(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2005-91994
(P2005-91994A)
(43)公開日　平成17年4月7日(2005.4.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
G03G 9/08	G03G	9/08	374	2H005
G03G 9/087	G03G	9/08	381	

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2003-327505 (P2003-327505)
(22)出願日　平成15年9月19日 (2003.9.19)

(71)出願人　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(72)発明者　中村　光俊
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　上田　昇
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　小島　誠司
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】静電荷像現像用トナー及び静電荷像現像用トナーの製造方法

(57)【要約】
【課題】　帯電安定性に優れ、長期にわたって画像特性に優れた静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供すること。
【解決手段】　少なくともトナー粒子と、該トナー粒子に付着した比誘電率の比較的高い第１無機微粒子および比誘電率の比較的低い第２無機微粒子とを含む静電荷像現像用トナーであって、第１無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度が第２無機微粒子よりも大きい静電荷像現像用トナー。第１無機微粒子と第２無機微粒子とで、トナー粒子への付着方法が異なっており、第１無機微粒子を湿式法でトナー粒子に付着させるか、または自ら発熱しない部材により機械的エネルギーを与えることによってトナー粒子に付着させる静電荷像現像用トナーの製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくともトナー粒子と、該トナー粒子に付着した無機微粒子とを含む静電荷像現像用トナーにおいて、前記無機微粒子には比誘電率の比較的高い第１無機微粒子と比誘電率の比較的低い第２無機微粒子とが含まれ、前記第１無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度が、前記第２無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度よりも大きいことを特徴とする静電荷像現像用トナー。
【請求項２】
前記トナーに水中で超音波を５分間印加したときのトナー粒子への前記第２無機微粒子の残存率が５０％以上である請求項１記載のトナー。
【請求項３】
請求項１または２に記載の静電荷像現像用トナーを製造する方法であって、第１無機微粒子と第２無機微粒子とで、トナー粒子への付着方法が異なっており、第１無機微粒子を湿式法でトナー粒子に付着させるか、または自ら発熱しない部材により機械的エネルギーを与えることによってトナー粒子に付着させるようにすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真法等の画像形成装置に用いられる静電荷像現像用トナー、及び静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真法等の画像形成装置に用いられる静電荷像現像用トナーにおいては、現像、転写、定着等の各工程で要求されるトナー特性を満足させるために無機微粒子がトナー粒子に対して外添されることが一般的である。また無機微粒子として複数種類のものを組み合わせて使用することも知られている。
【０００３】
例えば、高比誘電率の後処理微粒子と低比誘電率の後処理微粒子を用いる技術が報告されている（特許文献１）。
また例えば、一方がＳｉ、他方がＴｉ原子を含む２種類の微粒子を用いる技術が報告されている（特許文献２）。
また例えば、小粒径外添剤および大粒径外添剤を用い、小粒径外添剤の付着強度を大粒径外添剤の付着強度よりも大きくしたトナーが報告されている（特許文献３）。
上記いずれの技術においても上記微粒子はヘンシェルミキサーで処理されてトナー粒子に付着される。
【特許文献１】特開平8-015903号公報
【特許文献２】特開2001-255745号公報
【特許文献３】特開2000-298372号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、上記いずれの技術においても、画像の長期形成時に複数種類の無機微粒子は電界バイアスや機械的ストレスによってトナー粒子から脱離し、該脱離によってトナーの表面特性が変化するため、画像上にカブリや濃度変動が発生する問題が生じていた。そこで無機微粒子のトナー粒子からの脱離を防止することが考えられるが、脱離を完全に防止することは不可能であるため、上記問題は避けられないのが現状であった。
【０００５】
本発明は上記事情に鑑みなされたもので、長期にわたって画像特性に優れた静電荷像現

