

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-106414

(P2006-106414A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 361 2H005

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2004-293815 (P2004-293815)
 (22) 出願日 平成16年10月6日 (2004.10.6)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 綾木 保和
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 (72) 発明者 藤本 則和
 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

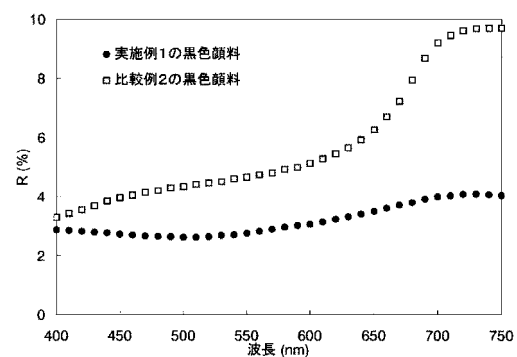
(54) 【発明の名称】 黒色トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 画質の高解像度化を達成し、細線再現性に優れ、帯電安定性能、耐久安定性能に優れた小粒径の黒色トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、及び、Na - Fe - Ti化合物とFeTiO₃ - Fe₂O₃固溶体とを有する黒色顔料を含有する黒色トナー粒子を有する黒色トナーにおいて、該黒色トナーは重量平均粒子径(D_{4t})が3乃至7 μmであり、該黒色顔料は、該黒色顔料の分光分析において、波長500 nmにおける反射率が5乃至30%、波長700 nmにおける反射率が5乃至30%、L*が5乃至25であり、該黒色顔料は、個数平均粒子径(D_{1p})が0.010乃至0.300 μm、D_{1p}と重量平均粒子径(D_{4p})との比(D_{4p}/D_{1p})が1.00乃至1.80であることを特徴とする。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、及び、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物と $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体とを有する黒色顔料を含有する黒色トナー粒子を有する黒色トナーにおいて、

該黒色トナーは重量平均粒子径 (D_{4t}) が 3.0 乃至 7.0 μm であり、

該黒色顔料は、該黒色顔料の分光分析において、波長 450 nm における反射率 (r_{450}) が 0.1 乃至 9.0 %、波長 750 nm における反射率 (r_{750}) が 0.1 乃至 9.0 %、 L^* が 5 乃至 25 であり、

該黒色顔料は、個数平均粒子径 (D_{1p}) が 0.010 乃至 0.300 μm 、 D_{1p} と重量平均粒子径 (D_{4p}) との比 (D_{4p} / D_{1p}) が 1.00 乃至 1.80 である黒色トナー。

10

【請求項 2】

前記黒色トナーは、該黒色顔料の分光分析において、 r_{450} と r_{750} との比 (r_{750} / r_{450}) が 0.75 乃至 2.50 である請求項 1 に記載の黒色トナー。

【請求項 3】

前記黒色トナーは、前記黒色トナー粒子に含有される前記黒色顔料粉体の蛍光 X 線分析において、 Fe 原子に対する Na 原子の含有量が 0.10 乃至 3.0 原子% であり、 Fe 原子に対する Ti 原子の含有量が 10.0 乃至 33.0 原子% である請求項 1 又は 2 に記載の黒色トナー。

【請求項 4】

前記黒色トナーは、前記黒色トナー粒子に含有される前記黒色顔料粉体の X 線回折分析において、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ のピーク強度に対する $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物のピーク強度比が 0.01 乃至 0.45 である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の黒色トナー。

20

【請求項 5】

前記黒色トナーは、前記黒色顔料をトナー全量に対し 8 乃至 60 質量% 含有する請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項 6】

前記黒色トナーは、該トナーに含有されるテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の酸価が 0.01 乃至 50.00 $\text{mg KOH} / \text{g}$ である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の黒色トナー。

30

【請求項 7】

前記黒色トナーは、温度 120 における貯蔵弾性率 (G'_{120}) が 5×10^2 乃至 1×10^5 [Pa] であり、温度 180 における貯蔵弾性率 (G'_{180}) が 10 乃至 5×10^3 [Pa] である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項 8】

前記黒色トナーは、該黒色トナーをペレット状に加圧成型した試料に、温度 120 において 4.0×10^3 Pa の圧力を加えた際の変形量 (R_{200}) が 45 乃至 65 % である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項 9】

前記黒色トナーは、該黒色トナーをペレット状に加圧成型した試料に、温度 120 において 1.0×10^4 Pa の圧力を加えた際のペレット化したものの変形量 (R_{500}) が 65 乃至 85 % である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の黒色トナー。

40

【請求項 10】

前記黒色トナーは、該黒色トナーの示差熱分析 (DSC) の吸熱曲線において、温度 30 乃至 200 に吸熱ピークを有し、該吸熱ピークの最大吸熱ピークの極大値が 70 乃至 100 にある請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項 11】

前記黒色トナーは、平均円形度が 0.920 乃至 0.995 である請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項 12】

50

前記黒色トナーは、外部磁場5000エルステッドにおける磁化値(Mt)が1.2乃至7.5emu/gである請求項1乃至11のいずれかに記載の黒色トナー。

【請求項13】

前記黒色トナーは、該黒色トナーに含有される前記黒色顔料の外部磁場5000エルステッドにおける磁化値(Mp)が1.2乃至7.5emu/gである請求項1乃至12のいずれかに記載の黒色トナー。

【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、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーおよびその製造方法に関するものである。詳しくは、本発明は、予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成し、熱圧力下で定着し画像を得る、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーに関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には、コロナ帯電あるいは帯電ローラ等による直接帯電等により、光導電性物質からなる潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、光エネルギーの照射等により潜像担持体上に電氣的潜像を形成し、次いでこの電氣的潜像を正又は負に帯電しているトナーで現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙等の転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等によりトナー画像を転写材上に定着して複写物を得るものである。そして、転写時に、転写材に転写されずに残余したトナーは、種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

20

【0003】

この電氣的潜像を可視化する現像方式としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがある。乾式現像法は、トナーとキャリアから構成される二成分現像剤を用いる方法と、トナーのみから構成される一成分現像剤を用いる方法とに分けられる。

【0004】

近年、プリンターあるいは複写機等、電子写真法による画像形成装置においては、小型軽量化、高速高生産性化、省エネルギー化、高信頼性化、低価格化、メンテナンスフリー化など様々の要請を受ける中、より高い解像度の画像を形成することが要求されている。特に、黒色トナーにより形成される画像は、白黒画像形成装置のみならずカラー画像形成装置においても、微細な部分に至るまで極めて微細かつ忠実に再現することが要求されている。このため、トナーとしては一層の現像安定性、帯電安定性の向上が必要である。

30

【0005】

これらの画像形成装置に用いられるトナーとしては、一般に、熱可塑性樹脂に、染料や顔料といった着色剤、ワックス、荷電制御剤などを分散せしめたトナー粒子を形成し、該トナー粒子の表面に必要な応じてシリカなどの無機微粒子を付着又は固着させて形成される。

【0006】

黒色トナーに用いられる着色剤としては、一般にカーボンブラック、マグネタイト等の黒色顔料粒子が用いられる。カーボンブラックは比較的low価格で良好な黒色度を有するが、その導電性により黒色トナーの現像安定性、帯電安定性が低下しやすい。また、フルカラー画像形成装置に用いた場合には、カーボンブラックの導電性により、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナーなど他の色カラートナーと転写性が異なるため画像劣化の原因となっている。

40

【0007】

一方、マグネタイトは一般に磁性一成分現像方式用のトナーに用いられるが、非磁性一成分現像方式のトナーに用いることも可能である。カーボンブラックと比べてマグネタイトは比較的抵抗値が大きく、比較的良好的な現像安定性、帯電安定性が得られるが、その抵

50

抗値や着色力にはいまだ改良すべき点を有している。

【0008】

また、磁性トナーは一般にマグネタイトを多量に含有するため、トナーの低温定着性能を向上させることが難しい。特にフルカラー画像形成装置に用いた場合には、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナーなど他のカラートナーと磁性トナーとの定着性が異なるため、画像の光沢が不均一になりやすい。

【0009】

これらの課題を解決するため、非磁性又は弱磁性の黒色顔料を用いたトナーが提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4）。これらのトナーは飽和磁化が小さく、二成分現像方式に用いることも可能である。しかしながら本発明者らの検討によると、これらのトナーは黒色顔料粒子の黒色度が不十分であり、反射濃度が十分に高く、高品位な黒文字、細線を表現することはできなかった。また、黒色顔料自体はある程度十分な黒色度を有している場合にも、赤みがかかった黒色をしており、トナーに含有せしめ定着画像を形成すると、黒色トナー単色では十分な画像濃度が得られない課題や、赤黒い画像になるといった課題があった。

10

【0010】

また、低磁化の金属酸化物を含有し、定着画像の色を規定したトナーが提案されている（例えば、特許文献5）。しかしながら上記の金属酸化物は赤身を帯びた黒色であり、青色顔料と併用しないと実質的に黒色トナーに用いることはできなかった。また、ベタ画像部ではある程度の画像濃度が得られるが、ハーフトーン部は赤味を呈するといった課題があった。

20

【0011】

特に、これらの黒色顔料は、画像の解像度、細線の滑らかさを向上させるためにトナーを小粒径化した場合、黒色顔料の粒子径が大きいため着色剤がトナーから遊離しやすい。また、該黒色顔料の比重が大きいため、トナー製造時に分級工程を経ても、トナー粒子中に混在するフリーの黒色顔料をトナー粒子から除去することが困難であり、これらトナーから遊離した黒色顔料が帯電部材汚染して耐久安定性が低下するといった課題があった。

【0012】

このため、さらなる高画質化を達成し、細線再現性に優れ、帯電安定性、耐久安定性に優れたトナーが望まれていた。

30

【0013】

【特許文献1】特開2002-221821号公報

【特許文献2】特開2004-102154号公報

【特許文献3】特開平3-137751号公報

【特許文献4】特開2004-54094号公報

【特許文献5】特開2002-196528号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上述の課題を解決し、画質の高解像度化を達成し、細線再現性に優れ、帯電安定性能、耐久安定性能に優れた小粒径の黒色トナーを提供することを課題とする。

40

【0015】

また、本発明は、低画像濃度領域から高画像濃度領域まで、粒状感（ガサつき）が抑制され、赤味や青味を有さない高品質の黒色画像を形成することが可能となる黒色トナーを提供することを課題とする。

【0016】

また、本発明は、カラー画像形成装置においても、他色トナーと同様の転写性を有し、光沢性に優れ、安定して高解像度のフルカラー画像を形成することが可能となる黒色トナーを提供することを課題とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、少なくとも結着樹脂、及び、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物と $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体とを有する黒色顔料を含有する黒色トナー粒子を有する黒色トナーにおいて、該黒色トナーは重量平均粒子径 (D_{4t}) が 3.0 乃至 $7.0 \mu\text{m}$ であり、

該黒色顔料は、該黒色顔料の分光分析において、波長 450nm における反射率 (r_{450}) が 0.1 乃至 9.0% 、波長 750nm における反射率 (r_{750}) が 0.1 乃至 9.0% 、 L^* が 5 乃至 25 であり、

