

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7077116号
(P7077116)

(45)発行日 令和4年5月30日(2022.5.30)

(24)登録日 令和4年5月20日(2022.5.20)

(51)国際特許分類

G 0 3 G 9/097(2006.01)

F I

G 0 3 G

9/097 3 7 2

G 0 3 G

9/097 3 7 1

請求項の数 12 (全28頁)

(21)出願番号	特願2018-82313(P2018-82313)	(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
(22)出願日	平成30年4月23日(2018.4.23)	(74)代理人	110002860 特許業務法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2018-189954(P2018-189954 A)	(74)代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
(43)公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)	(74)代理人	100125357 弁理士 中村 剛
審査請求日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(74)代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
(31)優先権主張番号	特願2017-94209(P2017-94209)	(74)代理人	100155871 弁理士 森廣 亮太
(32)優先日	平成29年5月10日(2017.5.10)	(74)代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー、及びトナー用外添剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と、外添剤と、を有するトナーであって、該外添剤は、

有機物を含むコアと、

該コアの表面の有機ケイ素重合体の被覆層と、

を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該有機物の軟化点(T_m)が、50以上105以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であり、

該トナー粒子の軟化点が、90以上180以下であり、

該トナーの粉体動的粘弾性測定で求められる温度T[] - トナー貯蔵弾性率E'[Pa]曲線に基づいて、該温度Tに対する該トナー貯蔵弾性率E'の変化量(dE'/dT)の曲線を得たときに、

該変化量(dE'/dT)曲線が、オンセット温度から90までの間に -1.00×10^{-8} 以下となる極小値を有し、該極小値のうち最も低温側の極小値が -1.35×10^{-8} 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記温度Tに対する前記トナー貯蔵弾性率E'の変化量(dE'/dT)の曲線における、前記最も低温側の極小値となる温度を T_{max} としたときに、

該トナーの動的粘弾性測定で求められる T_{max} に達した時の貯蔵弾性率G'(T_{max})

[Pa] が、 2.50×10^8 以上である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記有機物の酸価が、4 mg KOH / g 以上 20 mg KOH / g 以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記有機物が結晶性ポリエステル樹脂を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 M_w が、18000 以上である請求項 4 に記載のトナー。

【請求項 6】

前記結晶性ポリエステル樹脂が、ウレタン結合を有する請求項 4 又は 5 に記載のトナー

。

【請求項 7】

前記複合粒子の動的光散乱法により測定される個数平均粒径 D_n が 50 nm 以上 300 nm 以下であり、

前記複合粒子の体積平均粒径 D_v と前記 D_n との比 D_v / D_n が 2.0 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】

結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と、外添剤と、を有するトナーであって、
該外添剤は、

結晶性ポリエステル樹脂を含むコアと、

該コアの表面の有機ケイ素重合体を含む被覆層と、

を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該トナー粒子の軟化点が 90 以上 180 以下であり、

該結晶性ポリエステル樹脂の軟化点 (Tm) が、50 以上 105 以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であることを特徴とするトナー。

【請求項 9】

前記結晶性ポリエステル樹脂の酸価が、4 mg KOH / g 以上 20 mg KOH / g 以下である請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

前記結晶性ポリエステル樹脂が、ウレタン結合を有する請求項 8 または 9 に記載のトナー。

【請求項 11】

前記結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 M_w が、18000 以上である請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 12】

結晶性ポリエステル樹脂を含むコアと、該コアの表面の有機ケイ素重合体を含む被覆層と、を有するコアシェル型の複合粒子であるトナー用外添剤であって、

該結晶性ポリエステル樹脂の軟化点 (Tm) が、50 以上 105 以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であり、

該複合粒子の動的光散乱法により測定される個数平均粒径 D_n が 50 nm 以上 300 nm 以下であり、

該複合粒子の体積平均粒径 D_v と前記 D_n との比 D_v / D_n が 2.0 以下であることを特徴とするトナー用外添剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などに用いられるトナー、およびトナー用外添剤に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

近年電子写真装置では、今以上の高速化及び長寿命化が追求されている。さらに、省エネルギー化に対する要望も依然として高く、トナーにおいて優れた耐久性と低温定着性能の両立を達成すべく、様々な提案がなされている。

【0003】

例えば、特許文献1では、樹脂微粒子の表面がシリカで被覆されているコアシェル型複合微粒子を外添剤として使用した発明が記載されている。

また、特許文献2では、結晶性ポリエステルをトナー母体に添加し、シャープメント性能を高めることで低温定着性を向上させている。

さらに、特許文献3では、母体粒子の表面に結晶性ポリエステルを有するトナーが提案されている。

さらに、特許文献4では、トナー表面に融点が60以上150以下の樹脂微粒子に、無機微粒子が埋め込まれた複合微粒子を表面に有するトナーが提案されている。この手法により、トナーの表層（表面近傍）の溶融性を向上させ、且つ一定の現像性能を得ることができると考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2012-013776号公報

特開2015-007765号公報

特開2004-212740号公報

特開2015-045859号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1の発明では、確かにトナーの帯電性や流動性といった現像に寄与する物性には効果をもたらす。しかし、そのトレードオフとして低温定着性を阻害してしまうという課題があった。

また、特許文献2では、低温定着性能を母体の粘度のみに頼っているため、熱を受けた時のトナーの変形が大きくなることで、紙面の凹凸に応じた定着ムラが生じやすくなり、画質の低下を招いてしまう。また、結晶性ポリエステルがトナー全体を可塑してしまったために、定着された後もトナーが溶融状態のまま残りやすく、両面連続印刷における排紙接着性も大きな課題となる。

特許文献3の発明では、表層の溶融性を高め定着ムラを抑制することができるものの、トナー表層に結晶性ポリエステルが存在する事で、トナーの帯電性・流動性・高温高湿における環境特性への弊害が非常に大きく、現像との両立といった点で十分ではない。

特許文献4においては、埋め込むことによって生じる無機微粒子の凸部が、長期使用により、現像スリーブや感光体ドラムといったカートリッジ内のトナーと接する部品を傷つけてしまう可能性があり、カートリッジ全体の耐久性といった観点では未だ課題が残る。以上のように更なる高速化・長寿命化が求められる中、それに付随する画質や排紙接着といった課題をクリアしていくためには、トナーの耐久性を維持したうえで、表層溶融の性能向上を考えなければならない。このトナー耐久性能と表層溶融性能はトレードオフ関係にあり、このトレードオフの解消には、未だ改善の余地があると考えられる。

【0006】

本発明の目的は上記課題を解決できるトナーを提供することにある。

具体的には、表層溶融性能が高くて高い現像性能・画質を有し、且つトナーだけでなく、現像スリーブや感光体ドラムといったカートリッジ部品まで含めた良好な耐久性能を発揮するトナーである。つまり、トナーの表面近傍の溶融性能と耐久性能のトレードオフを解消し、高速化・長寿命化、排紙接着の抑制、そして画質の向上を同時に達成するトナー、及びトナー用外添剤を提供することである。

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と、外添剤と、を有するトナーであつて、

該外添剤は、

有機物を含むコアと、

該コアの表面の有機ケイ素重合体の被覆層と、

を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該有機物の軟化点(T_m)が、50以上105以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であり、

該トナー粒子の軟化点が、90以上180以下であり、

該トナーの粉体動的粘弾性測定で求められる温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 E' [Pa] 曲線に基づいて、該温度 T に対する該トナー貯蔵弾性率 E' の変化量(dE'/dT)の曲線を得たときに、

該変化量(dE'/dT)曲線が、オンセット温度から90までの間に -1.00×10^{-8} 以下となる極小値を有し、該極小値のうち最も低温側の極小値が -1.35×10^{-8} 以下であることを特徴とするトナーに関する。

また、本発明は、結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と、外添剤と、を有するトナーであつて、

該外添剤は、

結晶性ポリエステル樹脂を含むコアと、

該コアの表面の有機ケイ素重合体を含む被覆層と、

を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該トナー粒子の軟化点が90以上180以下であり、

該結晶性ポリエステル樹脂の軟化点(T_m)が、50以上105以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であることを特徴とするトナーに関する。

また、本発明は、結晶性ポリエステル樹脂を含むコアと、該コアの表面の有機ケイ素重合体を含む被覆層と、を有するコアシェル型の複合粒子であるトナー用外添剤であつて、

該結晶性ポリエステル樹脂の軟化点(T_m)が、50以上105以下であり、

該有機ケイ素重合体が、重合性のシランカップリング剤の重合体であり、

該複合粒子の動的光散乱法により測定される個数平均粒径 D_n が50nm以上300nm以下であり、

該複合粒子の体積平均粒径 D_v と前記 D_n との比 D_v/D_n が2.0以下であることを特徴とするトナー用外添剤に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、トナーの表面近傍の溶融性能と耐久性能のトレードオフを解消し、高速化・長寿命化、排紙接着の抑制、そして画質の向上を同時に達成するトナーおよびトナー用外添剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】粉体動的粘弾性測定による、温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 E' [Pa] 曲線