像用トナーを提供することを目的とする。
本発明はまた帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。
本発明はまた上記トナーを製造するのに適した新規かつ有用な製造方法を提供することを他の目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくともトナー粒子と、該トナー粒子に付着した無機微粒子とを含み、前記無機微粒子には比誘電率の比較的高い第１無機微粒子と比誘電率の比較的低い第２無機微粒子とが含まれ、前記第１無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度が、前記第２無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度よりも大きくしている。
【０００７】
また、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、比誘電率の比較的高い第１無機微粒子と比誘電率の比較的低い第２無機微粒子とで、トナー粒子に対する付着方法を異ならせるようにしている。そして、製造方法に関する第１発明では、第１無機微粒子を湿式法でトナー粒子に付着させるようにしている。また、製造方法に関する第２発明では、第１無機微粒子を、自ら発熱しない部材により機械的エネルギーを与えることによってトナー粒子に付着させるようにしている。
【発明の効果】
【０００８】
本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電安定性および画像安定性に優れ、耐刷後においてもカブリのない良好な画像が得られる。
また、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、無機微粒子の種類に適した付着方法をとることで、無機微粒子の比誘電率に応じてトナー粒子に対する付着強度を簡便かつ正確に制御できるので、本発明の上記トナーを容易に得ることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
本発明の実施形態である静電荷像現像用トナーは、少なくともトナー粒子と、該トナー粒子に付着した複数種類の無機微粒子とを含んでなる。
【００１０】
本発明においてトナー粒子は、いわゆる粉砕法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化重合して得られた樹脂微粒子と着色剤粒子とを凝集・融着してトナー粒子を得る乳化重合凝集法、乳化分散法等々種々の製造方法によって作製することが出来る。
【００１１】
トナー粒子は少なくとも結着樹脂と着色剤とを含んでなり、必要に応じて磁性粉、オフセット防止剤、帯電制御剤が含有される。
【００１２】
結着樹脂としては、粉砕法や乳化分散法であれば、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン－（メタ）アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリエーテル、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスルフォン、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂などのような公知の各種の樹脂を１種または２種以上用いることが可能である。懸濁重合法、乳化重合法、乳化重合凝集法であれば、スチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチルヘキシル等のアクリル系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸モノマー等を用い重合させたものを用いることができる。
【００１３】
着色剤としては、以下に示されるような有機ないしは無機の各種、各色の顔料が使用可能である。また、これらの着色剤はトナー中での分散性を上げる目的で結着樹脂または他

の樹脂とマスターバッチを形成した上で添加するようにしてもよい。

【００１４】

具体的には、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローＳ、ハンザイエローＧ、ハンザイエロー１０Ｇ、ベンジジンイエローＧ、ベンジジンイエローＧＲ、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローＮＣＧ、タートラジンレーキなどがある。橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジＧＴＲ、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジＲＫ、ベンジジンオレンジＧ、インダスレンブリリアントオレンジＧＫなどがある。

【００１５】

赤色顔料としては、キナクリドン、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド４Ｒ、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドＣ、レーキレッドＤ、ブリリアントカーミン６Ｂ、エオシンレーキ、ロンダミンレーキＢ、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン３Ｂなどがある。紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットＢ、メチルバイオレットレーキなどがある。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、金属フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーＢＣなどがある。

【００１６】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンＢ、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンＧなどがある。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

着色剤の添加量は、結着樹脂１００重量部に対して０．５～２０重量部、好ましくは２～１０重量部とするのが適当である。

【００１７】

磁性粉としては、マグネタイト、γ－ヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。磁性粉の添加量は通常、結着樹脂１００重量部に対して１０～５００重量部、好ましくは２０～２００重量部が適当である。

【００１８】

トナーの定着性向上のために用いられるオフセット防止剤としては、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどがある。オフセット防止剤の添加量は、結着樹脂１００重量部に対して０．１～３０重量部、好ましくは１～１０重量部が適当である。

【００１９】

トナーの帯電特性を向上させるために、帯電制御剤を添加してもよい。この帯電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の帯電を与え得る物質として各種のものがあり、正帯電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースＥＸ（オリエント化学工業社製）などのニグロシン系染料、第４級アンモニウム塩Ｐ－５１（オリエント化学工業社製）、コピーチャージ ＰＸ ＶＰ４３５（ヘキストジャパン社製）などの第４級アンモニウム塩、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、およびＰＬＺ１００１（四国化成工業社製）などのイミダゾール化合物等が挙げられ、また、負帯電制御剤としては、例えば、ボントロンＳ－２２（オリエント化学工業社製）、ボントロンＳ－３４（オリエント化学工業社製）、ボントロンＥ－８１（オリエント化学工業社製）、ボントロンＥ－８４（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックＴＲＨ（保土谷化学工業社製）などの金属錯体、チオインジゴ系顔料、コピーチャージＮＸＶＰ４３４（ヘキストジャパ

ン社製）などの第４級アンモニウム塩、ボントロンＥ－８９（オリエント化学工業社製）などのカリックスアレーン化合物、ＬＲ１４７（日本カーリット社製）などのホウ素化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カーボンなどのフッ素化合物などが挙げられるが、もちろんこれらに何ら限定されるものではない。なお、負帯電制御剤となる金属錯体としては、上記に示したもの以外にもオキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン－ベンゼン誘導体骨格金属体、アゾ基含有ベンゼン－ナフタレン誘導体骨格金属錯体などの各種の構造を有したものが含まれる。これら帯電制御剤の添加量は通常、結着樹脂１００重量部に対して０．０１～３０重量部、好ましくは０．１～１０重量部が適当である。