該黒色顔料は、個数平均粒子径 (D_{1p}) が 0.010 乃至 $0.300 \mu\text{m}$ 、 D_{1p} と重量平均粒子径 (D_{4p}) との比 (D_{4p} / D_{1p}) が 1.00 乃至 1.80 である黒色トナーに関する。 10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、重量平均粒子径 (D_{4t}) が 3.0 乃至 $7.0 \mu\text{m}$ の黒色トナーにおいて、該トナーは、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物と $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体とを有する黒色顔料を含有し、該黒色顔料が特定の粒子径と粒子径分布を有することにより、波長 450nm 及び波長 750nm において良好な反射率を発現し、該黒色トナーの隠蔽力が向上し、赤味、青味が抑制された高品位の黒色画像を表現可能となる。また、該黒色顔料が前記黒色トナーから遊離する現象が抑制され、帯電部材への汚染がなく、良好な耐久安定性能が発現される。これにより、画像の高解像度化を可能とする小粒径の黒色トナーにおいて、帯電安定性能、耐久安定性能が良好なトナーが得られる。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明において、前記黒色顔料の分光分析における波長 450nm の反射率 (r_{450})、波長 750nm の反射率 (r_{750})、及び、 L^* の値は、黒色顔料粉末の色味と隠蔽力を示す。 L^* が小さいほど黒色顔料の隠蔽力が大きいことを意味する。 r_{450} と r_{750} とは黒色顔料の色味を示し、 r_{450} よりも r_{750} が大きいほど黒色顔料が赤いことを意味し、 r_{450} よりも r_{750} が小さいほど黒色顔料が青いことを意味する。また、 r_{450} 及び r_{750} が共に小さいほど着色力が大きいことを示し、 L^* が小さく良好な隠蔽力を有する黒色トナーが得られる。 30

【0020】

本発明によると、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物と $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体とを有する黒色顔料は、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物を含有することで黒色度が向上する。高解像度化を可能とする小粒径トナーにおいては、トナー中における該黒色顔料の個数平均粒子径 (D_{1p}) が 0.01 乃至 $0.30 \mu\text{m}$ にあり、 D_{1p} と重量平均粒子径 (D_{4p}) との比 (D_{4p} / D_{1p}) が 1.00 乃至 1.80 であることにより、該黒色顔料は、波長 450nm の反射率 (r_{450}) 及び波長 750nm の反射率 (r_{750}) が上記範囲となり、良好な黒色を有し、且つ、耐久安定性能、転写性能が向上して、良好な細線再現性を有する黒色トナーが得られる。

【0021】

細線再現性の向上、高解像度化のためにトナーを小粒径化すると、該黒色顔料がトナー表面に露出しやすいが、前記黒色顔料の粒子径にばらつきが大きい場合、該黒色顔料の一部が現像器内においてトナーから遊離しやすく、遊離した黒色顔料は帯電部材に付着し、帯電部材の帯電付与能が低下する。結果としてトナーの現像性、転写性が低下しやすい。 40

【0022】

さらに、該黒色顔料に含有される微小粒子は、該黒色顔料の中心粒径付近の粒子と比較すると $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物の含有量が少なく、不純物の含有量が多い。このため、該黒色顔料の微小粒子を多く含有するトナーは帯電性にばらつきが生じやすく、均一な現像、転写が要求される細線再現性が十分に得られない。さらに、このような微小粒子を多く含有するトナーは、波長 750nm の反射率 (r_{750}) が大きな値になりやすく、特に八 50

ーフトーン画像で赤味を有する黒色画像となりやすい。

【0023】

本発明の黒色トナーが有する前記黒色顔料の個数平均粒子径 (D_{1p}) は 0.010 乃至 $0.300 \mu\text{m}$ である。より好ましくは 0.020 乃至 $0.250 \mu\text{m}$ である。 D_{1p} が $0.010 \mu\text{m}$ 未満の場合、黒色トナーの隠蔽力は向上するが、 r_{750} が 9.0% を超える値となり、特にーフトーン画像で赤味を有する黒色画像となる。 D_{1p} が $0.300 \mu\text{m}$ を超える場合、十分な隠蔽力を有する黒色トナーが得られず、 r_{450} 及び r_{750} がともに 9.0% を超える値となる。隠蔽力を増大するために黒色顔料の添加量を増大すると、黒色トナーの定着性、耐久安定性が低下する。

【0024】

本発明の黒色トナーが有する前記黒色顔料の D_{4p} / D_{1p} は 1.00 乃至 1.80 である。 D_{4p} / D_{1p} は、該黒色顔料の粒子径分布を示し、 1.00 に近いほど該黒色顔料の粒子径分布が狭いことを意味する。 D_{4p} / D_{1p} が 1.80 を超える場合、連続印字時に該黒色顔料がトナーから遊離して現像機内を汚染するため、十分な耐久安定性能が得られない。 D_{4p} / D_{1p} は、より好ましくは 1.00 乃至 1.50 であることがよい。帯電性能、耐久安定性能が向上し、より良好な細線再現性、転写性が得られる。

【0025】

本発明において、波長 450nm の反射率 (r_{450}) と波長 750nm の反射率 (r_{750}) との比 (r_{750} / r_{450}) が 0.75 乃至 2.50 であることが好ましい。黒色トナーの黒色度と着色力がバランスよく発現される。 0.75 未満であると印字部が青味を呈する場合がある。また、 2.50 を越える場合には印字部が赤味を呈して画像の品位が低下しやすくなる。

【0026】

本発明の黒色トナー粒子に含有される黒色顔料の蛍光 X 線分析において、Fe 原子に対する Na 原子の含有量が 0.10 乃至 3.0 原子% であり、Fe 原子に対する Ti 原子の含有量が 10.0 乃至 33.0 原子% であることが好ましい。Na 原子の含有量と Ti 原子の含有量が上記範囲にあることで、 r_{450} と r_{750} が小さい値となり、より良好な黒色を有する黒色トナーが得られる。また、黒色トナーの帯電性能が向上し、低温低湿環境下でのチャージアップが抑制される。特にポリエステルを有する黒色トナーの場合、上記範囲にあることでトナー粒子中における黒色顔料の分散性が向上し、トナーの着色力がさら

【0027】

本発明の黒色トナー粒子に含有される黒色顔料粉体の X 線回折分析において、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ のピーク強度に対する $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物のピーク強度比が 0.01 乃至 0.45 であることが好ましい。より好ましくは 0.01 乃至 0.30 である。上記範囲にあることで、トナーの帯電性能が向上し、低温低湿環境、高温高湿環境下においても良好な画像が得られ、またトナーの着色力がさらに良好になる。該ピーク強度が 0.01 未満の場合、低温低湿環境下においてトナーがチャージアップしやすくなる。該ピーク強度が 0.45 を超える場合には、トナーの疎水性が低下し、高温高湿環境下でカブリが発生しやすくなる場合がある。特にポリエステルを有するトナーの場合、上記範囲にあることでトナー粒子中における黒色顔料の分散性が向上し、トナーの着色力が向上し、また、帯電性能の向上が顕著になる。

【0028】

本発明の黒色トナーが含有する黒色顔料は、 $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物と $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体とを有する。好ましい $\text{Na} - \text{Fe} - \text{Ti}$ 化合物としては、具体的には、 $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ 、 NaFeTiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0029】

本発明の黒色トナーが含有する黒色顔料の好ましい製造方法としては、個数平均粒子径 (D_{1m}) が 0.01 乃至 $0.20 \mu\text{m}$ のマグネタイト粒子をチタン化合物で被覆しチタ

10

20

30

40

50

ン被覆物を形成する工程、該チタン被覆物にナトリウム化合物を添加してチタン - ナトリウム混合物を形成する工程、該チタン - ナトリウム混合物を加熱焼成し焼成粒子を形成する工程、該焼成粒子を分級する工程により製造することができる。上記製造方法に用いるマグネタイト粒子は公知のマグネタイトを用いることができる。該マグネタイト粒子のD_{1m}と重量平均粒子径(D_{4m})との比(D_{4m}/D_{1m})の値が1.0乃至1.4にあることが好ましい。

【0030】

上記チタン化合物としては、具体的には、硫酸チタニル、四塩化チタン、三塩化チタンを用いることができる。

【0031】

前記チタン被覆物を形成する工程は、マグネタイト粒子を含有する水懸濁液に、前記チタン化合物を添加し、炭酸アルカリ水溶液、水酸化アルカリ水溶液等を用いることができる。

【0032】

前記チタン - ナトリウム混合物を形成する工程において用いることができるナトリウム化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム等が挙げられる。

【0033】

前記焼成粒子を形成する工程において、加熱焼成する際は、窒素、アルゴンといった不活性気体雰囲気下で行うことが好ましい。加熱焼成の温度としては、700乃至850

10

20

【0034】

次に、本発明の効果を最大限に発揮するに好ましいトナーの構成について述べる。

【0035】

出力された画像の黒色が良好で、低濃度域におけるがさつき感(粒状感)の抑制に優れた黒色トナーを得るためには、結着樹脂、着色剤の他に、ワックスを含有することが必要である。特に、定着器の構成にオイルを全く塗布しないか、塗布量の極めて少ないオイル少量塗布系の定着器を使用する際には、好ましい材料としてワックスが用いられる。

【0036】

本発明では、黒色トナーの示差熱分析(DSC)の吸熱曲線は、温度30乃至200の範囲に一個又は複数の吸熱ピークを有し、前記吸熱ピーク中の最大の吸熱ピークの極大値は65乃至105の範囲にあることが好ましい。さらに、前記吸熱ピーク中の最大の吸熱ピークの極大値は70乃至100の範囲にあることがさらに好ましい。黒色トナーの前記極大値は、使用するワックスの種類や使用量によって調整することが可能である。

30

【0037】

最大吸熱ピークの極大値が65未満の場合、高温環境に放置した際にトナー表面に溶け出すため、保存安定性能が低下する場合がある。また、前記黒色顔料は、カーボンブラックの如き導電性は高いが粒径が小さい着色剤と比較するとトナー中に占める体積が大きくなりやすいため、低速出力の定着時におけるワックスの溶融、染み出し量が少ないため、耐オフセット性が損なわれることがある。一方、最大吸熱ピークの極大値が105より大きい場合、高速出力の定着時においてワックスが迅速に溶融トナー表面に移行できず、耐オフセット性が損なわれることがある。高解像度化を可能とする小粒径の黒色トナーにおいて、上記の現象は更に顕著になる。

40

【0038】

本発明によると、定着システムとして、ローラ及びベルトの如き接触系の定着システムを用い、特にオイルを全く塗布しないか、極めて少量塗布する定着器の表層を採用する場合は、本発明に示す材料構成とすることが、階調性が良好な画像を得ることが可能となり、かつ粒状感のない良好な画像を得る上で好ましい。

【0039】

50

さらに、本発明の黒色トナーとカラートナーとを組み合わせると高速で連続フルカラー画像を形成する場合には、ワックスの溶融特性のみだけでなく、トナーの粘弾特性に関し、以下のように限定することが好ましい。

【0040】

即ち、本発明の黒色トナーの好ましい粘弾特性は、温度120 における貯蔵弾性率 (G'_{120}) が 5×10^2 乃至 1×10^5 [Pa] であり、温度180 における貯蔵弾性率 (G'_{180}) が 10 乃至 5×10^3 [Pa] である。より好ましくは G'_{120} は 6×10^2 乃至 9×10^4 [Pa] であり、さらには、 7×10^2 乃至 8×10^4 [Pa] であることが好ましい。また、 G'_{180} は 20 乃至 4×10^3 [Pa] であることがより好ましく、さらには、30 乃至 3×10^3 [Pa] であることが好ましい。