【図2】温度 T [] 变化量 dE'/dT [Pa /] 曲線、及び動的粘弾性測定における温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 G' [Pa] 曲線

【図3】結晶性樹脂1のFT-IRスペクトル

【発明を実施するための形態】

【0010】

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

先にも述べたとおり、トナーの表面近傍の溶融性能と耐久性能のトレードオフの解消は技術的にハードルが高い。トナーの耐久性能を確保しようとした場合、トナー粒子表面に無機粒子のスペーサーを添加する事が効果的である。しかし、このようなスペーサー粒子の多量添加は、定着時のトナー粒子母体の溶融を阻害し低温定着性能に悪影響を与える。そこで定着時の溶融を促進するために、結晶性ポリエステルなどの可塑剤をトナー粒子母体に添加する事で、母体全体の粘度を下げる方法がある。

しかしながら、定着時の溶融をトナー粒子母体の粘度に依存した場合、顕著な画質低下を引き起こしてしまう場合がある。定着時の母体粘度が低いと、それに応じて定着ヒートローラーから熱を受けた際のトナー粒子の変形が大きくなるので、定着ヒートローラーからの熱量を多く受ける紙面の凸部に転写されたトナーと、熱をあまり受けない凹部に転写されたトナーの間での溶融ムラ、即ち定着ムラが大きくなりやすい。この定着ムラが、画像上における濃度ムラとなって顕在化し、顕著な画質低下を引き起こすのである。

【 0 0 1 1 】

定着時の溶融を母体の粘度に依存した場合の課題はそれだけではない。溶融をトナー粒子母体粘度に依存した場合、定着時にトナー粒子全体が溶融するので、定着後も紙上で溶融状態を維持しやすい。その結果、両面印刷時に排紙された紙同士がくっついてしまう、排紙接着という問題が起こりやすい。

良好な低温定着性を維持しつつ、このような定着ムラや排紙接着を防ぐためには、トナー粒子母体の粘度のみに依存しない定着時の溶融を考える必要がある。具体的には、トナーの表面近傍の溶融性能を高めることが重要であると考える。トナーが定着ヒートローラーで加熱される際に、トナー表面近傍が溶融すれば、紙面とトナー間・トナーとトナー間は接着され、紙面上にトナーを定着させる事が可能である。その際に、トナー粒子母体が熱に対し一定以上の弾性を持っていれば、トナー粒子の変形を最小限にとどめることができる。つまり、良好な低温定着を保ちつつ定着ムラを抑制する事ができるのである。

【 0 0 1 2 】

また、トナー表面近傍のみが溶融した場合、トナー粒子全体の中で溶融している部分が少ないので、定着後紙上で素早くトナーが固化する事が可能である。その結果、排紙接着を起こしにくいトナーとなる。

さらに、プリントスピードの高速化が求められる現状においてもトナーの表面近傍の溶融性能は非常に重要である。プリントの高速化が進めば、当然定着工程においても高速化が必要となる。つまり、定着ヒートローラーを通過する紙の速度が速くなることを意味する。紙の通過速度が速くなれば、それに応じてヒートローラーから熱を受ける時間も少なくなり、その結果定着時に十分な熱量をトナー粒子内部まで行き渡らせることが難しくなる。定着時の溶融をトナー粒子母体の粘度に依存した場合、高速化した定着システムにおいては、その効果を十分に生かすことができない。その一方で、トナーの表面近傍に溶融性能を持たせていれば、熱に対する溶融の反応が早くなることが想定されるので、高速化した定着システムにおいても、そのポテンシャルを十分に発揮する事が可能である。

【 0 0 1 3 】

ただし、良好な表面近傍の溶融性能を獲得する事は容易ではない。当然、結晶性ポリエステルや低融点ワックスといったトナー粒子母体を可塑する物質を表面に有すれば、表層溶融を促進する事は可能である。しかし、このような可塑剤は帯電性・流動性に乏しいので、トナー表面近傍に存在する場合、トナーの搬送性や現像性におけるデメリットが非常に大きい。

以上のような課題がある中で検討を重ねた結果、本発明者らは上記構成のトナーにより、良好なトナー表面近傍の溶融性能と耐久性能を両立できる事を見出した。つまり本願発明により、高速機における優れた低温定着性及び耐久性能を有し、且つ定着ムラが少なく、排紙接着の抑制されたトナーを得ることができる。

【 0 0 1 4 】

具体的には、本発明者らは、

結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と外添剤とを有するトナーであって、

該外添剤は、有機物を含むコアと、該コアの表面の有機ケイ素重合体の被覆層と、を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該トナー粒子の軟化点が、90以上180以下であり、

該トナーの粉体動的粘弾性測定で求められる温度T [] - トナー貯蔵弾性率E' [Pa] 曲線に基づいて、該温度Tに対する該トナー貯蔵弾性率E'の変化量(dE' / dT)の曲線を得たときに、

該変化量(dE' / dT)曲線が、オンセット温度から90までの間に -1.00×10^{-8} 以下となる極小値を有し、該極小値のうち最も低温側の極小値が -1.35×10^{-8} 以下である事を特徴とするトナーを用いる事で、トナー表面近傍の溶融性能と耐久性能を両立できる事を見出した。

また、本発明者らは、結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子と、外添剤と、を有するトナーであって、

該外添剤は、結晶性ポリエスチル樹脂を含むコアと、該コアの表面の有機ケイ素重合体を含む被覆層と、

を有するコアシェル型の複合粒子であり、

該トナー粒子の軟化点が90以上180以下であり、

該結晶性ポリエスチル樹脂の軟化点(Tm)が、50以上105以下であることを特徴とするトナーを用いる事でも、トナー表面近傍の溶融性能と耐久性能を両立できることがわかった。

【0015】

本発明では、トナーの粉体動的粘弾性測定で求められる温度T [] - トナー貯蔵弾性率E' [Pa] 曲線に基づいて、該温度Tに対する該トナー貯蔵弾性率E'の変化量(dE' / dT)の曲線を得たときに、該変化量(dE' / dT)曲線が、オンセット温度から90までの間に -1.00×10^{-8} 以下となる極小値を有し、該極小値のうち最も低温側の極小値が、 -1.35×10^{-8} 以下であることが非常に重要である。加えて、トナー粒子の軟化点が、90以上180以下であることも重要である。

この粉体動的粘弾性測定は、粉体状態のままトナーの粘弾性を測定する事が可能であり、この測定によって示される貯蔵弾性率E' [Pa] とは、トナーが粉体として振る舞う際のトナー溶融の状態を示していると発明者らは考えている。

【0016】

本発明のトナーの粉体動的粘弾性測定における温度T [] - トナー貯蔵弾性率E' [Pa] 曲線の例を図1に示す。図1によると、粉体動的粘弾性測定においてトナーの温度に対する貯蔵弾性率を測定した場合、2段階で貯蔵弾性率の低下が起こっていることがわかる。2段階に別れる理由は、トナー粒子の表面近傍の溶融とトナー全体の溶融が別のポイントで発生するからであると本発明者らは考えている。

トナーが外部から熱を受けた際、最初に熱を受けるのは、当然トナー表面近傍であるので、低温側で示される貯蔵弾性率の低下が意味するものとは、トナー表面近傍における溶融の進行であると推測される。また、トナー粒子の軟化点が、90以上180以下であると、オンセット温度から90までの間ではトナー粒子の溶融はあまり進行していないことを意味し、上記の低温側で示される貯蔵弾性率の低下は、外添剤によるトナー表面近傍における溶融の進行であると推測される。トナー粒子の軟化点は、好ましくは100以上150以下である。さらに、温度に対する貯蔵弾性率の低下速度とは、トナー溶融の速度を意味する。

よって、ここで定義した「粉体動的粘弾性測定で求められる温度T [] - トナー貯蔵弾性率E' [Pa] 曲線に基づいて、該温度Tに対する該トナー貯蔵弾性率E'の変化量(dE' / dT)の曲線を得たときに、該変化量(dE' / dT)曲線が、オンセット温度から90までの間に -1.00×10^{-8} 以下となる極小値を有し、該極小値のうち最も低温側の極小値」とは、トナーの表面近傍の溶融性能のポテンシャルを示すと考えられる。この値が小さい、つまり絶対値が大きくなるほど表面近傍の溶融性能の高いトナーである。

10

20

30

40

50

良好な溶融性能を有するためには、この極小値の値が -1.35×10^8 以下であることが必要であり、好ましくは -1.80×10^8 以下、より好ましくは -2.00×10^8 以下である。一方、下限は特に制限されないが、好ましくは -9.5×10^8 以上であり、より好ましくは -8.0×10^8 以上である。該極小値は、複合粒子の添加量や軟化点、有機物の種類等により制御することができる。該極小値を小さくしたい場合は、低軟化点の複合粒子の使用、有機物に結晶性材料を使用する等が挙げられる。