【００２０】

トナー粒子の体積平均粒径は約１～１３μｍ、好ましくは約３～９μｍとする。体積平均粒径は、コールターマルチサイザー（コールター社製）等により測定することができる。後述する実施例における平均粒径の値は上記コールターマルチマイザーを用いて測定したものである。

【００２１】

本発明においてトナー粒子に付着される無機微粒子は比誘電率の異なる２種類以上のものである。２種類以上の無機微粒子には、比誘電率が比較的高い無機微粒子（第１無機微粒子という）と比誘電率が比較的低い無機微粒子（第２無機微粒子という）とが含まれ、第１無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度が、第２無機微粒子のトナー粒子に対する付着強度よりも大きくなるように各無機微粒子が付着されている。

【００２２】

本明細書中、無機微粒子の「付着」は、異種物質間（トナー粒子と無機微粒子との間）において、互いにひきあって無機微粒子がトナー粒子に単に接触した状態で接着する現象だけでなく、無機微粒子の一部がトナー粒子に埋没されることによって固定化される現象を包含する概念で用いるものとする。

【００２３】

本発明においては、比誘電率の比較的高い第１無機微粒子の付着強度を比誘電率の比較的低い第２無機微粒子の付着強度よりも大きくすることにより、第１無機微粒子のトナー粒子からの脱離を抑制し、トナーの表面特性（特に帯電性）を長期にわたって有効に維持する。その結果、簡単な構成でトナーの帯電安定性が有効に向上し、カブリや濃度変動のない画像を長期にわたって形成可能となる。そのような作用・効果の詳細は明らかではないが、比誘電率の高い第１無機微粒子の方が比誘電率の低い第２無機微粒子よりもトナーの表面特性（特に帯電性）に及ぼす影響が大きいことに起因するものと考えられる。すなわち、第１無機微粒子は第２無機微粒子よりもトナーの表面特性に対して影響が大きいため、本発明においては、そのような第１無機微粒子の脱離を、第２無機微粒子よりも抑制することによって、トナーの経時的な特性変動を最小限にとどめ、トナーの初期の良好な表面特性（特に帯電性）を長期にわたって維持できる。本発明では特に比誘電率の高い第１無機微粒子は通常は後述のように第２無機微粒子より粒径が大きく、トナー粒子より脱離し易いが、本発明においてはそのような第１無機微粒子の脱離を抑制することによって本発明の目的を有効に達成する。第１無機微粒子の付着強度が第２無機微粒子より小さいと、第１無機微粒子が優先的に脱離するので、トナーの表面特性（特に帯電性）の変動が著しく大きくなり、結果としてカブリや濃度変動が起こる。

【００２４】

無機微粒子の付着強度は、トナーに対して振動を与えたときの無機微粒子の残存率を求めることで測定することができる。具体的には、蛍光Ｘ線等によりトナー粒子上に存在する無機微粒子の量を測定するステップ、トナーに対して水中で超音波を印加するステップ、及び、超音波印加後におけるトナー粒子上の無機微粒子の量を測定し無機微粒子の残存率を算出するステップを実行する測定方法を採用することができる。かかる方法においては簡便かつ正確に付着強度を評価することができる。なお、第１無機微粒子および第２無機微粒子の残存率は個々に算出されるべき値であり、すなわち第１無機微粒子および第２

無機微粒子の残存率はそれぞれ超音波印加前においてトナー粒子上に存在する第１無機微粒子および第２無機微粒子の量に対する値である。

【００２５】

本発明において第２無機微粒子の付着強度は５０％以上、好ましくは５０～８０％、より好ましくは５２～７０％、特に５５～６５％であることが好ましい。一方、第１無機微粒子の付着強度は上記第２無機微粒子の付着強度より大きい限り特に制限されるものではないが、帯電安定性のさらなる向上の観点から比誘電率が高いほどトナー粒子への付着強度は大きいことが好ましい。具体的には、第１無機微粒子の付着強度は、第１無機微粒子の比誘電率の値にもよるが、概して、第２無機微粒子に対して少なくとも３％以上、好ましくは４％以上、より好ましくは５％以上、特に６％以上大きいことが好ましい。