10

【0041】

前記黒色顔料は、カーボンブラックの如き導電性は高いが粒径が小さい着色剤と比較するとトナー中に占める体積が大きくなりやすいため、黒色トナーの G'_{120} が 5×10^2 [Pa] よりも小さいと、定着温度が高温である時に、定着ローラーへの記録部材の巻きつきの発生が顕著になりやすくなる。また、 G'_{180} が 10 [Pa] よりも小さい場合には、定着ローラーへのオフセットが発生し、記録部材上に多量にトナーを載せて定着させると、高温側の定着領域が狭くなる場合がある。

【0042】

一方、 G'_{120} が 1×10^5 [Pa] より大きい場合、定着温度が低温である時に定着ローラーへのオフセットが発生しやすく、本発明のようにトナー中に占める黒色顔料の体積が大きい場合、記録部材付近の下層のトナーにまで十分に熱が伝わらず、低温側の定着領域が非常に狭くなりやすい。また、 G'_{180} が 5×10^3 [Pa] より大きい場合には、定着時における画像の光沢性がほとんど無く、画像の品位が低下する場合がある。特にフルカラー画像の場合、カラー画像部と黒色画像部との光沢性に違いが目立ち、画像の品位が低下する場合がある。

20

【0043】

本発明の黒色トナーとカラートナーとを同時に用いる場合には、カラートナーの粘弾特性も上記範囲であることが耐オフセット性、低温定着性の点からも望ましい。

【0044】

更に、本発明の黒色トナーは、該トナーをペレット状に加圧成型した試料に、温度120 において 4.0×10^3 Pa の圧力を加えた際の変形量 (R_{200}) が 45 乃至 65 % であることが好ましい。この変形量 R_{200} は、さらに好ましくは 47 乃至 63 % であり、最も好ましい範囲は 48 乃至 62 % である。

30

【0045】

また、本発明の黒色トナーは、上記ペレット状の試料に温度120 において 1.0×10^4 Pa の圧力を加えた際のペレット化したものの変形量 (R_{500}) は 65 乃至 85 % であることが好ましい。この変形量 R_{200} は、さらに好ましくは 67 乃至 82 % であり、より好ましくは 68 乃至 81 % である。

【0046】

前記黒色顔料は、カーボンブラックの如き導電性は高いが粒径が小さい着色剤と比較するとトナー中に占める体積が大きくなりやすいため、本発明の黒色トナーの変形量 (R_{200}) が 45 % より小さい場合、トナーが転写された記録部材が定着装置を通過する時にトナーが押しつぶされず、画像の周囲に飛び散って細線再現性が低下する場合がある。また、変形量 (R_{500}) が 65 % 未満の場合には、ハーフトーンの如き低画像濃度部で十分に定着されず、画像の品位が低下する場合がある。

40

【0047】

一方、変形量 (R_{200}) が 65 % を超える場合、トナー自体が軟らかすぎて、前記黒色顔料がトナーから剥がれやすくなり、転写効率が低下する場合がある。また、(R_{500}) が 85 % を超える場合、画像上でトナーが押しつぶされすぎて、トナーを多量に載せたときに画像がにじみ、がさつき感が増大する場合がある。本発明のトナーの R_{200} 及び R_{500}

50

を上記範囲に調整するのはトナー作製時に起因するところが大きく、具体的には粉碎トナーでは混練時にかかる温度やシエアであるが、樹脂の分子量や架橋剤などの添加によっても調整可能である。

【0048】

本発明の黒色トナーは、外部磁場5000エルステッド(398kA/m)における磁化値(Mt)が1.2乃至7.5emu/g(Am²/kg)であることが好ましい。本発明者らの検討によると、黒色トナーが上記範囲の磁性を有することにより、何らかの拘束力がトナー間に生じ、転写におけるトナーの飛び散りが抑制されるものと考えられる。これにより転写性及び細線再現性が良好になる。

【0049】

本発明の黒色トナーは、残留磁化が0.05乃至3.00Am²/kgであることが好ましい。上記範囲にあることで、転写におけるトナーの飛び散りが抑制され、且つ、転写材上ではトナー層の表面凹凸が小さくなり、定着性や細線再現性が更に良好になる。

【0050】

また、黒色トナーが着磁することでトナー間に拘束力が発現し、カブリや飛びちりがさらに抑制される。磁性を有する現像ローラーを用いた場合に、カブリを抑制できる。磁性を有する規制部材を用いた場合には、トナーへの当接圧を低減でき、トナーのダメージが少なく耐久性が向上する。磁性転写部材を用いた場合には、飛びちりが抑制できる。磁性定着部材を用いた場合に、静電オフセットが抑制できる。

【0051】

本発明の黒色トナーに含有される黒色顔料は、外部磁場5000エルステッド(398kA/m)における磁化値(Mp)が1.2乃至7.5emu/g(Am²/kg)であることが好ましい。黒色顔料のMpが上記範囲にある場合、黒色トナーの磁化値調整用に特別な添加剤を用いることなく前述のトナーの磁化値Mtが達成される。上記と同様の理由により、本発明の黒色トナーに含有される黒色顔料は、残留磁化が0.05乃至3.00Am²/kgであることが好ましい。

【0052】

本発明の黒色トナーは、一種又は二種以上のワックスを含有していることが好ましく、さらには、少なくとも炭化水素系ワックスを含有していることが好ましい。少なくとも炭化水素系ワックスをトナー中に添加することで、着色剤とワックスとの親和性が良好なため、結果として低濃度域におけるOHPシートの透過性が良好な、着色剤の微分散形態が得られる。また、耐久安定性能が向上する。

【0053】

本発明に用いられるワックスの一例としては、次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、オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また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体；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は全部を脱酸化したものなどが挙げられる。

【0054】

さらに、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；ブラジジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルノウビルアルコール、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

10

20

30

40

50

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族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸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ル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0055】

本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、オレフィンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラータ
10
触媒、メタロセン触媒で重合した低分子量のオレフィンポリマー；石炭又は天然ガスから合成されるフィッシュアトロブシュワックス；高分子量のオレフィンポリマーを熱分解して得られるオレフィンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらに水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。

【0056】

炭化水素系ワックスの構成材料としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは二種以上
20
の多元系）を使用して一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの〔例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物〕；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラータ触媒により重合した炭化水素；パラフィンワックスが、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0057】

ワックスの分子量分布では、メインピークが分子量350~2,400の領域にあることが好ましく、400~2,000の領域にあることがより好ましい。このような分子量分布をもたせることによりトナーに好ましい熱特性を付与することができる。ワックスの分子量分布は、使用するワックスの種類やワックスの製造条件によって調整することが可
30
能である。

【0058】

本発明において、好ましいトナーの製造工程としては、微細に分散した着色剤組成物を得るための第一の混練工程（所謂マスターバッチ処理）を経て、第二の混練工程時に第一の混練物として他の材料とともに添加される。本発明におけるワックスは、前記第二の混練工程時にバインダーその他の材料と共に同時添加しても良いが、着色剤をトナー中により微分散させ、低濃度域における粒状感を改善するためには、予めワックスを樹脂組成物中に微分散させるワックス分散剤と共に添加するのが好ましい。

【0059】

ワックス分散剤は、ワックスと、ワックス分散媒体とを含み、ワックス分散媒体は、ポリオレフィンとビニル系重合体との反応物であり、ポリオレフィンにビニル系重合体をグラフトさせたものであることがより好ましい。また、得られたワックス分散剤を適切な配合比にてポリエステル樹脂と予め熔融混合せしめたワックス分散剤マスターバッチの形態にすると、前記第二の混練工程において着色剤の分散が良化するので、更に好ましい。
40

【0060】

以下、ワックス分散剤について詳しく述べる。

【0061】

ワックス分散剤としては、一種又は二種以上のビニルモノマーを用いて合成されたビニル重合体とポリオレフィンとを少なくとも有するワックス分散媒体を有するものが良い。

【0062】

10

20

30

40

50

さらに、前記ワックス分散剤をポリエステル樹脂中に溶解混合させたものを「ワックス分散剤マスターバッチ」として、トナー製造時の第二の混練工程として添加することが良い。

【0063】

ワックス分散媒体として用いる、一種又は二種以上のビニルモノマーとしては、例えばスチレン、*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*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t e r t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、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рил、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-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；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рил、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；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；等が挙げられる。

10

20

【0064】

また、前記ビニルモノマーとしては、例えばマレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和二塩基酸の-halfエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き， - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き， - 不飽和酸無水物、前記， - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

30

【0065】

また、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレン等ヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。その中でも特に、スチレン-含N-アクリルメタクリレートの反応物が好ましい。

40

【0066】

ビニルモノマーを用いて合成されたビニル重合体とポリオレフィンとを少なくとも有するワックス分散媒体のGPCによる分子量分布においては、重量平均分子量(Mw)が5,000~100,000であり、数平均分子量(Mn)が1,500~15,000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2~40であることが、以下に示す理由により好ましい。

【0067】

ワックス分散媒体の重量平均分子量(Mw)が5,000未満の場合、又は数平均分子量(Mn)が1,500未満の場合、又は重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2未満の場合、トナーの保存安定性能に影響を及ぼす場合があ

50

る。

【0068】

ワックス分散媒体の重量平均分子量 (M_w) が 100,000 を超える場合、又は数平均分子量 (M_n) が 15,000 を超える場合、又は重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 40 を超える場合、ワックス分散剤中に微分散されたワックスが定着溶融時にワックスが迅速に溶融トナー表面に移行できず、ワックスの効果を十分に発現されない場合がある。

【0069】

ワックス分散剤媒体とは、一種又は二種以上のビニルモノマーを用いて合成されたビニル重合体とポリオレフィンとグラフトさせた構造を有するものであり、前記ポリオレフィンは、DSCによって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 80~140 にあることが好ましい。

【0070】

前記ポリオレフィンの最大吸熱ピークの極大値が 80 未満、もしくは 140 を超える場合、いずれもビニルモノマーを用いて合成された共重合体との枝別れ構造 (グラフト) が損なわれるために、炭化水素系ワックスの微分散が行われず、トナー化した際における炭化水素系ワックスの偏析が生じ、結果として白抜け等の画像不良が発生することがある。前記ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられるが、その中でも特に、低密度のポリエチレンを用いることが反応の効率上、最も好ましい。

【0071】

本発明のトナーは、該トナーに含有されるテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の酸価が 0.1 乃至 50.0 にあることが好ましい。前記黒色顔料は、カーボンブラックの如き導電性は高いが粒径が小さい着色剤と比較するとトナー中に占める体積が大きくなりやすいが、結着樹脂の酸価が上記範囲にあることで前記黒色顔料のトナー中における分散性が向上し、該トナーの隠蔽力と定着性が向上する。また、現像器内においてトナーから該黒色顔料が剥がれて遊離する現象が抑制される。