【0017】

また、本発明に用いる外添剤は、内部の有機物を含むコアと、該コアの表面の有機ケイ素重合体による被覆層と、を有するコアシェル型の複合粒子であることが非常に重要である。単純に有機物を外添すると、トナーの耐久性及び現像性におけるデメリットが非常に大きい。また、単純に無機物を多量に外添すると、定着時にトナーの表面近傍の溶融を阻害する要因となり、プリントの高速化が進む現状において、十分な低温定着性が得られない。しかしながら、コアの表面を有機ケイ素重合体で被覆する事、つまり有機物を含むコアの表層に有機ケイ素重合体の被覆層を有する事により、トナーの表面近傍の溶融性能を保つつつ良好な耐久性及び現像性を確保する事が可能である。

10

【0018】

さらに、単純にコア表面に無機粒子を有するのではなく、有機ケイ素重合体が被覆層をなしているコアシェル構造を有することによってさまざまなメリットが生まれる。

メリットの一つとして、排紙接着への効果が挙げられる。そのメカニズムについては以下のように考えている。有機ケイ素重合体が被覆層を形成している場合、ケイ素が点でなく面として有機物を含むコアの表面に存在する。その結果、定着時にトナーが紙上で溶融された際に、この被覆層が結晶核剤や無機フィラーとして作用し、定着後の紙上トナーの粘度を上昇させる効果があると考えている。それに対し、単純に有機物を含むコア表面に無機粒子を有する場合は、無機粒子が点でしか存在しないので、結晶核剤や無機フィラーとしての効果はごく僅かしか発現しないと考えられる。

20

また、有機ケイ素重合体が被覆層をなしていることで、複合粒子全体の硬度が上がり、スペーサー粒子として有効に作用する。そのため、トナーの耐久現像性が向上する。

【0019】

さらなる効果として、カートリッジ部材の研磨を抑制する効果も考えられる。有機ケイ素重合体が被覆層をなしていることから、複合粒子は表面がなめらかであると推測され、現像スリーブやドラムといったカートリッジ部材を傷めにくい。それに対し、有機物を含むコア表面に無機粒子を有する場合、比較的硬い無機物が凸部分として存在するので、現像スリーブやドラムといったカートリッジ部材を傷めやすい。現像スリーブやドラムの傷が進むと、画像上にスジが発生し、耐久現像性が低下してしまう。特に高速現像装置において、その現状は顕著になる。

30

【0020】

さらに、上述した E' の温度 T に対する変化量 (dE' / dT) の曲線における、最も低温側の極小値となる温度を T_{max} としたときに、 T_{max} に達した時の動的粘弾性測定におけるトナー貯蔵弾性率 G' (T_{max}) が、 2.50×10^8 以上である事が好ましい。 E' の温度 T に対する変化量 (dE' / dT) の曲線における、最も低温側の極小値がトナー表面近傍の溶融性能ポテンシャルを表すのに対して、 G' はトナー全体の溶融性能を表すと発明者らは考えている。つまり、 T_{max} に達した時の貯蔵弾性率 G' (T_{max}) とは、トナー表面近傍の溶融が最も進むポイントにおけるトナー全体の溶融性であり、この数値が高いほどトナー表面近傍が選択的に溶融していることを表し、低いほど表面近傍の溶融の性能をトナー粒子母体の溶融、つまりトナー全体の溶融に依存していることを意味する。

40

前述した通り、良好な画質・排紙接着性能を得るために表面近傍が選択的に溶融する事が好ましい。さらに、トナー粒子母体の溶融に依存しない事で、耐久に伴う外添剤の埋没も同時に抑制する事ができるので、耐久性においても効果が大きい。これらの効果を得るために G' (T_{max}) が、好ましくは 2.50×10^8 以上であり、より好ましくは

50

3.50 × 10⁸ 以上であり、さらに好ましくは 4.00 × 10⁸ 以上である。一方、上限は特に制限されないが、好ましくは 1.0 × 10¹⁰ 以下であり、より好ましくは 1.0 × 10⁹ 以下である。G' (T_{m a x}) は、トナー粒子の軟化点や分子量により制御することができる。

温度 T [] - 変化量 d E' / d T [Pa /] 曲線、及び動的粘弾性測定における温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 G' [Pa] 曲線を図 2 に示す。

【 0 0 2 1 】

複合粒子のコアの有機物については特に制限されず、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の非晶性樹脂、ワックスや結晶性ポリエステル樹脂等の結晶性材料が挙げられる。

さらに、トナーへの良好な表面溶融性の付与という役割を考えた場合、内部の有機物の軟化点 (T_m) は、50 以上 105 以下が好ましく、50 以上 85 以下がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

複合粒子のコアの有機物の酸価は、4 mg KOH / g 以上 20 mg KOH / g 以下が好ましく、5 mg KOH / g 以上 19 mg KOH / g 以下がより好ましい。酸価がこの範囲である事で、より安定した現像性能を得る事ができる。

【 0 0 2 3 】

複合粒子のコアに使用される有機物は、結晶性ポリエステル樹脂を含むことがより好ましい。有機物が結晶性ポリエステル樹脂を含むと、母体への可塑効果が促進されるので、トナー表面近傍の溶融性能が更に上昇する。また定着溶融時、表面近傍の有機ケイ素重合体が結晶核剤として作用するので、排紙接着性においても効果が更に大きくなる。該有機物は、本発明の効果に影響しない程度に、結晶性ポリエステル樹脂以外に、非晶性ポリエステル樹脂など公知の樹脂を含有していてもよい。該有機物は、結晶性ポリエステルであることがさらに好ましい。低温定着の観点から、結晶性ポリエステル樹脂の軟化点 (T_m) は、50 以上 105 以下であることが好ましく、60 以上 100 以下であることがより好ましい。

なお、結晶性とは、示差走査型熱量計 (DSC) による比熱変化測定の可逆比熱変化曲線において、明確な吸熱ピークが観測されることを意味する。

【 0 0 2 4 】

複合粒子内部の結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 1800 以上 50000 以下、より好ましくは 25000 以上 50000 以下である。結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量 (M_w) を所望の範囲にすることで、外添剤としての硬さが適度になり、耐久性が向上する。

【 0 0 2 5 】

複合粒子内部の結晶性ポリエステル樹脂が、ウレタン結合を有する事が好ましい。ウレタン結合を有すると、高温時における弾性が上昇する。その結果、定着時に多量に熱を受けた際のトナーの変形を抑制できるので、定着ムラの改善に非常に効果的である。

【 0 0 2 6 】

結晶性ポリエステルの合成に使用可能な脂肪族ジオールとしては、例えば以下のものを挙げる事ができる。

1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等。これらは、各々単独で、又は混合して用いる事もできる。なお、脂肪族ジオールは、これらに限定されるものではない。

また、当該脂肪族ジオールとしては、二重結合を持つ脂肪族ジオールを用いる事もできる。二重結合を持つ脂肪族ジオールとしては、例えば以下のものを挙げる事ができる。2 - プテン 1, 4 ジオール、3 - ヘキセン 1, 6 ジオール、4 - オクテン 1, 8 ジオール等。

10

20

30

40

50

【0027】

次に、結晶性ポリエステルの合成に用いる事のできる酸成分について述べる。酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸などの多価カルボン酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば以下のものを挙げる事ができる。亜酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸。あるいはその低級アルキルや酸無水物等。これらは、単独で、又は混合して用いる事も可能である。また、脂肪族ジカルボン酸はこれらに限定されるものではない。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げる事ができる。テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等。中でも、テレフタル酸は、入手容易性、低融点のポリマーを形成しやすいという点で好ましい。

さらに酸成分としては、二重結合を持つジカルボン酸を用いる事もできる。このようなジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸等が挙げられる。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物を用いる事もできる。中でも、コストの面でフマル酸、マレイン酸が好ましい。

【0028】

ウレタン結合を構成するためのイソシアネート成分としては以下のものが挙げられる。炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6以上20以下の芳香族ジイソシアネート、炭素数2以上18以下の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4以上15以下の脂環式ジイソシアネート及びこれらのジイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物。以下、変性ジイソシアネートともいう)、並びにこれらの2種以上の混合物。

【0029】

脂肪族ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート。

脂環式ジイソシアネートとしては、以下のものが挙げられる。イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート。

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば以下のものが挙げられる。m-及びp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、-, -, -, -テトラメチルキシリレンジイソシアネート。

これらのうちで好ましいものは、炭素数6以上15以下の芳香族ジイソシアネート、炭素数4以上12以下の脂肪族ジイソシアネート、及び炭素数4以上15以下の脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはHDI及びIPDI、XDIである。前記したジイソシアネートに加えて、3官能以上のイソシアネート化合物を用いることもできる。結晶性ポリエステルは、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合体と、イソシアネート成分との重合物であることが好ましい。結晶性ポリエステルにおける、イソシアネート化合物に由来する構造の含有量は、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸に由来する構造100質量部に対し、0.5質量部以上40.0質量部以下であることが好ましい。

【0030】

結晶性ポリエステルの製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができる。例えば、モノマーの種類に応じて、直接重縮合やエステル交換法を適宜使い分けて製造することができる。

結晶性ポリエステルの製造は、重合温度180以上230以下の間で行うのが好ましく、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させるのが好ましい。

