどは厳しく評価できる。

【0072】

（低温定着性）

上記の改造機を用いて、低温低湿環境下（温度 7.5 / 相対湿度 15% RH）にて低温定着性の評価を行った。印刷速度を増加させているため、低温定着性に厳しい評価を行うことができる。定着メディアには FOX RIVER BOND 紙（110 g / m²）を用いた。メディアを比較的表面の凹凸が大きく、厚紙であるメディアを用いることで、擦れやすい状況にすることで低温定着性を厳しく評価することができる。

評価手順は、まず、定着器全体が室温に冷えた状態から、190 の設定温度で FOX RIVER BOND 紙に画像濃度（マクベス反射濃度計（マクベス社製）を用いて測定した。）が 0.75 以上、0.80 以下となるようにハーフトーン画像濃度を調整した。

次に、定着器の温度を 140 に設定し直し、定着器全体が室温に冷えた状態からハーフトーン画像を画出しした。そのハーフトーン画像を、55 g / cm² の加重をかけたシ

ルボン紙で10回摺擦した。摺擦前後のハーフトーン画像の画像濃度より、下記式を用いて、140における濃度低下率を算出した。

濃度低下率(%) = (摺擦前の画像濃度 - 摺擦後の画像濃度) / 摺擦前の画像濃度 × 100

さらに、定着器の設定温度を5ずつ増加させ、190まで同様に濃度低下率を算出した。濃度低下率の値は、定着器の温度が高いほど低くなっていくが、本件では濃度低下率が15%となる時の温度を低温定着性が良好である閾値を示す定着温度とした。この定着温度が低いほどトナーの低温定着性が良好であり、摺擦による濃度低下を起こしにくいことを示す。トナー1の定着温度は150であり、優れた低温定着性を示した。

【0073】

10

(耐久性：現像スジの評価)

トナー1を使用し、低温低湿環境下(温度7.5 / 相対湿度15%RH)にて、現像スジの評価を行った。

現像ブレード融着は、15000枚の耐久使用試験中、3000枚毎に現像ブレード及びハーフトーン画像を目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

A：現像ブレード、画像ともに欠陥は全く認められない

B：12000枚目以降、現像ブレードにトナー融着物が若干認められるが、画像には現れない

C：9000枚目以降、現像ブレードにトナー融着物が若干認められ、12000枚目以降には画像にも若干のスジが生じている

20

D：9000枚目以降、現像ブレードにトナー融着物が認められ、画像スジも目立ち始めている

E：6000枚目以降、現像ブレードのトナー融着物が認められ、画像スジがはっきり生じているのが確認できる

(C以上であれば実使用上は問題無いレベルである。)

【0074】

(耐熱保存性：ヒートサイクル試験後の画質評価)

トナーのヒートサイクル試験は以下に示す通りである。

[1] 25 で1時間保持

30

[2] 11時間かけて45 まで直線的に温度を上げる

[3] 45 で1時間保持

[4] 11時間かけて25 まで直線的に温度を下げる

上記[1]～[4]までを1サイクルとして、計20サイクル行った。湿度は95%で一定とした。

上記のヒートサイクルを経たトナーを、現像スジ評価と同様の構成のカートリッジに充填し、高温高湿下(32.5、85%RH)で白モヤの評価を行った。白モヤとは、トナーが凝集することで、現像スリーブ上にトナーの凝集体が存在すると、その部分だけが適正に現像されにくくなるために画像が白く抜ける現象である。評価は1枚目から30枚目まで印字率25%のハーフトーンパターンを連続で通紙し、白モヤの発生状況を確認した。

40

(評価基準)

A：発生なし

B：1枚あたり1個の白モヤが発生するが、5枚以内の通紙で消失する

C：1枚あたり2～5個の白モヤが発生するが、10枚以内の通紙で消失する

D：1枚あたり6～10個の白モヤが発生するが、30枚以内の通紙で消失する

E：1枚あたり11個以上の白モヤが発生し、30枚の通紙でも消失しない

(C以上であれば実使用上は問題無いレベルである。)

【0075】

<実施例2～14>

50

実施例 1 において、トナー 2 ～ 14 を用いたこと以外は同様にして、評価を行った。その結果、評価したすべての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 6 】

< 比較例 1 ～ 6 >

実施例 1 において、トナー 15 ～ 20 を用いたこと以外は同様に画出し試験を行った。その結果、いずれのトナーも低温定着性、耐久性及び耐熱保存性のすべて、又はいずれかが実用不可であった。評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 6】