【0072】

本発明の黒色トナーに用いられる結着樹脂としては、従来電子写真用の結着樹脂として知られる各種の樹脂が用いられるが、その中でも (a) ポリエステル樹脂、(b) ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、(c) ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、(d) ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、及び (e) ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物、(f) ポリエステル樹脂、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、ビニル系共重合体との混合物のいずれかから選択される樹脂を主成分とすることが好ましい。

【0073】

結着樹脂としてポリエステル系の樹脂を用いる場合は、多価アルコールと多価カルボン酸、もしくは多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3.3) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.0) - ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブテンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ

10

20

30

40

50

ール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A 等が挙げられる。

【0074】

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、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 - トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0075】

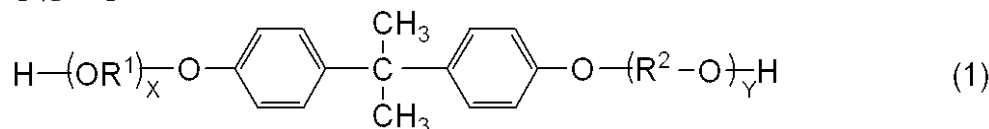
多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 ~ 12 のアルキル基で置換された琥珀酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等が挙げられる。

【0076】

それらの中でも、特に、下記一般式(1)で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0077】

【化1】



〔式中、R¹及びR²は炭素数2乃至5個のアルキレン基を示し、X及びYが正数を示し、X + Yは2乃至6を示す。〕

【0078】

また、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸および、これらの無水物やエステル化合物が挙げられる。

【0079】

三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で0.1 ~ 1.9 mol%が好ましい。さらに結着樹脂として、主鎖中にエステル結合を有し、多価アルコールと多塩基酸との縮合体であるポリエステルユニットと、不飽和炭化水素基を有する重合体であるビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂を用いる場合、さらに良好なワックス分散性と、低温定着性、耐オフセット性の向上が期待できる。本発明に用いられるハイブリッド樹脂とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合した樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと(メタ)アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成する樹脂であり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体(あるいはブロック共重合体)である。

【0080】

ビニル系重合体を生成するためのビニル系モノマーとしては、例えばスチレン；o - メ

10

20

30

40

50

チルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；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 α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、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の如きアクリル酸エステル類；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類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0081】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチル-halfエステル、マレイン酸エチル-halfエステル、マレイン酸ブチル-halfエステル、シトラコン酸メチル-halfエステル、シトラコン酸エチル-halfエステル、シトラコン酸ブチル-halfエステル、イタコン酸メチル-halfエステル、アルケニルコハク酸メチル-halfエステル、フマル酸メチル-halfエステル、メサコン酸メチル-halfエステルの如き不飽和二塩基酸の-halfエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α -不飽和酸無水物、前記 α -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0082】

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0083】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を二個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレート

をメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジ
 アクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエ
 チレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチ
 レングリコール# 400ジアクリレート、ポリエチレングリコール# 600ジアクリレ
 ート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタア
 クリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジ
 アクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロ
 キシフェニル)プロパングリアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4
 -ヒドロキシフェニル)プロパングリアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメ
 タクリレートに代えたものが挙げられる。

10

【0084】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエ
 タントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメ
 タンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレ
 ートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリ
 テートが挙げられる。

【0085】

本発明に用いられるハイブリッド樹脂には、ビニル系重合体ユニット成分及びポリエ
 ステルユニットの一方の中、又は両方の中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含む
 ことが好ましい。ポリエステルユニットを構成するモノマーのうちビニル系重合体ユ
 ニットと反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、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又はその無水物などが挙げられる。ビニル系重
 合体ユニットを構成するモノマーのうちポリエステルユニットと反応し得るもの
 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。

20

【0086】

ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットの反応生成物を得る方法としては、
 それぞれのユニット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。

【0087】

本発明のビニル系重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、
 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジ
 メチルバレロニトリル)、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(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイ
 ソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カー
 バモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペン
 タン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'
 -アゾビス(2-メチル-プロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルア
 セトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類
 、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、
 クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキ
 サイド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミ
 ルパーオキシド、
 ' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソ
 ブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウ
 ロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾ
 イルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシ
 ジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-
 プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカー
 ボネート、ジ-2-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-
 メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシル
 スルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオ

30

40

50

キシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートが挙げられる。

【0088】

本発明のトナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)~(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0089】

(1) ビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンド品は有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分には、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行って合成されるエステル化合物を用いることができる。

【0090】

(2) ビニル系重合体製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)及びポリエステルのいずれか一方との反応、又は両方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0091】

(3) ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット(必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる)とビニル系モノマーとのいずれか一方又は両方との反応により製造される。

【0092】

(4) ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)のいずれか一方又は両方を添加することによりハイブリッド樹脂成分が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0093】

(5) ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)のいずれか一方又は両方を添加して、付加重合及び縮重合反応の少なくともいずれか一方を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記(2)乃至(4)の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0094】

(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸等)を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0095】

上記(1)乃至(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットには複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0096】

10

20

30

40

50

なお、本発明のトナーに含有される結着樹脂には、上記ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系重合体の混合物を使用しても良い。

【0097】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分を5乃至90質量%有することが好ましい。より好ましくは5乃至70質量%であり、更に好ましくは5乃至65質量%である。保存安定性能、現像安定性能と低温定着性能のバランスが更に向上するためである。

【0098】

本発明においてトナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの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芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

【0099】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸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等が利用できる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記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、イミダゾール化合物等が利用できる。その中でも特に、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸アルミニウムが帯電量の立ち上がり速く、好ましい。荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は結着樹脂100質量部に対し総量で0.5~10質量部が好ましい。

【0100】

本発明において、黒色トナー粒子に対して外添される流動化剤としては、公知のものが利用できるが、特に、流動性向上剤が外添されていることが画質向上、高温環境下での保存性の点で好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。前記無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

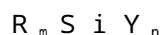
【0101】

疎水化剤としては、シラン化合物、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

【0102】

具体的に例えばシラン化合物としては、一般式(2)で表されるものが好ましい。例えば、ヘキサメチルジシラザン、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、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等を挙げることができる。その処理量は、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは3~50質量部である。

【0103】



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1~3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタアクリル基、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1~3の整数を示す。〕

【0104】

本発明において、前記流動化剤の表面の疎水化処理に特に好適なのは、一般式(3)で示されるアルキルアルコキシシランである。前記アルキルアルコキシシランにおいて、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下しやすい。mは3より大きいと、前記アルキルアルコキシシランの反応性が低下し

10

20

30

40

50

て疎水化を良好に行いにくくなる。より好ましくはアルキルアルコキシシランは n が 4 ~ 8 であり、 m が 1 ~ 2 であるのが良い。アルキルアルコキシシランの処理量も、無機微粉体 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 60 質量部、より好ましくは 3 ~ 50 質量部が良い。

【0105】



〔式中、 n は 4 ~ 12 の整数を示し、 m は 1 ~ 3 の整数を示す。〕

【0106】

流動化剤の疎水化処理は一種類単独で行っても良いし、二種類以上を併用しても良い。例えば一種類の疎水化剤単独で疎水化処理を行っても良いし、二種類の疎水化剤で同時に、又は一種類の疎水化剤で疎水化処理を行った後、別の疎水化剤で更に疎水化処理を行っても良い。

【0107】

流動化剤は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部添加することが好ましく、0.05 ~ 3 質量部添加することがより好ましい。

【0108】

本発明の黒色トナーと共に用いられる他色のトナーにおいて用いられる着色剤としては、以下のものが用いられる。

【0109】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、176、180、181、191が好適に用いられる。

【0110】

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、アンスラキノン、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、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、22254、C.I.ピグメントバイオレット19が特に好ましい。

【0111】

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、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66はいずれも単独でも使用できる。

【0112】

本発明の黒色トナーの色調を調整するために、上記着色剤を併用してもよい。その場合、黒色顔料に対し0.01乃至10質量%の範囲であることが好ましい。

【0113】

帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ微粉体、アルミナ微粉体、チタニア微粉体あるいはその複酸化物の微粉体の中から選ばれることが好ましい。特に、シリカ微粉体が良い。シリカはケイ素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造される湿式シリカが使用可能である。表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き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、それらを使用しても良い。

【0114】

本発明の黒色トナーは、円相当径 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子において、平均円形度が 0.920 乃至 0.995 の範囲であることが好ましい。より好ましくは 0.930 乃至 0.995 である。前記平均円形度が 0.920 未満であると、転写性、特に転写効率に劣り、低濃度域における粒状性が悪く、がさつき感のある画像が得られる場合がある。逆に前記平均円形度が 0.995 より大きいと、感光ドラムのクリーニングにおいて、形状が球形すぎるため、クリーニングブレードをすり抜けるなど、クリーニング不良が発生しやすくなる。

【0115】

本発明の黒色トナーの平均円形度は、後述する表面改質装置を用いることによっても調整することが可能である。

【0116】

本発明の黒色トナーは混練粉砕法の如き乾式製法その他、懸濁重合法、凝集融着法、溶解懸濁法、分散重合法などの湿式製法で製造することができる。

【0117】

混練粉砕法の具体的な製造方法としては、結着樹脂、着色剤、ワックス、及び任意の材料を溶融混練し、これを冷却して粉砕し、必要に応じて粉砕物分級処理を行い、これに必要に応じて前記流動化剤を混ぜることによって製造することが可能である。

【0118】

まず、原料混合工程では、トナー内添剤として、少なくとも樹脂、着色剤を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等がある。

【0119】

更に、上記で配合し、混合したトナー原料を溶融混練して、樹脂類を溶融し、その中に着色剤等を分散させる。その溶融混練工程では、例えば、加圧ニーダー、パンバリュミキサー等のバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。近年では、連続生産できる等の優位性から、一軸又は二軸押出機が主流となっており、例えば、神戸製鋼所社製KTK型二軸押出機、東芝機械社製TEM型二軸押出機、ケイ・シー・ケイ社製二軸押出機、プス社製コ・ニーダー等が一般的に使用される。更に、トナー原料を溶融混練することによって得られる着色樹脂組成物は、溶融混練後、2本ロール等で圧延され、水冷等で冷却する冷却工程を経て冷却される。

【0120】

そして一般的には上記で得られた着色樹脂組成物の冷却物は、次いで、粉砕工程で所望の粒径にまで粉砕される。粉砕工程では、まず、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル等で粗粉砕され、更に、川崎重工業社製のクリプトロンシステム、日清エンジニアリング社製のスーパーローター等で粉砕される。その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット(日鉄鉱業社製)、遠心力分級方式のターボプレックス(ホソカワミクロン社製)等の分級機等の篩分機を用いて分級し、重量平均粒子径 3 乃至 $7\mu\text{m}$ の分級品を得る。

【0121】

必要に応じて、表面改質工程で表面改質及び球形化処理を、例えば奈良機械製作所製のハイブリタイゼーションシステム、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムを用いて行うことができる。

【0122】

本発明においては、粉砕工程で機械式粉砕を用いず、エアージェット式粉砕機にて粉砕した後、分級と機械式衝撃力を用いる表面改質処理とを行う装置を用いて重量平均粒子径 3 乃至 $7\mu\text{m}$ の分級品を得ることが好ましい。表面改質と分級とは別々に行っても良く、このような場合では必要に応じて風力式篩のハイボルター(新東京機械社製)等の篩分機