モノマーが、反応温度下で溶解又は相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させるのがよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーとそのモノマーと重縮合予定の酸又はアルコールとを縮合させておいてから主成分とともに重縮合させるのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

結晶性ポリエステルの製造において使用可能な触媒としては、例えばチタン触媒やスズ触媒を挙げることができる。チタン触媒の例としては、例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等が挙げられる。また、スズ触媒の例としては、例えば、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド等が挙げられる。

10

【 0 0 3 2 】

複合粒子における、有機物の含有量は、20質量%以上95質量%以下であることが好ましい。これにより、外添剤が、定着器から受けた熱によって瞬時に溶融しやすくなり、トナーの低温定着性に対して、より一層の改善を図ることができる。

【 0 0 3 3 】

複合粒子は、有機物を含むコアの表面に有機ケイ素重合体の被覆層を有する。被覆とは、内部の有機物を、有機ケイ素重合体が層を成して覆っている状態の事であり、完全に覆われていてもよいし、一部有機物が露出していてもよい。

複合粒子において有機ケイ素重合体の被覆層を形成するためには、公知の方法を用いる事ができる。

20

【 0 0 3 4 】

例えば、シランカップリング剤を用いた方法である。母体となる有機物を含むコアを有機溶媒中へ分散させる。その溶液を水相へと滴下した後に、脱溶剤しコア微粒子の分散溶液を作製する。そして、分散溶液のpHを調整した後、シランカップリング剤を添加する。この方法によると、シランカップリング剤が分散溶液中で加水分解及び重縮合を起こし、疎水性相互作用によりコア微粒子の表面に堆積していく。このようにして、コア微粒子表面に有機ケイ素重合体の被覆層を形成する事ができる。

また、重合性のシランカップリング剤を用いる事も可能である。ビニル基などを有する重合性シランカップリング剤がコア微粒子の表面に堆積した際に、過硫酸カリウムなどのラジカル開始剤を添加する事で、コア微粒子表面においてビニル重合を進行させる。これによってより強固な有機ケイ素重合体の被覆層の形成が可能である。強固な被覆層を形成する事で、トナーの耐久性の向上に効果をもたらす。

30

シランカップリング剤としては、以下のものが好ましく用いられる。

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン、 - (3、4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン。

【 0 0 3 5 】

複合粒子は、表面が有機ケイ素化合物又はシリコーンオイルで処理されていてもよい。有機ケイ素化合物又はシリコーオイルで処理することによって、疎水性を高めることができるため、高温高湿環境においても安定した現像性を有するトナーとすることができます。有機ケイ素化合物の例としては、以下のものが挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフ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

50

クロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当り2~12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位のSiに水酸基を1つずつ含有するジメチルポリシロキサン等。これらは1種又は2種以上の混合物で用いられる。

【0037】

シリコーンオイルとしては、25における粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものが好ましい。このようなシリコーンオイルの具体例としては、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等が挙げられる。

シリコーンオイル処理の方法としては、以下の方法が挙げられる。シランカップリング剤で処理された複合粒子とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサのような混合機を用いて直接混合する方法。複合粒子にシリコーンオイルを噴霧する方法。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、複合粒子を加え混合し溶剤を除去する方法がより好ましい。

【0038】

複合粒子は、動的光散乱法により測定される個数平均粒径 D_n が 30 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましい。上記範囲であると、転写時や定着時に紙とトナーを付着させやすくなり、転写性や定着性に対して効果が得られやすい。また、スペーサーとしての役割により耐久性が向上しやすい。より好ましくは、上記個数平均粒径 D_n が 50 nm 以上 300 nm 以下である。

また、複合粒子の体積平均粒径 D_v と前記 D_n との比 D_v/D_n が 2.0 以下であることが好ましく、 1.8 以下であることがより好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは 1.5 以上である。この D_v/D_n は粒子径の均一性を示す指標であり、 2.0 以下であると、粒度分布がシャープであるため、粒子間の溶けムラが抑制され、定着ムラが改善するため、好ましい。

【0039】

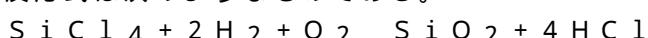
トナー中の複合粒子の含有量は、トナー粒子 100 質量部に対して、 0.2 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。 0.2 質量部以上であるとトナー表面近傍の溶融効果が向上し、 10 質量部以下であると、定着時に母体の弾性を維持できるため、定着ムラが発生しにくい。

【0040】

本発明に係るトナーは、複合粒子以外の他の外添剤を含んでいてもよい。特にトナーの流動性や帶電性を向上させるために、他の外添剤として流動性向上剤を添加するのが好ましい。流動性向上剤としては、以下のものを用いることができる。

例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末のようなフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカのような微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、又は微粉末アルミナ、あるいはそれらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施したもの；酸化亜鉛、酸化スズのような酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムのような複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムのような炭酸塩化合物等。

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末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。



10

20

30

40

50

【0041】

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。個数基準での粒度分布における平均1次粒径は5nm以上30nm以下であると、高い帯電性と流動性を持たせることができるので好ましい。

流動性向上剤としては、前記ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。疎水化処理は、複合粒子の表面処理と同様の方法を用いることができる。流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上300m²/g以下のものが好ましい。また、トナー粒子100質量部に対して流動性向上剤を総量で0.01質量部以上3質量部以下使用することができるので好ましい。

10

【0042】

トナーは、流動性向上剤と混合して、また必要に応じてさらに他の外添剤（例えば帯電制御剤等）と混合して一成分現像剤として用いることができる。また、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが使用可能である。

具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物が好ましくは使用される。また、それらキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の物質を付着又は被覆させたものが好ましく使用される。

20

【0043】

次に、トナー粒子について説明する。

まず、トナー粒子に用いられる結着樹脂について具体的に記載する。

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。特に、極性を有する荷電制御剤を均一に分散させるという観点から、一般的に高い極性を有するポリエステル樹脂を含有することが、現像性の点で好ましい。

また、良好なトナー表面近傍の溶融性の付与という役割から、本発明では、トナーが溶融特性に優れている複合粒子を有する。そのため、トナー粒子の軟化点T_mは、複合粒子の軟化点T_mよりも高いことが好ましい形態である。

30

トナー表面近傍の溶融特性の効果を最大限に発揮するため、トナー粒子の軟化点（T_m）は、90以上180以下に設定される。より好ましくは、110以上170以下であり、トナー表面近傍の溶融特性の効果とトナーの耐久性により優れる。

また、結着樹脂は、保存安定性の観点から、ガラス転移点（T_g）が45以上70以下であることが好ましい。

【0044】

トナー粒子にはさらに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとして使用しても構わない。この場合、磁性酸化鉄粒子は着色剤の役割をかねることもできる。磁性トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトのような酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ビスマス、カルシウム、マンガン、チタン、タンクステン、バナジウムのような金属の合金又はその混合物が挙げられる。

40

これらの磁性酸化鉄粒子は個数平均粒子径が2μm以下であることが好ましい。より好ましくは0.05μm以上0.5μm以下である。トナー中の含有量としては結着樹脂100質量部に対し20質量部以上200質量部以下であることが好ましく、より好ましくは40質量部以上150質量部以下である。

【0045】

本発明に用いる着色剤の例を以下に挙げる。

黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用可能である。イエロー

50

着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチ�化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下が好ましい。

【0046】

トナーには、定着時の離型性を付与するために、ワックスを含有させてもよい。

ワックスとしては、例えばポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスのような脂肪族炭化水素系ワックス、エステルワックス等が挙げられる。

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.2質量部以上10.0質量部以下が好ましい。

【0047】

トナーには、その摩擦帶電性を安定化するために電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤としては、トナーを負帶電性に制御するものと、正帶電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

トナーを負帶電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属錯体（モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体）；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩。その他にも、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体が挙げられる。トナーを正帶電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体；ホスホニウム塩のようなオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩。

【0048】

トナー粒子の製造方法は特に限定されず、例えば粉碎法や、乳化重合法、懸濁重合法及び溶解懸濁法などのいわゆる重合法を用いることができる。

粉碎法では、まず、トナー粒子を構成する結着樹脂、着色剤、さらに必要に応じてワックス、電荷制御剤等の添加剤を、ヘンシェルミキサ、ボールミル等の混合機により充分に混合する。次いで、得られた混合物を二軸混練押出機、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後、粉碎及び分級を行い、トナー粒子を得る。

さらに必要に応じ所望の外添剤をヘンシェルミキサのような混合機により混合し、トナーを得ることができる。

【0049】

次に、本発明に係る各物性の測定方法について記載する。

<粉体動的粘弾性の測定方法>

トナー約50mgを精秤し、付属のマテリアルポケット（縦×横×厚み：17.5mm×7.5mm×1.5mm）にトナーが中心にくるよう仕込み、粉体動的粘弾性測定装置（Perkin Elmer社製 DMA 8000）を用いて測定を行う。測定ウィザードを