【００２６】

第１および第２無機微粒子の種類としては、第１無機微粒子の比誘電率が第２無機微粒子より大きいような組み合わせであれば特に制限されず、例えば、以下に示す具体例の中からそれぞれ選択することができる；シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、フェライト、ベンガラ、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、マグネタイト、ステアリン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウムなど。これらの無機微粒子はトナー粒子表面への分散性向上、環境安定性向上のために表面処理が行われていてもよい。この表面処理剤としてシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等が挙げられる。

【００２７】

本発明において第１および第２無機微粒子の比誘電率は第１無機微粒子の比誘電率が第２無機微粒子より大きい限り特に制限されるものではないが、通常、第１無機微粒子の比誘電率は５～５００、特に７～４００であり、第２無機微粒子の比誘電率は１～２５０、特に２～１５０である。

【００２８】

第１および第２無機微粒子は帯電安定性のさらなる向上の観点から好ましくは、第１無機微粒子の比誘電率が第２無機微粒子の比誘電率の１．５倍以上、好ましくは２倍以上、より好ましくは３倍以上、さらに好ましくは４倍以上、最も好ましくは５倍以上であるものを選択するとよい。そのような第１無機微粒子－第２無機微粒子の組み合わせの好ましい具体例として、硫酸バリウム－シリカ、チタン酸ストロンチウム－シリカ、酸化チタン－シリカ、炭酸カルシウム－シリカが挙げられる。

【００２９】

第１および第２無機微粒子の平均一次粒径は通常、第１無機微粒子が０．０１～２μｍ、特に０．０５～１μｍ、第２無機微粒子が０．００５～１μｍ、特に０．０１～０．５μｍであり、第１無機微粒子の方が第２無機微粒子よりも大きい。

【００３０】

第１および第２無機微粒子の付着量は特に制限されず、通常、第１無機微粒子の付着量はトナー粒子１００重量部に対して０．１～５０重量部、特に０．２～２０重量部が適当である。また第２無機微粒子無機微粒子の付着量はトナー粒子１００重量部に対して０．１～５０重量部、特に０．２～２０重量部が適当である。

【００３１】

各無機微粒子の付着強度を異ならせる方法は特に制限されるものではなく、本発明においては、第１無機微粒子と第２無機微粒子とでトナー粒子への付着方法を異ならせ、第１無機微粒子に対しては第２無機微粒子に対してよりトナー粒子への付着強度が大きくなるような方法をとることが好ましい。詳しくは、製造方法に関する第１発明（例えば、後述の（１）の方法）では、第１無機微粒子を湿式法でトナー粒子に付着させるようにしている。また、製造方法に関する第２発明（例えば、後述の（２）の方法）では、第１無機微粒子を、第２無機微粒子を混合する混合機Ｂよりも大きな付着力を発現し得る混合機Ａに

よりトナー粒子に付着させるようにしている。

【００３２】

本発明において採り得る方法の具体例としては、例えば、（１）第１無機微粒子を湿式法でトナー粒子に付着させ、トナー粒子の乾燥を行った後で、第２無機微粒子を乾式法でトナー粒子に付着させる方法、および（２）第１および第２無機微粒子を乾式でトナー粒子に付着させるに際して、第１無機微粒子を、第２無機微粒子を混合する混合機Ｂよりも大きな付着力を発現し得る混合機Ａによりトナー粒子と混合することでトナー粒子に付着させた後で、第２無機微粒子をトナー粒子に添加し混合機Ｂにより混合することでトナー粒子に付着させる方法等が挙げられる。

【００３３】

（１）の方法で湿式法とは水系媒体中においてトナー粒子と所望の無機微粒子とをＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）、ウルトラターラックス（ＩＫＡ社製)）等の混合機で混合することにより、トナー粒子に無機微粒子を付着させる方法である。このような方法は、トナー粒子を懸濁重合法、乳化重合法、乳化重合凝集法、乳化分散法等のようなトナー粒子含有水系媒体が形成される方法で製造した場合において、当該トナー粒子含有水系媒体にそのまま所望の無機微粒子を添加し、混合するだけでよく、別途水系媒体を用意する必要がないために有用である。もちろん、粉砕法で製造されたトナー粒子を所望の無機微粒子とともに、別途調製された水系媒体に添加、分散し、当該水系媒体中において上記混合機で混合することにより、トナー粒子に無機微粒子を付着させてもよい。水系媒体は通常、水に界面活性剤が添加されてなり、所望により水溶性有機溶媒が添加されていてもよい。