10

20

30

40

50

を用いても良い。更に、外添剤を外添処理する方法としては、分級されたトナーと公知の各種外添剤を所定量配合し、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の粉体にせん断力を与える高速攪拌機を外添機として用いて、攪拌・混合する方法が挙げられる。

【0123】

図1は、本発明に使用する表面改質装置の一例を示す。

【0124】

図1に示す表面改質装置では、ケーシング55と、冷却水或いは不凍液を通水できるジャケット（図示しない）と、所定の粒径よりも大きい粒子と所定の粒径以下の微粒子とを分ける分級手段である分級ロータ41と、粒子に機械的な衝撃を与えて前記粒子の表面を処理する表面処理手段である分散ロータ46と、分散ロータ46の外周に対して所定の間隔を有して周設されるライナ44と、分級ロータ41で分けられた粒子のうちの所定の粒径より大きい粒子を分散ロータ46に案内する案内手段であるガイドリング49と、分級ロータ41で分けられた粒子のうちの所定の粒径以下の微粒子を装置の外に排出する排出手段である微粉回収用排出口42と、分散ロータ46で表面を処理された粒子を分級ロータ41に送る粒子循環手段である冷風導入口45と、被処理粒子をケーシング55内に導入するための原料供給口43と、表面を処理された粒子を55内から排出するための開閉自在な粉体排出口47及び排出弁48とを有する。

【0125】

分級ロータ41は、円筒状のロータであり、ケーシング55内の一端面側に設けられている。微粉回収用排出口42は、分級ロータ41の内側の粒子を排出するように、ケーシング55の一端部に設けられている。原料供給口43は、ケーシング55の周面の中央部に設けられている。冷風導入口45は、ケーシング55の周面の他端面側に設けられている。粉体排出口47は、ケーシング55の周面で原料供給口43に対向する位置に設けられている。排出弁48は、粉体排出口47を自在に開閉する弁である。

【0126】

冷風導入口45と、原料供給口43及び粉体排出口47との間には、分散ロータ46及びライナ44が設けられている。ライナ44は、ケーシング55の内周面に沿って周設されている。分散ロータ46は、図2に示すように、円盤と、この円盤の周縁に、円盤の法線に沿って配置される複数の角型ディスク50とを有する。分散ロータ46は、ケーシング55の他端面側に設けられており、かつライナ44と角型ディスク50との間に所定の間隔が形成される位置に設けられている。ケーシング55の中央部にはガイドリング49が設けられている。ガイドリング49は、円筒体であり、分級ロータ41の外周面の一部に被さる位置から、かつ分級ロータ41の近傍まで延出するように設けられている。ガイドリング49は、ケーシング55内に、ガイドリング49の外周面とケーシング55の内周面とに挟まれた空間である第一の空間51と、ガイドリング49の内側の空間である第二の空間52とを形成する。

【0127】

なお、分散ロータ46は、角型ディスク50の代わりに円柱状のピンを有していても良い。ライナ44は、本実施の形態では角型ディスク50に対向する表面に多数の溝が設けられているものとするが、表面に溝を有さないものであっても良い。また、分級ロータ41の設置方向は、図1に示したように縦型でも構わないし、横型でも構わない。また、分級ロータ41の個数は、図1に示したように単体でも構わないし、複数でも構わない。

【0128】

以上のように構成してなる表面改質装置では、排出弁48を閉とした状態で原料供給口43から微粉碎品を投入すると、投入された微粉碎品は、まずブロー（図示しない）により吸引され、分級ロータ41で分級される。その際、分級された所定粒径以下の微粉は、分級ロータ41の周面を通過して分級ロータ41の内側に導かれ、装置外へ連続的に排出除去される。所定粒径以上の粗粉は、遠心力によりガイドリング49の内周（第二の空間52）に沿いながら分散ロータ46により発生する循環流にのり、角型ディスク50とライナ44との隙間（以下、「表面改質ゾーン」とも言う）へ導かれる。表面改質ゾーン

に導かれた粉体は、分散ロータ 4 6 とライナ 4 4 間で機械式衝撃力を受け、表面改質処理される。

【0129】

表面改質された表面改質粒子は、機内を通過する冷風によって、ガイドリング 4 9 の外周（第一の空間 5 1）に沿いながら分級ロータ 4 1 に運ばれ、分級ロータ 4 1 により、さらに微粉は機外へ排出され、粗粉は、循環流にのり、再度第二の空間 5 2 に戻され、繰り返し表面改質作用を受ける。このように、図 1 の表面改質装置では、分級ロータ 4 1 による粒子の分級と、分散ロータ 4 6 による粒子の表面の処理とが繰り返される。一定時間経過後、排出弁 4 8 を開とし、排出口 4 7 より表面改質粒子を回収する。

【0130】

本発明者の検討によると、微粉碎品の投入から排出弁開放までの時間（サイクルタイム）と分散ロータの回転数が、黒色トナーの平均円形度と黒色トナーの表面におけるワックスの存在量とをコントロールする上で重要なことを見いだされた。平均円形度を上げるには、サイクルタイムを長くするか、分散ロータの周速を上げるのが効果的である。また表面離型剤量を低く抑えようとするなら、逆にサイクルタイムを短くするか、周速を下げるのが有効である。その中でも特に分散ロータの周速がある一定以上にならないと効率的に粉碎物の球形化できないため、サイクルタイムを長くして球形化しなければならず、トナーの表面におけるワックスの存在量を必要以上に多くしてしまうものであった。このように、黒色トナーの平均円形度とワックスの存在量とを適切に調整する観点から、前記周速は $1.2 \times 10^5 \text{ mm/sec}$ 以上が好ましく、前記サイクルタイムは 5 乃至 60 秒であることが好ましい。

【0131】

本発明に用いる黒色顔料は、疎水化処理して用いることもできる。トナー結着樹脂中への磁性酸化鉄粒子の分散性を向上することができる。また、トナー粒子表面に磁性酸化鉄が多く露出している場合にも、磁性酸化鉄の表面が均一に疎水化処理されていればどのような環境下においてもトナーの帯電性能を損ないにくくなる。

【0132】

上記疎水化処理に用いることができる処理剤としては、例えば、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、下記一般式（A）



[式中、R はアルコキシ基を示し、m は 1 ~ 3 の整数を示し、Y はアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、n は 1 ~ 3 の整数を示す。] で表されるものである。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。

【0133】

特に、下記式（B）



[式中、p は 2 ~ 20 の整数を示し、q は 1 ~ 3 の整数を示す]

で表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水系媒体中で黒色顔料を疎水化処理するのが良い。

【0134】

上記式において、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な場合があり、また p が 20 より大きいと、疎水性は十分になるが、黒色顔料粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ黒色顔料を十分に分散させることが困難となる場合がある。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

10

20

30

40

50

疎水化が十分に行われにくくなる場合がある。

【0135】

よって、式中の p が 2 ~ 20 の整数（より好ましくは、3 ~ 15 の整数）を示し、q が 1 ~ 3 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。その処理量は前記黒色顔料 100 質量部に対して、0.05 ~ 20 質量部が好ましく、さらには 0.1 ~ 10 質量部とするのが好ましい。

【0136】

本発明の黒色トナーが有する黒色顔料の含有量は、目的に応じトナー全量に対して、0.01 乃至 70 質量% 含有することができる。特に好ましい範囲としては 8 ~ 60 質量% が好ましく、さらには 15 乃至 40 質量% が好ましい。黒色顔料の配合量が 8 質量% 未満の場合、トナーの隠蔽力が不十分な場合があり、また、帯電性のばらつきが増えやすくなる場合がある。60 質量% を超える場合には、トナーの比重が増大するため、現像性、定着性が低下する場合がある。

【0137】

本発明の黒色トナーは、前記黒色顔料とケン化価が 20 ~ 200 の極性化合物とを含有してもよい。トナー粒子表面への黒色顔料の露出を抑制しつつ、トナー粒子表面近傍に該黒色顔料を局在化できるため、帯電特性がさらに良好となる。

【0138】

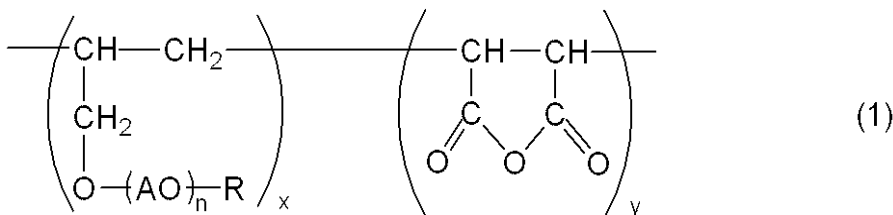
本発明におけるケン化価 20 ~ 200 の極性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、アビエチン酸等のカルボン酸誘導体基や、スルホン酸、硫酸基等の硫黄系酸基を有する樹脂又はその変性物であれば全て使用可能であり、このような樹脂を構成する具体的なモノマー成分としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - プロピル、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；無水マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル等のマレイン酸類；スルホン酸等の硫黄系酸基；アビエチン酸等が例示される。

【0139】

なお、これらの化合物の中ではマレイン酸成分を有する樹脂が特に微量で本発明の効果を発揮できるという点で好ましく、帯電性を損なわず、結着樹脂との相溶性にも優れるため好ましい。特に、下記一般式 (1) 及び / 又は (2) に示される無水マレイン酸共重合体又はその開環化合物が特に好ましく、前述の効果が一層発揮される。

【0140】

【化 2】



【0141】

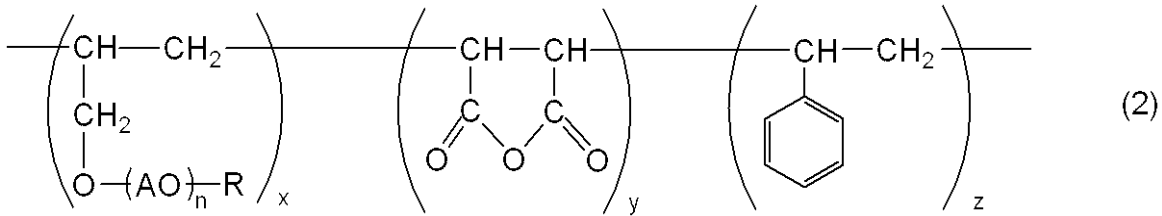
10

20

30

40

【化 3】



(各式中、Aはアルキル基又はアルキレン基を示し、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。nは1～20の整数を示し、x、y及びzはそれぞれ各成分の共重合比を示す。)

【0142】

トナー中への上記極性化合物の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して0.001～6質量部であることが好ましい。極性化合物の含有量が0.001質量部未満であると前述の効果が十分に発現されない場合があり、6質量部を超えると電荷のリークに伴う帯電特性が低下する場合があり、カブリや耐久画像濃度の低下が生じる場合がある。

【0143】

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0.5～30時間である重合開始剤を、重合性単量体の0.5～20質量%の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体を得られ、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又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、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シド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過氧化物系重合開始剤が挙げられる。

【0144】

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0.001～15質量%である。

【0145】

上記重合法のうち、懸濁重合法によるトナーの製造では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に、黒色顔料、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤等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よって均一に溶解又は分散させる。こうして得られた単量体系を、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粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子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、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。