10

		定着温度	耐久性	耐熱保存性
実施例 1	トナー 1	150°C	A	A
実施例 2	トナー 2	150°C	A	A
実施例 3	トナー 3	150°C	A	A
実施例 4	トナー 4	150°C	A	A
実施例 5	トナー 5	150°C	B	A
実施例 6	トナー 6	155°C	B	A
実施例 7	トナー 7	150°C	B	A
実施例 8	トナー 8	150°C	B	B
実施例 9	トナー 9	155°C	B	B
実施例 10	トナー 10	155°C	C	B
実施例 11	トナー 11	150°C	C	B
実施例 12	トナー 12	160°C	C	B
実施例 13	トナー 13	150°C	C	C
実施例 14	トナー 14	155°C	C	C
比較例 1	トナー 15	185°C	E	B
比較例 2	トナー 16	175°C	E	C
比較例 3	トナー 17	170°C	D	C
比較例 4	トナー 18	180°C	D	B
比較例 5	トナー 19	150°C	C	D
比較例 6	トナー 20	150°C	D	E

20

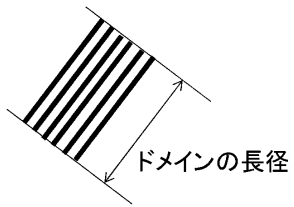
30

【符号の説明】

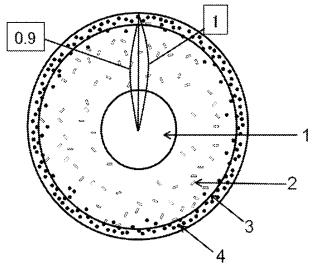
【 0 0 7 8 】

1 : 離型剤のドメイン、2 : 結晶性ポリエステルドメイン、3 : トナー断面の輪郭から、該輪郭と該断面の中心点間の距離の 10 % の境界線、4 : 磁性体、A 2 : ケーシング、A 8 : ホールディングタンク、A 10 : 循環ポンプ、A 22 : 固定子、A 25 : 回転子

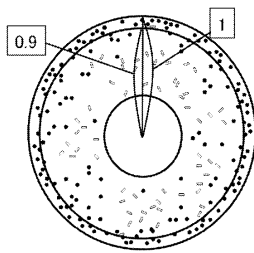
【図 1】



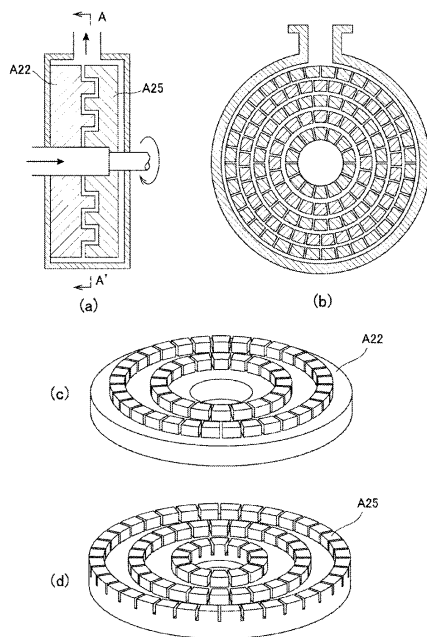
【図 2】



【図 3】

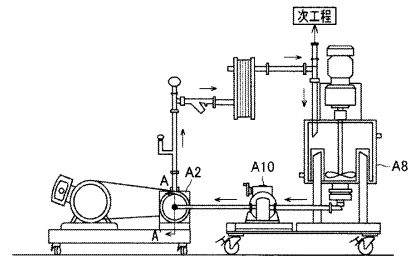


【図 5】

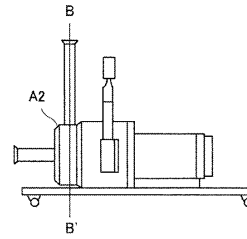


【図 4】

(a)



(b)



フロントページの続き

- (74)代理人 100155871
弁理士 森廣 亮太
- (72)発明者 浦谷 梢
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 長谷川 雄介
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 鈴村 禎崇
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 長島 裕二郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2006-106727(JP,A)
特開2015-049496(JP,A)
特開2009-288394(JP,A)
特開2006-078983(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16