【００３４】

（１）の方法における湿式法での混合機の回転速度、混合時間および水系媒体中におけるトナー粒子濃度、無機微粒子濃度等の混合条件は所望の付着が達成される限り、適宜選択されればよく、これらの混合条件を制御することによって第１無機微粒子の付着強度を調整可能である。すなわち、混合条件を強めることによって第１無機微粒子の付着強度を大きくすることができるし、混合条件を弱めることによって第１無機微粒子の付着強度を小さくすることができる。例えば、ＴＫホモミキサーを用いる場合、回転速度は１０００～２００００ｒｐｍ、混合時間は０．５～６０分間、トナー粒子濃度は０．１～３０重量％、無機微粒子濃度は０．１～３０重量％の範囲から選択されるのが適当である。水系媒体の温度は０～５０℃の範囲から選択されるのが適当である。

【００３５】

特に、結着樹脂、着色剤等を非水溶性有機溶媒に溶解・分散してなる溶液を水系媒体に乳化・分散し、加熱下および必要により減圧下で非水溶性有機溶媒を除去することによりトナー粒子を得るいわゆる乳化分散法によってトナー粒子を得る場合においては、非水溶性有機溶媒を完全に除去する前に第１無機微粒子を前記湿式法でトナー粒子に付着させた後で、非水溶性有機溶媒の除去を完全に行うと、第１無機微粒子の付着強度を有効に大きくすることができる。

【００３６】

このように（１）の方法では第１無機微粒子の付着強度を大きくするために高価な装置を用いる必要がないので有用である。

【００３７】

（１）の方法で乾式法とは乾燥状態でトナー粒子と所望の無機微粒子とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）等の混合機で混合することにより、トナー粒子に無機微粒子を付着させる方法である。（１）の方法における乾式法での混合機の回転速度および混合時間、混合温度等の混合条件は所望の付着が達成される限り、適宜選択されればよく、これらの混合条件を制御することによって第２無機微粒子の付着強度を調整可能である。すなわち、混合条件を強めることによって第２無機微粒子の付着強度を大きくすることができるし、混合条件を弱めることによって第２無機微粒子の付着強度を小さくすることができる。例えば、ヘンシェルミキサーを用いる場合、回転速度は１００～５０００ｒｐｍ

、混合時間は０．５～６０分間、温度は０～５０℃の範囲から選択されるのが適当である。

【００３８】

（２）の方法で第１無機微粒子を混合する混合機Ａは、第２無機微粒子を混合する混合機Ｂよりもトナー粒子に対して無機微粒子の大きな付着力を発現し得るものであり、好ましくはトナー粒子および無機微粒子に対して自ら発熱しない部材によって機械的なエネルギーを与えることによって無機微粒子をトナー粒子に付着させる後処理機を使用する。そのような後処理機として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、オングミル（ホソカワミクロン社製）等が挙げられる。

【００３９】

（２）の方法で第１無機微粒子を混合する混合機Ｂは静電荷像現像用トナーの分野で外添剤の混合処理によく使用されているものが使用可能であり、例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）等が挙げられる。

【００４０】

（２）の方法で本発明のトナーを製造するに際して、前記付着強度の関係を有効に達成する観点から好ましい混合機Ａ－混合機Ｂの組み合わせは、ハイブリダイゼーションシステム－ヘンシェルミキサー、オングミル等である。

【００４１】

混合機Ａの回転速度、混合時間、混合温度および混合機Ｂの回転速度、混合時間、混合温度等の混合条件は所望の付着が達成される限り、適宜選択されればよく、これらの混合条件を制御することによって第１および第２無機微粒子の付着強度を調整可能である。すなわち、混合機Ａの混合条件を強めることによって第１無機微粒子の付着強度を大きくすることができるし、当該混合条件を弱めることによって第１無機微粒子の付着強度を小さくすることができる。また混合機Ｂの混合条件を強めることによって第２無機微粒子の付着強度を大きくすることができるし、当該混合条件を弱めることによって第２無機微粒子の付着強度を小さくすることができる。例えば、混合機Ａとしてハイブリダイゼーションシステムを、混合機Ｂとしてヘンシェルミキサーを用いる場合、混合機Ａについて回転速度は１０００～２００００ｒｐｍ、混合時間は０．５～６０分間、混合温度は０～５０℃の範囲から選択されるのが適当であり、混合機Ｂについて回転速度は１００～５０００ｒｐｍ、混合時間は０．５～６０分間、混合温度は０～５０℃の範囲から選択されるのが適当である。