【0146】

また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単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。

【0147】

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。

【0148】

本発明において、湿式製法により黒色トナーを製造する場合、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。中でも無機分散剤は、その立体障害性によ

10

20

30

40

50

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、洗浄も容易なため、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛の如き燐酸多価金属塩；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。

【0149】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2~20質量部を単独で又は2種類以上組み合わせる使用することが好ましい。平均粒径が5 μ m以下である様な、より微粒化されたトナーを目的とする場合には、0.001~0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。

10

【0150】

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。

【0151】

これらの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、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐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、水不溶性の燐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。

20

【0152】

次に、本発明の黒色トナーに関する各物性の測定に好適な方法を以下に示す。

【0153】

(黒色トナーに含有される黒色顔料の含有量、分析用試料の作製)

本発明のトナーに含有される黒色顔料の含有量の測定、組成の測定、該黒色顔料の分光分析の測定は、添加量からの算出や原材料の分析により求めてもよいし、トナーから抽出して測定することもできる。トナーから抽出する場合、トナー100質量部をテトラヒドロフラン5000質量部に溶解分散し、磁気力5000ガウスの永久磁石の如き着磁体を用い、該黒色顔料をトナーから回収する。再び、テトラヒドロフランに分散、回収し、これを乾燥して、黒色顔料の含有量の算出、黒色顔料の組成分析、及び、分光分析に用いることができる。

30

【0154】

(黒色顔料の個数平均粒子径(D1p)、D4p/D1pの測定)

本発明の黒色トナーに含有される黒色顔料の個数平均粒子径(D1p)、D1pと重量平均粒子径(D4p)との比(D4p/D1p)の測定方法としては、上記の方法で回収した黒色顔料を、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ十分に分散させた後、温度40 $^{\circ}$ Cの雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、あるいは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロトームにより薄片状に成形したサンプルとして観察する方法が好ましい。

40

【0155】

該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下のとおりである。透過型電子顕微鏡(TEM)により上記薄片を観察した断面観察写真より、黒色顔料の粒子径を測定し、各値を算出する。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万~2万倍の倍率が好適である。例えば、透過型電子顕微鏡(日立製H-600型)を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察、測定することができる。

【0156】

(GPCによるトナー、結着樹脂、ワックス分散媒体の樹脂成分における分子量の測定)

50

トナーの結着樹脂及びワックス分散媒体の樹脂部分におけるGPCによる分子量分布は、下記の通り、測定対象の試料をTHF（テトラヒドロフラン）溶媒に溶解させて得られたTHF可溶成分を用いて、GPCにより測定することによって求められる。

【0157】

すなわち、試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ0.45～0.5μm、例えば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。上記の方法で調製された試料のGPCの測定は、40のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を約50～200μl注入して測定する。

10

【0158】

カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせや、Waters社製のμ-styrage1 500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせを挙げることができる。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

20

【0159】

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数（リテンションタイム）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、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co.製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0160】

（GPCによるワックス分子量の測定）

30

装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm、2連（東ソー社製）

温度：135

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1質量%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15質量%のワックスを0.4ml注入

以上の条件で測定し、ワックスの分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式に基づいてポリエチレン換算することでワックスの分子量を算出する。

40

【0161】

（トナーのガラス転移点（Tg）及び最大吸熱ピークの極大温度の測定）

トナーのガラス転移点（Tg）及び最大吸熱ピークは、示差走査熱量計（DSC測定装置）を用いて測定することができる。具体的には、例えば、DSC2920（TAインストルメンツジャパン社製）を用いることができる。測定方法は、ASTM D3418-82に準ずる。

【0162】

測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。それをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30～200の間で、10/minの速度で以下の昇温及び降温を行い、測定を行う。

50

【0163】

温度曲線：昇温 I (30 ~ 200、昇温速度 10 / min)

降温 I (200 ~ 30、降温速度 10 / min)

昇温 II (30 ~ 200、昇温速度 10 / min)

トナー及びワックスの最大吸熱ピークは、昇温 II の過程で、樹脂 Tg の吸熱ピーク以上の領域のベースラインからの高さが一番高いものを、若しくは樹脂 Tg の吸熱ピークが別の吸熱ピークと重なり判別し難い場合、その重なるピークが一番高いものを最大吸熱ピークとする。

【0164】

(トナー平均円形度の測定)

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(シスメックス社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出することができる。

【0165】

【数1】

円相当径 = (粒子投影面積 / π)^{1/2} × 2

円形度 = $\frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$

【0166】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。測定は、512 × 512 の画像処理像度 (0.3 μm × 0.3 μm の画素) で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

【0167】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1.000 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0168】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 C は、粒度分布の分割点 i での円形度 (中心値) を c_i、測定粒子数を m とすると、次式から算出される。

【0169】

【数2】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

【0170】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度 0.4 ~ 1.0 を 0.01 ごとに等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う。

【0171】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 10 ml を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を 0.02 g 加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora 150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 40 以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置 FPIA-2100 の機内温度が 26 ~ 27 になるよう装置の設置環境を 23 ± 0.5 にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは 2 時間おきに 2 μm ラテックス粒子を

10

20

30

40

50

用いて自動焦点調整を行う。

【0172】

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/ μl となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2 μm 未満のデータをカットして、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0173】

さらに本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度を向上(256 \times 256 512 \times 512)によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA2100の方が有用である。

10

【0174】

(黒色顔料の分光分析による r_{450} 、 r_{750} の測定)

黒色顔料の L^* 及び分光感度は、分光式色差計「SE-2000」(日本電色工業社製)を用い、JIS Z-8722に準拠して、光源の条件をC光源2度視野として測定することができる。測定は付属の取り扱い説明書に沿って行うが、標準板の標準合わせには、オプションの粉体測定用セル内に2mm厚で直径30mmのガラスを介した状態で行うのが良い。より詳しくは、前記分光式色差計の粉体試料用試料台(アタッチメント)上に、試料粉体を充填したセルを設置した状態で測定を行う。尚、セルを粉体試料用試料台に設置する以前に、セル内の内容積に対して80%以上粉体試料を充填し、振動台上で1回/秒の振動を120秒間加えた上で測定する。後述の本発明の実施例1及び比較例2の測定結果を図3に示す。波長450nm及び750nm時における反射率は、図3の如く結果をグラフ化することにより、簡単に求めることができる。

20

【0175】

(定着画像の L^* 、 a^* 、 b^* の測定)

画像の a^* 、 b^* 、 L^* は、SpectroScan Transmission(Gretag Macbeth社製)を用いて測定することができる。以下に具体的な測定条件の一例を示す。

30

【0176】

<測定条件>

観測光源 : D50
 観測視野 : 2°
 濃度 : DIN NB
 白色基準 : Pap
 フィルター : No

【0177】

(トナーの粘弾性特性(貯蔵弾性率 G'_{120} 及び G'_{180})の測定)

40

トナーを直径25mm、厚さ約2.5mmの円板状の試料に加圧成型する。次に加圧成型された試料を平行プレートにセットし、50～200の温度範囲内で徐々に昇温させ、温度分散測定を行う。昇温速度は2/minとし、角周波数()は6.28rad/secに固定し、歪率は自動とする。横軸に温度、縦軸に貯蔵弾性率(G')を取り、各温度(120及び180)における値を読み取る。具体的には、例えば、AES(レオメトリックス社製)を用いることができる。

【0178】

(トナー変形量(R_{200})、(R_{500})の測定)

トナーは、5～5.5gのトナーを錠剤成型器により8.0 \times 10⁶Paの圧力で2分間加圧し、直径25mm、高さ10～11mmの円柱状試料に成型する。測定装置は、P

50

T F EコートしたS U S製の直径25 mm平行プレートを装着したA R E S (粘弾性測定装置、T A I N S T R U M E N T S社製)を使用して測定することができる。

【0179】

変形量の測定方法は、P T F Eコートした直径25 mmの平行プレートを使用する。トナーの成型試料を平行プレート上に設置し、治具温度を120 に制御して、試料の温度が120 に達したことを確認後、試料の高さ(g a p)を10.000 mmに調整する。M u l t i p l e E x t e n s i o n M o d e T e s tのR a t e M o d e T e s tを選択し、R a t e = - 0.5 mm/sでトナー成型試料を圧縮し、試料の高さ(g a p)とN o r m a l F o r c eの関係を測定する。

【0180】

N o r m a l F o r c eが荷重200 g(圧力 4.0×10^3 Pa)での試料の高さ(g a p)を G_{200} (mm)とすると、下記式からトナー変形量(R_{200})が算出できる。

【0181】

【数3】

$$R_{200} = \frac{10.000 - G_{200}}{10.000} \times 100$$

【0182】

同様にして、N o r m a l F o r c eが荷重500 g(圧力 1.0×10^4 Pa)での試料の高さ G_{500} を用いることにより、トナー変形量(R_{500})を測定することができる。

【0183】

(トナーの重量平均粒子径(D4t)、粒子径分布(D4t/D1t))

測定装置としては、コールターカウンターのマルチサイザーII(コールター社製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1% NaCl水溶液を調製する。例えば、I S T O N R - I I(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100~150 ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5 ml加え、更に測定試料を2~20 mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μmアパーチャーを用いて、粒径2.00乃至40.30 μmのトナーの体積及び個数各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナーの体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒子径(D4t)及び個数平均粒子径(D1t)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求める。

【0184】

チャンネルとしては、2.00~2.52 μm; 2.52~3.17 μm; 3.17~4.00 μm; 4.00~5.04 μm; 5.04~6.35 μm; 6.35~8.00 μm; 8.00~10.08 μm; 10.08~12.70 μm; 12.70~16.00 μm; 16.00~20.20 μm; 20.20~25.40 μm; 25.40~32.00 μm; 32.00~40.30 μmの13チャンネルを用いる。

【0185】

(T H F不溶分の含有量の測定方法)

トナーのT H F不溶分とは、T H F溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の質量割合を示す。トナーのT H F不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0186】

トナー約1 gを秤量し(W_1 g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No. 86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、T H F溶媒としてT H F 100~200 mlを用いて6時間抽出しT H F溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100 で数時間真空乾燥しT H F可溶樹脂成分量を秤量する(W_2 g)。結着樹脂のT H F不溶分は下記式から算出される。

10

20

30

40

50

【0187】

【数4】

$$\text{結着樹脂のTHF不溶分 (質量\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

【0188】

(THF可溶分の酸価の測定方法)

THF可溶分の酸価の測定は、トナー約5gを秤量し、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、THF溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出しTHF溶媒によって抽出された可溶成分を乾燥して測定試料とする。

10

【0189】

酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。具体的には次のような方法によって試験を行う。

【0190】

(1) 試薬

(a) 溶剤

エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1又は2+1)又はベンゼン-エチルアルコール混液(1+1又は2+1)で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬としてN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

【0191】

(b) フェノールフタレイン溶液

フェノールフタレイン1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

20

【0192】

(c) N/10水酸化カリウム-エチルアルコール溶液

水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2~3日放置後ろ過する。標定はJIS-K8006(試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)に準じて行う。

【0193】

(2) 操作 試料1~2gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これをN/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを中和の終点とする。