10

20

30

40

50

用いて以下の測定条件で測定する。

周波数：単一周波数 1 Hz

振幅：0.05 mm

昇温スピード：2 / min

開始温度：30

終了温度：180

データ取得間隔：0.3 秒間隔

粉体動的粘弾性測定で求められる温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 E' [Pa] 曲線において、各温度の前後 1.5 秒間で E' の温度 T に対する変化量 (d E' / d T) を測定する。上記方法で 30 ~ 180 の温度範囲で変化量 (d E' / d T) を算出し、トナー貯蔵弾性率 E' の温度 T に対する変化量 (d E' / d T) の曲線 (温度 T [] 变化量 d E' / d T [Pa /] 曲線) を得る。該温度 T [] 变化量 d E' / d T [Pa /] 曲線においてオンセット温度から 90 までの間で -1.00×10^{-8} 以下となる極小値と特定し、その極小値のうち低温側からみて最初に現れる変化量 (d E' / d T) の極小値を算出する。

また、該温度 T [] 变化量 d E' / d T [Pa /] 曲線におけるオンセット温度とは、E' の曲線の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、E' の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点を示す温度である。

【0050】

<動的粘弾性の測定方法>

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

測定試料としては、25 の環境下で、錠剤成型器を用いて、0.2 g のトナーを直径 7.9 mm、厚さ 2.0 ± 0.3 mm の円板状に加圧成型 (10 MPa、60 秒) した試料を用いる。

試料をパラレルプレートに装着し、室温 (25) から 100 に 15 分間で昇温して、試料の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。この際、初期のノーマルフォースが 0 になるようにサンプルをセットすることが、重要である。また、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整 (Auto Tension Adjustment ON) にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。当該測定により、温度 T [] - トナー貯蔵弾性率 G' [Pa] 曲線を得ることができる。

測定は、以下の条件で行う。

(1) 直径 7.9 mm のパラレルプレートを用いる。

(2) 周波数 (Frequency) は 6.28 rad/sec (1.0 Hz) とする。

(3) 印加歪初期値 (Strain) を 0.1 % に設定する。

(4) 30 から 200 の間を、昇温速度 (Ramp Rate) $2.0 / \text{min}$ で測定を行う。なお、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード (Auto Strain) で測定を行う。

(5) 最大歪 (Max Applied Strain) を 20.0 % に設定する。

(6) 最大トルク (Max Allowed Torque) $200.0 \text{ g} \cdot \text{cm}$ とし、最低トルク (Min Allowed Torque) $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}$ と設定する。

(7) 歪み調整 (Strain Adjustment) を $20.0 \% \text{ of Current Strain}$ と設定する。測定においては、自動テンション調整モード (Auto Tension) を採用する。

(8) 自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) と設定する。

(9) 初期 static フォース (Initial Static Force) を 10.0 g 、自動テンションセンシティビティ (Auto Tension Sensitivity) を 40.0 g と設定する。

10

20

30

40

50

(10) 自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモデュラス (Sample Modulus) が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上である。

【0051】

<酸価の測定方法>

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。酸価は J I S K 0070-1992 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

(1) 試薬の準備

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

特級水酸化カリウム 7 g を 5 mL の水に溶かし、エチルアルコール (95 体積%) を加えて 1 L 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、0.1 M 塩酸 25 mL 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。0.1 M 塩酸は、J I S K 8001-1998 に準じて作成されたものを用いる。

(2) 操作

(A) 本試験

試料 2.0 g を 200 mL の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液 100 mL を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として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。

(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) 酸価の算出

$$AV = [(B - AB) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、AV : 酸価 (mg KOH / g)、A : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、B : 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。

【0052】

<GPC による重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の測定>

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒として THF を毎分 1 mL の流速で流し、THF 試料溶液を約 100 μl 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出する。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては例えば、東ソー社製あるいは昭和电工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

又、検出器は RI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムとしては市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和电工社製の shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800P の組み合せや、東ソー社製の TSKgel G1000H (HXL)、G2000H (HXL)、G3000H (HXL)、G4000H (HXL)、G5000H (HXL)、G6000H (HXL)、G7000H (HXL)、TSKguard column の組み合せを挙げることができる。

また、試料は以下のようにして作製する。

試料を THF 中に入れて 5 時間放置した後、十分振とうして、試料の合一体が無くなるま

10

20

30

40

50

で T H F へ溶解させる。溶解温度は 2 5 を基本とし、試料の溶解性に応じて 2 5 ~ 5 0 の範囲で溶解させる。その後更に 2 5 で 1 2 時間以上静置保管する。

この時 T H F 中への放置時間が 2 4 時間となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ 0 . 2 μm 以上 0 . 5 μm 以下、例えばマイショリディスク H - 2 5 - 2（東ソー社製）など使用できる。）を通過させたものを G P C の試料とする。又、試料濃度は、樹脂成分が 0 . 5 mg / m l 以上 5 . 0 mg / m l 以下となるように調整する。

【 0 0 5 3 】

＜結晶性ポリエスチル樹脂のウレタン結合の確認方法＞

ウレタン結合の有無は、 A T R 法による F T - I R スペクトルで確認する。 A T R 法による F T - I R スペクトルは、 Universal A T R Sampling Accessory (ユニバーサル A T R 測定アクセサリー) を装着した Frontier (フーリエ変換赤外分光分析装置, Perkin Elmer 社製) を用いて行う。

A T R 結晶としては、 Ge の A T R 結晶 (屈折率 = 4 . 0) を用いて行う。

その他の条件は以下の通りである。

Range

Start : 4 0 0 0 cm⁻¹

End : 6 0 0 cm⁻¹ (Ge の A T R 結晶)

Scan number : 8

Resolution : 4 . 0 0 cm⁻¹

Advanced : CO₂ / H₂O 補正あり

1 5 7 0 ~ 1 5 1 0 cm⁻¹ の範囲にピーカトッピングを有していればウレタン結合を有すると判断する。

【 0 0 5 4 】

＜トナー粒子、有機物（結晶性ポリエスチル樹脂）の軟化点（T m）の測定＞

トナー粒子、有機物の軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスター C F T - 5 0 0 D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行なう。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

「流動特性評価装置 フローテスター C F T - 5 0 0 D」に付属のマニュアルに記載の「1 / 2 法における溶融温度」を軟化点とする。なお、1 / 2 法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量 S_{max} と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量 S_{min} との差の 1 / 2 を求める（これを X とする。 $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ ）。そして、流動曲線においてピストンの降下量が X と S_{min} の和となるときの流動曲線の温度が、1 / 2 法における溶融温度である。測定試料は、約 1 . 0 g の試料を、2 5 の環境下で、錠剤成型圧縮機（例えば、N T - 1 0 0 H、エヌピーエーシステム社製）を用いて約 1 0 M P a で、約 6 0 秒間圧縮成型し、直径約 8 mm の円柱状としたものを用いる。

C F T - 5 0 0 D の測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

昇温速度：4 / min

開始温度：4 0

到達温度：2 0 0

測定間隔：1 . 0

ピストン断面積：1 . 0 0 0 cm²

試験荷重（ピストン荷重）：1 0 . 0 k g f (0 . 9 8 0 7 M P a)

予熱時間：3 0 0 秒

ダイの穴の直径：1 . 0 mm

ダイの長さ：1 . 0 mm

10

20

30

40

50

【0055】

<ガラス転移温度Tgの測定>

ガラス転移温度Tgは、示差走査熱量分析装置「Q2000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、試料約2mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リフアレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲-10~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。なお、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて-10まで10/minで降温し、その後に再度10/minで昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30~100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、ガラス転移温度Tgとする。

10

【0056】

<複合粒子(外添剤)の一次粒子の個数平均粒径、体積平均粒径の測定方法>

複合粒子の個数平均粒径Dnと体積平均粒径Dvは以下のように測定する。

個数平均粒径はゼータサイザーNano-ZS(MALVERN社製)を用いて測定する。該装置は動的光散乱法により、粒径を測定できる。まず、測定対象のサンプルの固液比が0.10質量%(±0.02質量%)となるように希釀して調整し、石英セルに採取して測定部に入れる。測定条件として、制御ソフトZetasizer software 6.30でサンプルの屈折率、分散溶媒の屈折率、粘度及び温度を入力し測定する。Dnを個数平均粒径として、Dvを体積平均粒径として採用する。

20

複合粒子は、無機微粒子と樹脂微粒子との複合物のため、屈折率は、無機微粒子の屈折率と樹脂微粒子に使用されている樹脂の屈折率から重量平均をとって計算する。無機微粒子の屈折率は、化学便覧から採用する。樹脂微粒子の屈折率は、樹脂微粒子に使用している樹脂の屈折率を前記制御ソフトに内蔵されている屈折率を採用する。ただし、内蔵されている屈折率が無い場合は、国立研究開発法人 物質・材料研究機構 高分子データベースに記載の値を用いる。

分散溶媒の屈折率、粘度および温度は、前記制御ソフトに内蔵されている数値を選択する。混合溶媒の場合は、混合する分散媒体の重量平均をとる。

【実施例】

30

【0057】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらこれに制約されるものではない。実施例中で使用する部は特に断りのない限り質量基準である。