このように（２）の方法では、乾式のみで処理でき加熱も行わないので処理工程が複雑にならない。

【００４２】

ヘンシェルミキサー等による一般的な一括混合処理では、第２無機微粒子（シリカなど比誘電率の低い小径粒子）の付着強度が高くなり、第１無機微粒子（チタン酸ストロンチウムなど比誘電率の高い大径粒子）の付着強度を大きくすることが困難である。たとえ、第１無機微粒子を予めトナー粒子に添加混合した後で同条件でそのまま第２無機微粒子を添加混合する単なる２段階混合を行っても、第１無機微粒子の付着強度を第２無機微粒子よりも大きくすることは困難である。さらに、第１無機微粒子の混合条件を第２無機微粒子よりも強くすること以外、上記と同様の２段階混合を行っても、第１無機微粒子の付着強度を第２無機微粒子よりも大きくすることは困難である。

【００４３】

本発明のトナーは３種類以上の無機微粒子を含んでいてもよい。この場合、比誘電率が高い無機微粒子ほどトナー粒子への付着強度も大きくなるようにすることが好ましい。なお、少なくとも一組の無機微粒子が上記付着強度の関係を満たしていれば、発明の効果が損なわれない範囲で、上記付着強度の関係から外れる第３の無機微粒子が含まれていてもよい。

【００４４】

本実施形態のトナーは、キャリアを使用しない１成分現像剤、キャリアとともに使用す

る２成分現像剤いずれにおいても使用可能である。

【００４５】

キャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコートキャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が１５～１００μm、好ましくは２０～８０μmのものが好適である。

以下、具体的な実施例について説明する。実施例および比較例において特に断らない限り「部」は「重量部」を表している。

【実施例】

【００４６】

＜実施例１＞

成分	重量部
・ポリエステル樹脂	１００
（ガラス転移温度Tg:67℃、数平均分子量Mn:5700、分子量分布Mw/Mn:5.5）	
・ポリエチレンワックス	5
・銅フタロシアニンブルー顔料（東洋インキ製造社製）	4
・帯電制御剤ボントロンＥ－８４（オリエント化学社製）	2

上記材料を、溶媒としてのトルエン４００部中へ添加し、超音波ホモジナイザー（出力４００μＡ）を用いて３０分間処理し、上記材料を溶媒中へ溶解・分散させ着色樹脂溶液を得た。

【００４７】

一方、分散安定剤としてポリアクリル酸ナトリウムを４部、分散安定補助剤としてラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）０．１部を水１００部に溶解させた水性分散液を調製した。ＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて、分散液１００部を毎分４５００回転で撹拌しながら、これに上記着色樹脂溶液５０部を滴下し、液滴の平均粒径が６μm程度になるように水中に乳化せしめた。５０℃、１００ｍｍＨｇ、５時間の条件下でトルエンを除去した後、硫酸バリウム（比誘電率１１．４、平均一次粒径０．１μｍ）０．２部を加え、ＴＫホモミキサーを用いて毎分６０００回転で１０分処理した後、濾過／水洗を繰り返し行い乾燥させ、トナー粒子を得た。このトナー粒子１００部にシリカ（比誘電率４．５、平均一次粒径０．０１２μｍ）１部を加えヘンシェルミキサーにて毎分２０００回転で５分混合処理し平均粒径６μmのトナー１を得た。

【００４８】

＜実施例２＞

成分	重量部
・ポリエステル樹脂（Tg:67℃、Mn:5700、Mw/Mn:5.5）	１００
・ポリエチレンワックス	5
・銅フタロシアニンブルー顔料（東洋インキ製造社製）	4
・帯電制御剤ボントロンＥ－８４（オリエント化学社製）	2

上記材料を、溶媒としてのトルエン４００部中へ添加し、超音波ホモジナイザー（出力４００μＡ）を用いて３０分間処理し、上記材料を溶媒中へ溶解・分散させ着色樹脂溶液を得た。

【００４９】

一方、分散安定剤としてポリアクリル酸ナトリウムを４部、分散安定補助剤としてラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）０．１部を水１００部に溶解させた水性分散液を調製した。ＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて、分散液１００部を毎分４５００回転で撹拌しながら、これに上記着色樹脂溶液５０部を滴下し、液滴の平均粒径が６μm程度になるように水中に乳化せしめた。５０℃、１００ｍｍＨｇ、１時間の条件下でトルエンを除去した後、チタン酸ストロンチウム（比誘電率３３４、平均一次粒径０．１μｍ）０．３部を加え、ＴＫホモミキサーを用いて毎分６０００回転で１０分処理した後、

再び５０℃、１００ｍｍＨｇ、４時間の条件下でトルエンを除去した後、濾過／水洗を繰り返し行い乾燥させ、トナー粒子を得た。このトナー粒子１００部にシリカ（比誘電率４．５、平均一次粒径０．０１２μｍ）１部を加えヘンシェルミキサーにて毎分２０００回転で５分混合処理し平均粒径６μｍのトナー２を得た。