30

【0194】

(3) 計算式 次の式によって酸価を算出する。

【0195】

【数5】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

【0196】

ここで、A: 酸価

B: N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量(ml)

f: N/10水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S: 試料(g)

40

【0197】

(樹脂のケン化価の測定方法)

ケン化価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数をケン化価といい、次によって試験を行う。

【0198】

(1) 試薬

50

(a) 溶剤

エチルエーテル - エチルアルコール混液 (1 + 1 又は 2 + 1) 又はベンゼン - エチルアルコール混液 (1 + 1 又は 2 + 1) で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として N / 10 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

【 0 1 9 9 】

(b) フェノールフタレイン溶液

フェノールフタレイン 1 g をエチルアルコール (9 5 v / v %) 1 0 0 m l に溶かす。

【 0 2 0 0 】

(c) N / 10 水酸化カリウム - エチルアルコール溶液

水酸化カリウム 7 . 0 g をできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール (9 5 v / v %) を加えて 1 リットルとし、2 ~ 3 日放置後ろ過する。標定は J I S K 8 0 0 6 (試薬の含量試験中滴定に関する基本事項) に準じて行う。

【 0 2 0 1 】

(2) 操作

試料 1 ~ 2 0 g を正しくはかりとり、これに溶剤 1 0 0 m l および指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これに過剰量の N / 10 水酸化カリウム - エチルアルコール溶液 1 0 0 - 2 0 0 m l 添加し、1 時間加熱還流してケン価させその後冷却する。得られた溶液を N / 10 塩酸水溶液で逆滴定し、指示薬の微紅色が 3 0 秒間続いて消失したときを中和の終点とする。なお、本試験と並行して空試験を行う。

【 0 2 0 2 】

(3) 計算式

次の式によってケン化価を算出する。

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

ここで、A : ケン化価

B : 空試験の N / 10 塩酸水溶液の添加量 (m l)

C : 本試験の N / 10 塩酸水溶液の添加量 (m l)

f : N / 10 塩酸水溶液のファクター

S : 試料 (g)

【 0 2 0 3 】

(黒色トナー、黒色顔料の磁気特性の測定)

測定用サンプルは、円筒状のプラスチック容器に密になるようにパッキングした状態で作製する。外部磁場 5 0 0 0 エルステッド (3 9 8 k A / m) における黒色トナーの磁化値 (M t)、黒色顔料の磁化値 (M p) を測定する。次いで、それぞれ 5 0 0 0 エルステッドから 0 エルステッドに戻し、黒色トナー及び黒色顔料の残留磁化値を測定する。

【 0 2 0 4 】

具体的には、例えば、理研電子 (株) 製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 B H V - 3 0 を用いて測定することができる。黒色トナー及び黒色顔料の真密度は、例えば、乾式自動密度計アキュピック 1 3 3 0 (島津製作所 (株) 社製) により測定することができる。

【 実施例 】

【 0 2 0 5 】

以下、本発明を製造例および実施例を挙げてより具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。

【 0 2 0 6 】

(黒色顔料の製造例 1)

八面体マグネタイト 1 0 0 質量部

(重量平均粒子径 (D 4 p) 0 . 0 7 μ m 、 B E T 比表面積 1 8 . 2 m² / g 、

飽和磁化 8 3 A m² / k g)

水

1 0 0 0 質量部

からなる混合物に、

- 硫酸チタニル 80 質量部
水 500 質量部
からなる混合物を添加した。その後、混合物の pH を 8.0 とし、洗浄、乾燥して粉体 1 を得た。
- 【0207】
上記粉体 1 100 質量部
硫酸ナトリウム 2 質量部
上記混合物を窒素雰囲気下 800 で 60 分間加熱焼成して焼成顔料 1 を得た。
- 【0208】
上記焼成顔料 1 100 質量部 10
キシレン-メタノール混合溶媒 (1/1 質量部) 1000 質量部
上記混合物をジルコニアビーズと共にアトライターで 5 時間分散した。得られた分散液を静置し、5 分後にデカンテーションして沈殿物を除去した。さらに 1 時間後に上澄み液を除去し、沈殿物を回収、洗浄、乾燥して黒色顔料 1 を得た。得られた黒色顔料の物性値を表 2 に示す。
- 【0209】
(黒色顔料の製造例 2~4)
マグネタイトの種類、硫酸チタニルの添加量を表 1 に示す条件とした以外は、黒色顔料の製造例 1 と同様にして黒色顔料 2~4 を得た。得られた黒色顔料の物性値を表 2 に示す。
20
- 【0210】
(黒色顔料の製造例 5)
黒色顔料の製造例 1 において得られた焼成顔料 1 を黒色顔料 5 とした。黒色顔料 5 の物性値を表 2 に示す。
- 【0211】
(黒色顔料の製造例 6)
球状マグネタイト 100 質量部
(個数平均粒子径 0.241 μm 、BET 比表面積 7.8 m^2/g 、飽和磁化 86 $\text{A m}^2/\text{kg}$)
水 1000 質量部 30
からなる混合物に、
硫酸チタニル 24 質量部
水 500 質量部
からなる混合物を添加した。その後、混合物の pH を 8.0 とし、洗浄、乾燥して粉体 6 を得た。
- 上記粉体 6 100 質量部
キシレン-メタノール混合溶媒 (1/1 質量部) 1000 質量部
上記混合物をジルコニアビーズと共にアトライターで 5 時間分散した。得られた分散液を静置し、5 分後にデカンテーションして沈殿物を除去した。さらに 1 時間後に上澄み液を除去し、沈殿物を回収、洗浄、乾燥して黒色顔料 6 を得た。得られた黒色顔料の物性値を表 2 に示す。 40
- 【0212】
(黒色顔料の製造例 7)
八面体マグネタイト 100 質量部
(個数平均粒子径 0.068 μm 、BET 比表面積 17.9 m^2/g 、飽和磁化 83 $\text{A m}^2/\text{kg}$)
キシレン-メタノール混合溶媒 (1/1 質量部) 1000 質量部
上記混合物をジルコニアビーズと共にアトライターで 5 時間分散した。得られた分散液を静置し、5 分後にデカンテーションして沈殿物を除去した。さらに 1 時間後に上澄み液を除去し、沈殿物を回収、洗浄、乾燥して黒色顔料 7 を得た。得られた黒色顔料の物性値 50

を表 2 に示す。

【0213】

(樹脂の製造例 1)

ビニル系共重合体ユニットの材料として、スチレン 2.0 mol、2-エチルヘキシルアクリレート 0.24 mol、フマル酸 0.16 mol、 α -メチルスチレンの 2 量体 0.04 mol、ジクミルパーオキサイド 0.05 mol を滴下ロートに入れた。また、ポリエステルユニットの材料としてポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 7.0 mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 3.0 mol、テレフタル酸 3.0 mol、無水トリメリット酸 2.0 mol、フマル酸 5.0 mol 及び酸化ジブチル錫 0.2 g を反応容器に入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を反応容器に取り付け、反応容器内を窒素ガスで置換した。攪拌しながら徐々に昇温し、145 の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を 5 時間かけて滴下した。次いで 200 に昇温を行い、4 時間反応せしめてハイブリッド樹脂 1 を得た。得られた樹脂 1 の物性を表 3 に示す。

10

【0214】

(樹脂の製造例 2)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 3.5 mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 1.5 mol、テレフタル酸 1.5 mol、無水トリメリット酸 1.0 mol、フマル酸 2.5 mol 及び酸化ジブチル錫 0.1 g を反応容器に入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を反応容器に取り付けた。窒素雰囲気下で、210 で 6 時間反応させ、ポリエステル樹脂 2 を得た。得られた樹脂 2 の物性を表 3 に示す。

20

【0215】

(樹脂の製造例 3)

・スチレン	70 質量部	
・アクリル酸 - n - ブチル	24 質量部	
・マレイン酸モノブチル	6 質量部	
・2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン	1 質量部	30

30

【0216】

反応容器内でキシレン 200 質量部を攪拌しながら、反応容器内を十分に窒素で置換し、120 に昇温させた後、上記各成分を 5 時間かけて反応容器内に滴下した。更にキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去してビニル系樹脂 3 を得た。得られた樹脂 3 の物性を表 3 に示す。

【0217】

(ワックス分散剤マスターバッチの製造)

ワックス分散剤及びワックス分散剤マスターバッチの製造手順を以下に示す。

【0218】

温度計及び攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン 600 質量部、最大吸熱ピーク温度が 105 のポリエチレン 120 質量部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン 1950 質量部、アクリロニトリル 170 質量部、マレイン酸モノブチル 245 質量部、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 80 質量部及びキシレン 500 質量部の混合溶液を、175 で 4 時間かけて滴下し、さらにこの温度で 30 分間保持して重合を行った。次いで脱溶剤を行い、グラフト反応物であるワックス分散媒体 1 を得た。

40

【0219】

前記ワックス分散媒体 1 中に、以下の配合比で精製ノルマルパラフィンワックスであるワックス A を分散させて、ワックス A とワックス分散媒体 1 によるワックス A 分散体を得た。なお本実施例で使用するワックスの種類及び最大吸熱ピークの温度を表 3 に示す。

50

- ・ワックス分散媒体 1 50 質量部
- ・ワックス A 50 質量部
- (Mp : 500 , Mw : 500 , Mn : 380 , 最大吸熱ピーク温度 : 75)

【0220】

上記ワックス A 分散体を、以下の配合比にて樹脂 2 と二軸式押出し機によって熔融混練し、ワックスマスターバッチ 1 を得た。

- ・ワックス A 分散体 50 質量%
- ・樹脂 2 50 質量%

【0221】

< 実施例 1 >

- ・樹脂 1 100 質量部
- ・黒色顔料 1 30 質量部
- ・ワックス A マスターバッチ 1 20 質量部 (ワックス A 5 質量部)
- ・ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 2 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合し、二軸式押出し機を用いて任意のバレル温度にて熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉碎物を分級と機械式衝撃力を用いる表面改質処理装置で処理し、円相当径 3 mm 以上の粒子における平均円形度が 0.932 のトナー粒子 1 を得た。

【0222】

トナー粒子 1 に、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した一次粒子径 50 nm の酸化チタン微粒子を 1.5 質量% 外添混合し、トナー 1 を得た。トナー 1 の物性を表 4 に示す。

【0223】

得られたトナー 1 を、市販のカラーレーザービームプリンター「LBP - 2040」(キヤノン製)のブラックトナー用プロセスカートリッジに充填し、常温常湿環境下(23、65%)においてプリントし、以下の評価基準で評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

【0224】

(画像色域)

普通紙(カラーレーザーコピー用紙 TKCLA4 ; キヤノン製)上に、トナー量が 0.8 mg/cm^2 となるように形成したベタ画像、 0.3 mg/cm^2 となるように形成したハーフトーン画像を形成し、SpectroScan Transmission (Gretag Macbeth 社製)を用い、得られた画像の L^* と c^* (彩度)を測定し、トナーのカバリングパワーと画像の色を評価した。その評価基準は以下の通りである。

【0225】

[ベタ画像におけるトナーのカバリングパワー]

- A : L^* が 15 未満 非常に良好なカバリングパワー。
- B : L^* が 15 以上、20 未満 良好なカバリングパワー。
- C : L^* が 20 以上、25 未満 実用上問題のないカバリングパワー。
- D : L^* が 25 以上 カバリングパワーが劣る。