【0058】

<結晶性樹脂1の製造例>

- ・(酸成分)デカンジカルボン酸・・・159部
- ・(アルコール成分)1,6-ヘキサンジオール・・・90部

攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた反応容器中に、上記原料を仕込んだ。続いて上記原料総量に対して、0.1質量%のテトライソブチルチタネートを入れ、180で4時間反応させた後、10/1時間で210まで昇温、210で8時間保持した後8.3kPaにて1時間反応させることで、結晶性ポリエステル樹脂1を得た。結晶性ポリエステル樹脂1の軟化点は62、重量平均分子量Mwは21000、酸価は19mg KOH/gであった。

40

続いて、攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた反応容器中に、結晶性ポリエステル樹脂1を仕込んだ。酸成分及びアルコール成分100部に対して、イソシアネート成分として14部のヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を入れ、結晶性ポリエステル樹脂1及びHDIの濃度が50質量%となるようにテトラヒドロフラン(THF)を添加した。50まで加熱し、10時間かけてウレタン化反応を実施した。溶媒のTHFを留去して、結晶性樹脂1を得た。結晶性樹脂1は、FT-IR測定で1528cm⁻¹にピークトップを有しており、ウレタン結合を有していることを確認した。また、結晶性樹脂1は、

50

示差走査型熱量計 (DSC) による測定において、明確な吸熱ピークを有していた。軟化点、重量平均分子量 M_w を表 1 に示す。結晶性樹脂 1 の FT-IR スペクトルを図 3 に示す。

【0059】

< 結晶性樹脂 2 ~ 6 の製造例 >

結晶性樹脂 1 の製造例からモノマー処方・ウレタン結合の有無・イソシアネート成分を表 1 のように変更し、反応条件を調整して、結晶性樹脂 2 ~ 6 を得た。モノマーの添加量に関しては、結晶性樹脂 1 の製造例と同様の部数用いた。結晶性樹脂 2 ~ 6 の物性を表 1 に示す。なお、結晶性樹脂 2 ~ 6 は、示差走査型熱量計 (DSC) による測定において、明確な吸熱ピークを有していた。

【0060】

【表 1】

表 1

	組成			ウレタン 結合	軟化点 (°C)	重量平均 分子量 M_w	酸価 (mgKOH/g)
	酸成分	アルコール 成分	イソシアネート 成分				
結晶性樹脂1	テ ^ア カンジ ^ア カルボ ^ア ン酸	1,6-ヘキサンジ ^ア オール	ヘキサメチレンジ ^ア イソシアネート	あり	62	21000	19
結晶性樹脂2	テレフタル酸	1,6-ヘキサンジ ^ア オール	ヘキサメチレンジ ^ア イソシアネート	あり	90	27000	14
結晶性樹脂3	テ ^ア カンジ ^ア カルボ ^ア ン酸	1,6-ヘキサンジ ^ア オール	イソホロジ ^ア イソシアネート	あり	70	50000	5
結晶性樹脂4	テ ^ア カンジ ^ア カルボ ^ア ン酸	1,6-ヘキサンジ ^ア オール	-	なし	63	25000	8
結晶性樹脂5	テレフタル酸	1,6-ヘキサンジ ^ア オール	-	なし	92	18000	11
結晶性樹脂6	セバ ^ア シン酸	1,10-テ ^ア カンジ ^ア オール	-	なし	76	16000	12

【0061】

< 非晶性樹脂 1 の製造例 >

- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド (2.2 mol) 付加物 60.0 mol 部
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド (2.2 mol) 付加物 40.0 mol 部
- ・テレフタル酸 77.0 mol 部
- ・無水トリメリット酸 3.0 mol 部

上記ポリエステルモノマー混合物を 5 リットルオートクレーブに仕込み、ポリエステルモノマー混合物総量に対して、0.05 質量 % のテトライソブチルチタネートを添加した。還流冷却器、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に窒素ガスを導入しながら 230[°]C で重縮合反応を行った。所望の軟化点になるように反応時間を調整した。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して非晶性樹脂 1 を得た。得られた非晶性樹脂 1 の諸物性を表 2 に示す。

【0062】

< 非晶性樹脂 2 の製造例 >

- ・ビスフェノール A プロピレンオキサイド (2.2 mol) 付加物 60.0 mol 部
- ・ビスフェノール A エチレンオキサイド (2.2 mol) 付加物 40.0 mol 部
- ・テレフタル酸 77.0 mol 部

上記ポリエステルモノマー混合物を 5 リットルオートクレーブに仕込み、ポリエステルモノマー混合物総量に対して、0.05 質量 % のテトライソブチルチタネートを添加した。還流冷却器、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に窒素ガスを導入しながら 230[°]C で重縮合反応を行った。所望の軟化点になるように反応時間を調整した。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎して非晶性樹脂 2 を得た。得られた非晶性樹脂 2 の諸物性を表 2 に示す。

【0063】

10

20

30

40

50

【表2】

表2

非晶性樹脂	ガラス転移温度 T_g (°C)	軟化点 T_m (°C)	酸価 (mgKOH/g)
非晶性樹脂1	59	130	28
非晶性樹脂2	55	93	5

10

【0064】

<複合粒子1の製造例>

[有機物微粒子の作製]

・水相の調製

11号マヨネーズ瓶にイオン交換水 50部を入れ、ラウリル硫酸ナトリウム 0.2部を溶解させる。

・油相の調製

トルエン 7部に結晶性樹脂1を3部溶解させる。

搅拌した水相に油相を添加し、超音波ホモジナイザーで5分間分散（間欠 照射1s、停止1s）する。そして、エバポレータでトルエンを脱溶剤した後に、限外濾過フィルターで過剰量のラウリル硫酸ナトリウムを除去し、有機物を含むコア微粒子1を得た。

20

[被覆層の形成]

コア微粒子1のpHを測定し、10質量%塩酸を添加し pH 2程度に調整する。そのコア微粒子1分散液にコア微粒子1に対して3/2の質量比になるようにMPTMS（メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）を添加し、65で30分加温する。

その後KPS（過硫酸カリウム）10質量%水溶液をMPTMS/KPSが10/1になるように添加し、80で3時間加温する。その後、冷却・乾燥する事で複合粒子1を得た。複合粒子1の処方及びその物性を表3に示す。複合粒子1は、透過型電子顕微鏡での観察より、有機物微粒子の表面に有機ケイ素重合体の被覆層が形成され、コアシェル構造を有する事を確認した。

30

【0065】

<複合粒子2～11の製造例>

複合粒子1の製造例において、コアの有機物処方及び量を変更する以外は同様にして、複合粒子2～11を得た。処方及びその物性を表3に示す。複合粒子2～11は、透過型電子顕微鏡での観察より、有機物微粒子の表面に有機ケイ素重合体の被覆層が形成され、コアシェル構造を有する事を確認した。

なお、被覆層の確認は、下記のように実施した。

常温硬化性のエポキシ樹脂中に複合粒子を分散させた後、40の雰囲気下で2日間置き、エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド刃を備えたミクロトームを用い、薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡（商品名：Tecna i TF20XT、FEI社製）（TEM）で1万～10万倍の倍率に拡大し、複合粒子の断面を観察する。

40

本発明においては、用いる有機物と有機ケイ素重合体の中の原子の原子量の違いから、原子量が大きいとコントラストが明るくなることを利用して、有機ケイ素重合体部分と有機物部分とを見分けることができる。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四酸化ルテニウム染色法及び四酸化オスミウム染色法を用いる。真空電子染色装置（商品名：VSC4R1H、Filgen社製）を用い、薄片状にしたサンプルをチャンバーに入れ、濃度5、染色時間15分で染色処理を行う。

上述のように、透過型電子顕微鏡（商品名：Tecna i TF20XT、FEI社製）を用い、加速電圧200kVで複合粒子の明視野像を取得する。次に、EELS検出器（

50

商品名：G I F T r i d i e m、G a t a n 社製)を用い、Three Window法によりSi-K端(99 eV)のEFマッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認する。

【0066】

<複合粒子12の製造例>

2部のワックス(サゾール社製: C105)を、Industry Co. ltd社製Cryogenic Sample Crusher(Model JFC-300)を用いて、液体窒素を使用して凍結粉碎した。ヒュームドシリカ(BET: 200 m²/g)を、50部のワックスの凍結粉碎品に対して0.5部となる量で、FMミキサ(日本コークス工業株式会社製)を用いて外添混合してワックスの表面に付着させた。目開き30 μmのメッシュで篩い、複合粒子12を得た。複合粒子12は、走査型電子顕微鏡での観察より、ワックスの表面にヒュームドシリカが埋め込まれずに付着していることを確認した。複合粒子12の処方及びその物性を表3に示す。

<複合粒子13の製造例>

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、結晶性樹脂1を5部とM E K(メチルエチルケトン)10部を仕込み、50℃に加熱して溶解した。

次いで、攪拌しながら、中和剤としてpKaが10.8であるトリエチルアミン0.45部を添加した。十分に樹脂が溶解していることを確認してから、水を2.5 g/分の速度で75部滴下して転相乳化することで、結晶性樹脂微粒子分散液1(固体分濃度5.7質量%)を得た。