【００５０】

＜実施例３＞

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、および原料・助剤仕込み装置を備えた反応フラスコに、ドデシルスルホン酸ソーダ１．４部をイオン交換水６００部に溶解させた溶液を仕込み、窒素気流下２００ｒｐｍの攪拌速度で攪拌しながら、内温を８０℃に昇温させた。この溶液に、過硫酸カリウム１．８部をイオン交換水４０部に溶解させた溶液を添加し、温度を７５℃とした後、スチレン１４部、ｎ－ブチルアクリレート４部、メタクリル酸２部からなる単量体混合液を３０分かけて滴下し、この系を７５℃にて２時間重合させ、ラテックスＡ１を調製した。

【００５１】

次に、攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、および原料助剤仕込み装置を備えた反応フラスコに、スチレン２１部、ｎ－ブチルアクリレート６部、メタクリル酸１．３部、オクタン酸－２－メルカプトエチルエステル１．１部からなる単量体混合液に、ポリエチレンワックス１０部を添加し、８５℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。一方、ドデシルスルホン酸ソーダ０．３部をイオン交換水５４０部に溶解させた溶液を８０℃に加熱し、この溶液に前記ラテックスＡ１を固形分換算で５．６部添加した後、ホモジナイザーＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）により前記単量体溶液を混合分散させ、乳化液を調製した。次いで、この乳化液に過硫酸カリウム１部をイオン交換水５０部に溶解させた溶液と、イオン交換水１５０部とを添加し、温度を８０℃とした後、３時間重合させてラテックスＢ１を得た。

【００５２】

上記のようにして得られたラテックスＢ１に、過硫酸カリウム１．５部をイオン交換水４０部に溶解させた溶液を添加し、温度を８０℃とした後、スチレン６０部、ｎ－ブチルアクリレート１９部、メタクリル酸３部、オクタン酸－２－メルカプトエチルエステル２．１部からなる単量体混合液を３０分かけて滴下し、この系を８０℃にて２時間重合させた後、３０℃まで冷却し、ラテックスＣ１を得た。

【００５３】

ｎ－ドデシル硫酸ナトリウム１２部、をイオン交換水３００部に攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック（リーガル３３０：キャボット社製）８４部を徐々に添加し、次いでＴＫホモミキサー（特殊機化工業社製）により分散させて着色剤分散液を得た。

【００５４】

ラテックスＣ１、８４部（固形分換算）と、イオン交換水１８０部と、前記着色剤分散液３３部とを、攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、および原料・助剤仕込み装置を備えた反応フラスコに入れ攪拌した。内温を３０℃に調整した後、この溶液に５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを１１．０に調整した。次いで、塩化マグネシウム６水和物２．４部をイオン交換水２００部に溶解した溶液を３０℃にて１０分間かけて添加した。その後、この系を６分間かけて９０℃まで昇温した。その後塩化ナトリウム１６部をイオン交換水２００部に溶解した溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに熟成処理として液温度８５℃で２時間融着を継続させた。その後、３０℃まで冷却し、塩酸を添加してｐＨを２．０に調整し生成した会合粒子をろ過し、イオン交換水/メタノール溶媒（10/1）に再分散させた後、酸化チタン（比誘電率１００、平均一次粒径０．０８μｍ）２部を加え、ＴＫホモミキサーを用いて毎分６０００回転で５分処理した後、濾過／水洗を繰り返し行い乾燥させ、トナー粒子を得た。このトナー粒子１００部にシリカ（比誘電率４．５、平均一次粒径０．０１２μｍ）１部を加えヘンシェルミキサーにて毎分２０００回転で５分混合処理し平均粒径６μｍのトナー３を得た。

【００５５】
＜実施例４＞

成分	重量部
・スチレン・n－ブチルメタクリレート樹脂（Tg:65℃、Mn:8300、Mw/Mn:2.3）	１００
・ポリプロピレンワックス	2
・キナクリドン顔料（大日精化社製）	4
・帯電制御剤ボントロンＥ－５１（オリエント化学社製）	2

上記材料を、ヘンシェルミキサーで混合した後、混練押出機で１４０℃に加熱し溶融混練し冷却し、フェザーミルで粉砕し風力分級機で処理して６．５μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子１００部に炭酸カルシウム（比誘電率８．５、平均一次粒径０．１５μm）2部を加え、ハイブリダイゼーションシステムにて下記条件で処理した。さらにシリカ（比誘電率４．５、平均一次粒径０．０１２μm）１部をヘンシェルミキサーにて毎分２０００回転で５分混合処理してトナー４を得た。