【0226】

[ベタ画像及びハーフトーン画像の色]

- A : c^* が 3 未満 非常に良好な黒色。
- B : c^* が 3 以上、5 未満 良好な黒色。
- C : c^* が 5 以上、7 未満 許容レベルの黒色。
- D : c^* が 7 以上 黒くないと感じる黒色。

【0227】

(細線再現性)

普通紙(カラーレーザーコピー用紙 TKCLA4 ; キヤノン製)上に、1 pt の細線画

10

20

30

40

50

像を形成し、プリント初期と500枚プリント後の細線の再現性を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- A：非常に良好な再現性である。
- B：軽微な細線の幅の変動がみられる。
- C：細線の細りや飛びちりが目立つ。
- D：所々で細線の断裂がみられ、再現性に劣る。

【0228】

(転写性)

上記ベタ画像について、転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープでテーピングして剥ぎ取り、該テープを普通紙(カラーレーザーコピー用紙TKCLA4;キヤノン製)に貼り付け、該テープの画像濃度を「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて測定することで、プリント初期と500枚プリント後のトナーの転写性を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- A：テープの画像濃度が0.01未満 非常に良好な転写性である。
- B：テープの画像濃度が0.01以上0.03未満 良好な転写性である。
- C：テープの画像濃度が0.03以上0.10未満 実用上問題のない転写性である。
- D：テープの画像濃度が0.10以上 転写性が劣る。

【0229】

<実施例2~7>

表4に示す処方とした以外は実施例1と同様にしてトナー2~7を製造し、実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0230】

<比較例1>

表4に示す処方とした以外は実施例1と同様にしてトナー8を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0231】

トナー8に含有される黒色顔料はD4p/D1pが1.98であり、 r_{450} は2.8であるが、 r_{750} は8.1を示し、赤味を有する顔料であった。このため、トナー8はカバリングパワーは良好であるが、赤味を有する画像となっており、その傾向は、ハーフトーン画像で特に顕著であった。また、プリント5枚目は良好な転写性、細線再現性を有するが、連続プリント後は転写性、細線再現性が低下していた。結果を表5に示す。

【0232】

<比較例2>

表4に示す処方とした以外は実施例1と同様にしてトナー9を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0233】

トナー9に含有される黒色顔料はNa-Fe-Ti化合物を含有しないため、 r_{450} は4.3、 r_{750} は9.2を示し、着色力が小さく、また、赤味を有する顔料であった。このため、トナー9はカバリングパワーが不十分であった。赤味を有する画像となっており、その傾向は、ハーフトーン画像で特に顕著であった。

【0234】

<比較例3>

表4に示す処方とした以外は実施例1と同様にしてトナー10を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0235】

トナー10に含有される黒色顔料はNa-Fe-Ti化合物、及び、 $FeTiO_3-Fe_2O_3$ 固溶体を含有しない。カバリングパワーは比較的良好であるが、若干赤味を有する顔料であった。このため、赤味を有する画像となっており、その傾向は、ハーフトーン画像で顕著であった。実施例と比較して黒色顔料の導電性がやや高いため、細線再現性が劣っていた。この傾向は連続プリント後に特に顕著であった。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 6 】

【 表 1 】

黒色顔料の製造例	形状	個数平均粒子径D1p(μm)	BET比表面積(m ² /g)	5000エルステッド [*] における磁化値(Am ² /kg)	硫酸チタン添加量(質量部)
黒色顔料の製造例1	八面体	0.068	17.9	83	80
黒色顔料の製造例2	球状	0.034	27.1	82	60
黒色顔料の製造例3	八面体	0.147	9.2	84	40
黒色顔料の製造例4	球状	0.126	13.4	82	40
黒色顔料の製造例5	八面体	0.068	17.9	83	80
黒色顔料の製造例6	球状	0.240	7.8	86	24
黒色顔料の製造例7	八面体	0.068	17.9	83	—

10

【 0 2 3 7 】

【表 2】

黒色顔料	個数平均 粒子径 D1p(μm)	D4p/ D1p	5000r/kgあたりに おける磁化値 (Am ² /kg)	残留磁化値 (Am ² /kg)	黒色顔料の組成			Feに対する Ti含有量 (原子%)	Feに対する Na含有量 (原子%)	Feに対する Ti含有量 (原子%)	Na-Fe-Ti化合物と FeTiO ₃ -Fe ₂ O ₃ 化合物の 比強度比	450nm 反射率 (r ₄₅₀)	750nm 反射率 (r ₇₅₀)	L*
					Na-Fe-Ti 化合物	FeTiO ₃ -Fe ₂ O ₃ 固溶体	その他							
黒色顔料1	0.076	1.27	1.4	0.17	NaFeTi ₃ O ₈ あり	FeTiO ₃	Fe ₂ TiO ₅	0.61	32.8	0.02	2.6	4.3	1.65	18
黒色顔料2	0.041	1.19	1.7	0.26	NaFeTi ₃ O ₈ あり	—	—	0.38	24.9	0.02	2.7	3.5	1.30	16
黒色顔料3	0.152	1.35	3.8	0.19	NaFeTi ₃ O ₈ あり	FeTiO ₃	Fe ₂ TiO ₅	0.85	15.6	0.03	2.9	5.2	1.79	21
黒色顔料4	0.184	1.38	5.2	0.34	NaFeTi ₃ O ₈ あり	Fe ₃ O ₄ -γ- Fe ₂ O ₃	—	1.06	14.3	0.11	3	6.4	2.13	24
黒色顔料5	0.069	1.98	1.5	0.18	NaFeTi ₃ O ₈ あり	FeTiO ₃	Fe ₂ TiO ₅	0.60	19.9	0.02	2.8	8.1	2.89	22
黒色顔料6	0.263	1.39	7.1	2.14	—	あり	Fe ₂ TiO ₅	0	21.2	—	4.3	9.8	2.28	31
黒色顔料7	0.068	1.42	83	9.42	—	—	Fe ₃ O ₄ -γ- Fe ₂ O ₃	0	0	—	2.7	8.6	3.19	26

【表 3】

樹脂	組成	酸価	Tg(°C)	Mn	Mw
樹脂1	ハイブリット [®]	18	56	14300	127000
樹脂2	ポリエステル	9	58	9300	54100
樹脂3	スチレンアクリル	24	54	18200	169000

【 0 2 3 9 】

【表 4】

実施例	トナー	着色剤	添加量 (質量部)	樹脂	D4t (μm)	D4t/D1t	平均円形度	THF不溶分の 含有量 (質量%)	酸価	G'_{120} (Pa)	G'_{180} (Pa)	R_{500} (%)	R_{900} (%)	最大吸熱 ピーク(°C)
実施例1	トナー1	黒色顔料1	30	樹脂1	5.3	1.14	0.958	12.2	18	20700	89	58.9	77.4	75
実施例2	トナー2	黒色顔料2	30	樹脂1	5.2	1.16	0.955	12.1	18	19600	81	60.1	78.8	75
実施例3	トナー3	黒色顔料3	30	樹脂1	5.4	1.18	0.947	11.9	18	21400	94	57.4	76.3	75
実施例4	トナー4	黒色顔料4	30	樹脂1	5.3	1.19	0.946	11.8	18	23200	106	56.7	75.4	75
実施例5	トナー5	黒色顔料1	20	樹脂2	6.1	1.21	0.941	7.8	9	18300	52	61.3	79.8	75
実施例6	トナー6	黒色顔料2	20	樹脂2	6.2	1.22	0.943	7.9	9	17900	50	61.6	80.3	75
実施例7	トナー7	黒色顔料2	20	樹脂3	5.8	1.24	0.927	27.4	24	31200	243	53.1	72.1	75
比較例1	トナー8	黒色顔料5	20	樹脂3	5.7	1.23	0.926	27.1	24	30900	269	53.4	69.1	75
比較例2	トナー9	黒色顔料6	20	樹脂3	5.8	1.27	0.926	27.3	24	33500	302	49.7	67.4	75
比較例3	トナー10	黒色顔料7	20	樹脂3	5.9	1.31	0.914	27.2	24	31600	271	53.1	68.5	75

【 0 2 4 0 】

10

20

30

40

【表 5】

	トナ-	カパリングパワー	画像の色		転写性		細線再現性	
		ベタ	ベタ	ハフトン	初期	500枚後	初期	500枚後
実施例1	トナ-1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	トナ-2	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	トナ-3	B	B	B	A	A	A	B
実施例4	トナ-4	B	B	B	A	A	B	B
実施例5	トナ-5	A	A	B	A	B	B	C
実施例6	トナ-6	B	A	B	A	B	B	C
実施例7	トナ-7	B	A	B	B	A	B	B
比較例1	トナ-8	A	B	C	A	C	A	D
比較例2	トナ-9	D	C	D	B	B	B	C
比較例3	トナ-10	B	B	C	B	C	C	D

10

【図面の簡単な説明】

【0241】

【図1】本発明の表面改質工程において使用される一例の表面改質装置の概略的断面図である。 20

【図2】図1に示す分散ローターの上面図の一例を示す概略図である。

【図3】粉体状態における黒色顔料の分光感度分布のグラフである。

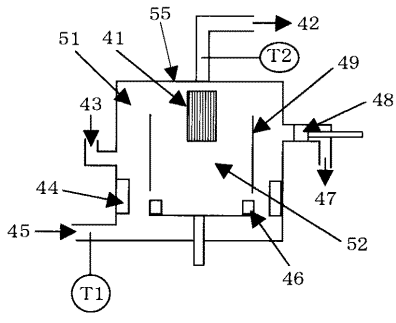
【符号の説明】

【0242】

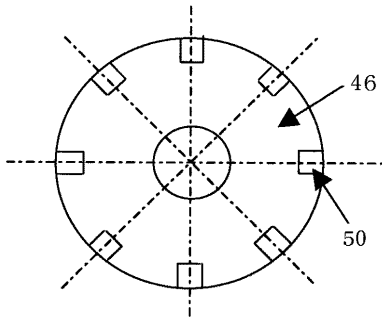
- 41 分級ローター
- 42 微粉回収
- 43 原料供給口
- 44 ライナー
- 45 冷風導入口
- 46 分散ローター
- 47 製品排出口
- 48 排出弁
- 49 ガイドリング
- 50 角型ディスク
- 51 第一の空間
- 52 第二の空間

30

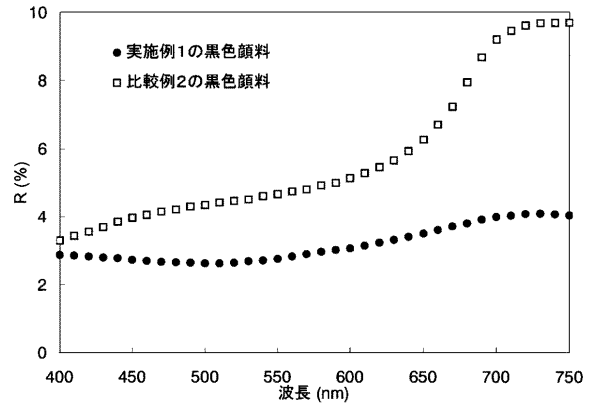
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 田村 繁人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 CB02 CB03 EA02 EA03 EA05 EA07 EA10