60においてエバボレータでM E Kを十分に留去した。ここで、結晶性樹脂微粒子分散液1のpHは9.0であった。結晶性樹脂微粒子分散液1に0.1N塩酸を滴下しながらpHを測定し、2.0に調整を行った。

結晶性樹脂微粒子分散液1:10部にM P T M S(メタクリロキシプロピルトリメトキシラン)15部を添加し、65℃で30分加温した。その後、過KPS(硫酸カリウム)10質量%水溶液を1.5部添加し、80℃で3時間加温することで、加水分解と重縮合を進め、ケイ素重合体の被覆層を作製した。その後、冷却・乾燥する事で複合粒子13を得た。

複合粒子13の物性を表3に示す。複合粒子13は、透過型電子顕微鏡での観察より、有機物微粒子の表面に有機ケイ素重合体の被覆層が形成され、コアシェル構造を有する事を確認した。

<複合粒子14の製造例>

中和剤としてpKaが9.2であるジメチルアミノエタノールを用い、塩酸によるpH調整を、3.0にした以外は複合粒子13と同様の方法で複合粒子14を得た。

複合粒子14の物性を表3に示す。複合粒子14は、透過型電子顕微鏡での観察より、有機物微粒子の表面に有機ケイ素重合体の被覆層が形成され、コアシェル構造を有する事を確認した。

<複合粒子15の製造例>

中和剤としてpKaが12.5であるブチルアミンを用い、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.04部を添加し、塩酸によるpH調整を、5.5にした以外は複合粒子13と同様の方法で複合粒子15を得た。

複合粒子15の物性を表3に示す。複合粒子15は、透過型電子顕微鏡での観察より、有機物微粒子の表面に有機ケイ素重合体の被覆層が形成され、コアシェル構造を有する事を確認した。

【0067】

10

20

30

40

50

【表3】

表3

	内部有機物	内部有機物 割合 (質量%)	内部有機物 軟化点 (°C)	酸価 mgKOH/g	一次粒子の個数 平均粒径 (nm)	Dv /Dn
複合粒子1	結晶性樹脂1	41	62	19	100	2.1
複合粒子2	結晶性樹脂1	20	62	19	110	2.2
複合粒子3	結晶性樹脂2	38	90	14	105	2.4
複合粒子4	結晶性樹脂3	40	70	5	100	2.4
複合粒子5	結晶性樹脂4	42	63	8	110	2.5
複合粒子6	結晶性樹脂5	43	92	11	115	2.5
複合粒子7	結晶性樹脂6	41	76	12	110	2.6
複合粒子8	フィッシャートロブッシュワックス (サゾール社製C 105)	40	105	—	100	3.2
複合粒子9	非晶性樹脂1	36	130	28	100	2.8
複合粒子10	非晶性樹脂2	41	93	5	100	2.9
複合粒子11	スチレンアクリル樹脂 (日本ペイント社製FS 102)	40	225	—	105	1.7
複合粒子12	フィッシャートロブッシュワックス (サゾール社製C 105)	40	105	—	105	4.2
複合粒子13	結晶性樹脂1	41	62	10	120	1.6
複合粒子14	結晶性樹脂1	41	62	12	130	1.7
複合粒子15	結晶性樹脂1	41	62	11	180	1.8

【0068】

<磁性酸化鉄粒子の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

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pH12.8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し解碎処理して一次粒子の個数平均粒径が0.20μm、磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さが65.9Am²/kg、残留磁化が7.3Am²/kgで、八面体構造の磁性酸化鉄粒子を得た。

【0069】

<トナー粒子1の製造例>

・非晶性ポリエステル樹脂A

(ビスフェノールAプロピレンオキサイド(2.2mol)付加物50.0mol部、ビスフェノールAエチレンオキサイド(2.2mol)付加物50.0mol部、テレフタル酸76.0mol部、無水トリメリット酸4.0mol部)

(Tg: 62、軟化点Tm: 135) 100部

・磁性酸化鉄粒子 75部

・C 105(サゾール社製) 2部

・T 77(保土谷化学工業社製) 2部

上記材料をFMミキサ(日本コードス工業株式会社製)で前混合した後、2軸押出機(商品名:PCM-30、池貝鉄工所社製)を用いて、吐出口における溶融物温度が150になるように、温度を設定し、溶融混練した。

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、粉碎機(商品名:ターボミルT 250、ターボ工業社製)を用いて微粉碎した。得られた微粉碎粉末を、コアンダ効果を

10

20

30

40

50

利用した多分割分級機を用いて分級して、重量平均粒径 (D4) 7.2 μm のトナー粒子1を得た。トナー粒子1のガラス転移温度 T_g は 62 、軟化点 T_m は 135 であった。

【0070】

<トナー粒子2の製造例>

- ・非晶性ポリエスチル樹脂A (T_g : 62 、軟化点 T_m : 135) 100部
- ・磁性酸化鉄粒子 75部
- ・C105 (サゾール社製) 2部
- ・T77 (保土谷化学工業社製) 2部
- ・結晶性樹脂1 4部

トナー粒子1製造例から処方を上記のように変更し、トナー粒子2を得た。トナー粒子2のガラス転移温度 T_g は 58 、軟化点 T_m は 120 であった。

10

【0071】

<トナー1の製造例>

- ・トナー粒子1 100部
 - ・複合粒子1 1部
 - ・疎水性シリカ微粉体 1部
- (ジメチルシリコーンオイルで表面処理を行ったシリカ、一次粒子の個数平均粒子径 : 10 nm、原体シリカの BET 比表面積 200 m^2/g)

上記材料を FM ミキサ (日本コードクス工業株式会社製) で外添混合しトナー1を得た。得られたトナー1の諸物性を表5に示す。

20

【0072】

<トナー2~16及び比較トナー1~5の製造例>

外添する材料の種類を表4の様に変更した以外はトナー1の製造例と同様にして、トナー2~16及び比較トナー1~5を得た。諸物性を表5に示す。

なお、外添剤としての結晶性樹脂5及び6は、表1記載の結晶性樹脂5及び6を凍結粉碎し、使用した。結晶性樹脂5及び6の個数平均粒径は、100 nm であった。

【0073】

30

40

50

【表4】

表4

トナー	トナー粒子	外添剤種/添加量 (トナー粒子100質量部に対しての質量部)			有機物を含む 外添剤構造
トナー1	トナー粒子1	複合粒子1	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー2	トナー粒子1	複合粒子1	10.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー3	トナー粒子1	複合粒子1	0.2	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー4	トナー粒子1	複合粒子2	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー5	トナー粒子1	複合粒子3	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー6	トナー粒子1	複合粒子4	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー7	トナー粒子1	複合粒子5	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー8	トナー粒子1	複合粒子6	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー9	トナー粒子1	複合粒子7	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー10	トナー粒子1	複合粒子8	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー11	トナー粒子1	複合粒子9	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー12	トナー粒子1	複合粒子10	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー13	トナー粒子2	複合粒子9	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー14	トナー粒子1	複合粒子13	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー15	トナー粒子1	複合粒子14	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
トナー16	トナー粒子1	複合粒子15	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
比較トナー1	トナー粒子1	複合粒子11	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
比較トナー2	トナー粒子2	大粒径疎水性シリカ微粉体 (一次粒径の個数平均粒径： 100nm)	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
比較トナー3	トナー粒子1	複合粒子12	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
比較トナー4	トナー粒子1	結晶性樹脂5	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0
比較トナー5	トナー粒子1	結晶性樹脂6	1.0	疎水性シリカ微粉体	1.0

10

20

【0074】

30

40

50

【表 5】

表5

トナー	(dE'/dT)の最も低温側の極小値 [$\times 10^8$]	G'(Tmax) [$\times 10^8$]
トナー1	-2.46	4.04
トナー2	-2.70	4.04
トナー3	-2.02	4.22
トナー4	-2.12	4.20
トナー5	-1.90	4.82
トナー6	-2.16	4.24
トナー7	-2.36	3.53
トナー8	-1.82	3.74
トナー9	-2.02	3.82
トナー10	-1.82	2.54
トナー11	-1.35	2.56
トナー12	-1.86	2.51
トナー13	-1.88	2.20
トナー14	-2.55	4.04
トナー15	-2.51	4.04
トナー16	-2.48	4.04
比較トナー1	-1.33	2.24
比較トナー2	-1.57	1.91
比較トナー3	-1.56	2.59
比較トナー4	-1.86	3.65
比較トナー5	-2.04	3.51

10

20

30

【0075】

<実施例1>

本実施例において評価に用いるマシンは、市販の磁性一成分方式のプリンター H P L a s e r J e t E n t e r p r i s e M 6 0 6 d n (ヒューレットパッカード社製：プロセススピード 350 mm/s) のプロセススピードを 400 mm/s になるように改造を施した本体を用いて、トナー1を用いて下記の評価を実施した。また、評価紙は V i t a l i t y (X e r o x 社製、坪量 75 g/cm²、レター) を用いた。評価結果を表6に示す。

【0076】

40

<実施例2～16>

トナー2～16を用いる以外は実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表6に示す。なお、以下、実施例11は参考例11とする。

【0077】

<比較例1～5>

比較トナー1～5を用いる以外は実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0078】

<低温定着性の評価>

低温定着性の評価について、上記改造評価機の定着器を外部に取り出し、定着器の温度を

50

任意に設定可能にし、プロセススピードを 400 mm/sec となるように改造した外部定着器を用いた。この装置を用いて、170 以上 220 以下の範囲で 5 おきに温度調節を行い、画像濃度が 0.60 以上 0.65 以下となるようにハーフトーン画像を出力する。得られた画像を 4.9 kPa の荷重をかけたシルボン紙で 5 往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率を測定した。

定着器の設定温度を横軸に、濃度低下率を縦軸にして座標平面にプロットし、全てのプロットを直線で繋ぎ、濃度低下率 10 % の時の定着器の設定温度をトナーの定着開始温度とし、下記の基準により低温定着性を評価した。定着開始温度が低い方ほど、低温定着性が良いことを示す。低温定着性の評価はトナーの熱定着に対し不利な条件である低温低湿環境下（温度 7.5 、相対湿度 15 % ）で行った。

- ・ A : 定着開始温度が 190 未満
- ・ B : 定着開始温度が 190 以上 200 未満
- ・ C : 定着開始温度が 200 以上 210 未満
- ・ D : 定着開始温度が 210 以上

【0079】

< 定着ムラの評価 >

定着ムラの評価について、上記改造評価機の定着器を外部に取り出し、定着器の温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを 400 mm/sec となるように改造した外部定着器を用いた。この装置を用いて、画像濃度が 0.70 以上 0.75 以下となるようにハーフトーン画像を出力する。定着器の設定温度は評価トナーによって変更し、各トナーの上記低温定着性評価における画像濃度低下率 10 % 時の温度 + 10 とする。このハーフトーン画像上に濃度ムラがあるかどうかを目視で判断する。評価は常温常湿環境下（温度 23 、相対湿度 60 % ）で行った。

A : 濃淡ムラが未発生。

B : 濃淡ムラがごく軽微に発生する。

C : 濃淡ムラが発生するが、あまり目立たない。

D : 濃淡ムラが全面に発生し、目立つ。

【0080】

< 排紙接着性の評価 >

排紙接着性の評価について、上記改造評価機を用いて、本体内の冷却ファンをすべて停止状態とし、評価を実施した。

トナーを所定のプロセスカートリッジに充填し、両面印刷モードで、100 枚連続（200 ページ）で、表面に全面ベタ画像・裏面にはテキスト画像（E 文字、印字率 5 % ）を印刷して排紙部に画像を積層させた。

印刷終了後 10 分間放置したのち、100 枚の画像を一枚ずつ剥がして目視にて確認し、ベタ画像（表面）とテキスト画像（裏面）の接着によりトナーが欠けて白く抜けてしまっている画像の枚数（欠け枚数）を数え、その数を排紙接着性の評価とした。この数が少ないほど、排紙接着性が良いことを示す。評価は排紙接着性に厳しい高温高湿下（温度 32.5 、相対湿度 85 % ）で行った。

・ A : 欠け枚数が 0 枚である。

・ B : 欠け枚数が 1 枚以上 5 枚以下である。

・ C : 欠け枚数が 6 枚以上 10 枚以下である。

・ D : 欠け枚数が 11 枚以上である。

【0081】

< 耐久現像性の評価 >

トナーを所定のプロセスカートリッジに充填した。印字率 2 % となる横線パターンを 2 枚 / 1 ジョブとして、ジョブとジョブの間にマシンがいったん停止してから次のジョブが始まるように設定したモードで、計 12000 枚の画出し試験を実施した。10 枚目と 12000 枚目では横線パターンの代わりに 5 mm 丸のベタ画像を画出しして、画像濃度を測定し、その差分を耐久現像性の評価とした。評価は現像性に厳しい高温高湿下（温度 32

10

20

30

40

50

.5%、相対湿度85%)で行った。画像濃度は、反射濃度計であるマクベス濃度計(マクベス社製)でS P I フィルターを使用して、5mm丸のベタ画像の反射濃度を測定することにより測定した。数値が小さい方が良いことを示す。

- ・A：(10枚目と12000枚目での画像濃度の差が0.15未満)
- ・B：(10枚目と12000枚目での画像濃度の差が0.15以上0.25未満)
- ・C：(10枚目と12000枚目での画像濃度の差が0.25以上0.35未満)
- ・D：(10枚目と12000枚目での画像濃度の差が0.35以上0.45未満)
- ・E：(10枚目と12000枚目での画像濃度の差が0.45以上)

【0082】

【表6】

表6

実施例	使用トナー	耐久現像性 (10枚目濃度/12000枚目濃度/差)			
		低温定着性	定着ムラ	排紙接着性 (欠け枚数)	
実施例1	トナー1	A (184°C)	A	A (0枚)	A (1.51/1.39/0.12)
実施例2	トナー2	A (178°C)	A	A (0枚)	A (1.47/1.37/0.10)
実施例3	トナー3	A (188°C)	A	A (0枚)	A (1.48/1.34/0.14)
実施例4	トナー4	A (186°C)	A	A (0枚)	A (1.48/1.42/0.06)
実施例5	トナー5	B (196°C)	A	A (0枚)	A (1.52/1.42/0.10)
実施例6	トナー6	A (188°C)	A	A (0枚)	A (1.49/1.43/0.06)
実施例7	トナー7	A (185°C)	B	A (0枚)	A (1.48/1.37/0.11)
実施例8	トナー8	B (198°C)	B	A (0枚)	B (1.48/1.29/0.19)
実施例9	トナー9	A (189°C)	B	A (0枚)	C (1.50/1.22/0.28)
実施例10	トナー10	B (196°C)	B	B (2枚)	C (1.46/1.18/0.28)
実施例11	トナー11	C (206°C)	B	B (3枚)	A (1.46/1.40/0.06)
実施例12	トナー12	B (197°C)	B	B (4枚)	C (1.47/1.14/0.33)
実施例13	トナー13	B (194°C)	C	C (8枚)	B (1.46/1.30/0.16)
実施例14	トナー14	A (180°C)	A	A (0枚)	A (1.51/1.40/0.11)
実施例15	トナー15	A (182°C)	A	A (0枚)	A (1.51/1.39/0.12)
実施例16	トナー16	A (184°C)	A	A (0枚)	A (1.51/1.39/0.12)
比較例1	比較トナー1	D (213°C)	C	B (2枚)	B (1.48/1.30/0.18)
比較例2	比較トナー2	C (203°C)	D	D (16枚)	B (1.50/1.33/0.17)
比較例3	比較トナー3	C (204°C)	B	C (7枚)	D (1.44/1.05/0.39)
比較例4	比較トナー4	B (196°C)	B	D (12枚)	D (1.34/0.92/0.42)
比較例5	比較トナー5	A (189°C)	B	D (14枚)	E (1.35/0.89/0.46)

10

20

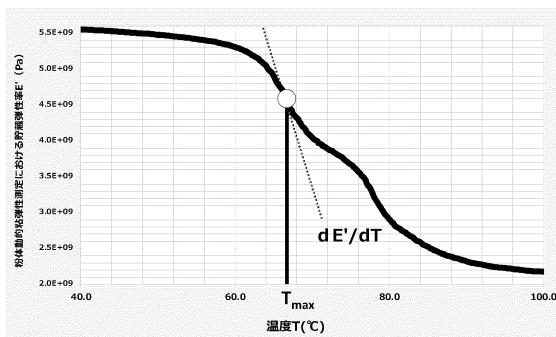
30

40

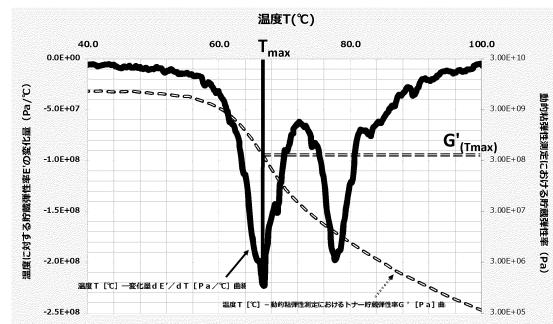
50

【図面】

【図 1】

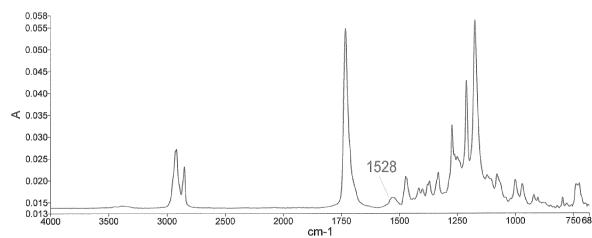


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 森部 修平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 木村 翔
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 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 友野 寛之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 野村 祥太郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 大森 淳彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 水口 卓哉
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 佐伯 達也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 山 崎 克久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2017-129715 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 09 7