（ハイブリダイゼーションシステム条件）
・６０００ｒｐｍ、５分
・室温（２５℃）

【００５６】
＜比較例１＞
ＴＫホモミキサーによる硫酸バリウムの混合処理を行うことなくトナー粒子を得たこと、および硫酸バリウムをトナー粒子の乾燥後にシリカとともにヘンシェルミキサーで一括混合処理したこと以外は実施例１と同様にして、平均粒径６μmのトナー５を得た。

【００５７】
＜比較例２＞
ＴＫホモミキサーによる酸化チタンの混合処理を行うことなくトナー粒子を得たこと、および酸化チタンをトナー粒子の乾燥後にシリカとともにヘンシェルミキサーで一括混合処理したこと以外は実施例３と同様にして、平均粒径６μmのトナー６を得た。

【００５８】
＜比較例３＞
ＴＫホモミキサーによる硫酸バリウムの混合処理を行うことなくトナー粒子を得たこと、およびトナー粒子に硫酸バリウムを加えヘンシェルミキサーにて毎分２０００回転で（５分混合処理した後、さらにシリカを加えヘンシェルミキサーにて２０００回転で５分混合処理したこと以外は実施例１と同様にして、平均粒径６μmのトナー７を得た。

【００５９】
＜比較例４＞
ＴＫホモミキサーによる硫酸バリウムの混合処理を行うことなくトナー粒子を得たこと、およびトナー粒子に硫酸バリウムを加えヘンシェルミキサーにて毎分３５００回転で５分混合処理した後、さらにシリカを加えヘンシェルミキサーにて２０００回転で５分混合処理したこと以外は実施例１と同様にして、平均粒径６μmのトナー８を得た。

【００６０】
＜比較例５＞
ＴＫホモミキサーによる硫酸バリウムの混合処理を行うことなくトナー粒子を得たこと、およびトナー粒子にシリカ1部を加えＴＫホモミキサーにて毎分６０００回転で１０分混合処理した後、さらに硫酸バリウム０．２部を加えＴＫホモミキサーにて３０００回転で５分混合処理したこと以外は実施例１と同様にして、平均粒径６μmのトナー９を得た。

【００６１】
（評価方法）
（１）付着強度
トナー４ｇをポリオキシエチルフェニルエーテルの０．２％水溶液４０ｇに濡れさせ、

超音波式ホモジナイザーＵＳ－１２００Ｔ（日本精機社製；仕様周波数１５ｋＨｚ）にて、超音波エネルギーを本体装置に付属の振動指示値を示す電流計の値が６０μＡ（５０ｗ）を示すように調整し５分間印加した後の第１および第２無機微粒子の残存率をそれぞれ蛍光Ｘ線により算出し、付着強度とする。

【００６２】

（２）帯電量

実施例および比較例で得られたトナーを、シリコーンアクリルコートキャリアに対して５重量％の割合で混合した現像剤３０ｇを調製し、これを５０ｃｃ容量のポリエチレン瓶に入れ、１２０ｒｐｍで５分間、９００分間回転させた後、帯電量を測定した。

【００６３】

（３）画像特性

実施例１、２および比較例１、３～５のトナーをキャリアと混合してトナー濃度５％の現像剤を調製した。この現像剤をＣＦ－２００２（ミノルタ社製）で１万枚の耐刷試験を行い、初期と１万枚後の画像を調べた。また、実施例３，４および比較例２のトナーをmagicolor2300DL（ミノルタＱＭＳ社製）で３０００枚の耐刷試験を行い、初期と３０００枚後の画像を調べた。なおランク付けは以下に従い、目視判断にて行った。

○；地肌カブリのない場合；

△；地肌カブリはあるが、使用上問題のない場合；

×；使用上問題のある地肌カブリの場合。

結果を以下に示す。「－」は測定しなかったことを意味する。

【００６４】

【表１】

	微粒子の付着強度(%)		帯電量(-μC/g)		画像特性	
	強比誘電率	低比誘電率	5分	900分	初期	耐刷
トナー1	70	57	32	30	○	○
トナー2	72	57	34	32	○	○
トナー3	68	58	－	－	○	○
トナー4	65	56	－	－	○	○
トナー5	44	58	15	7	△	×
トナー6	41	58	－	－	△	×
トナー7	46	58	16	7	△	×
トナー8	51	58	18	7	△	×
トナー9	55	71	21	9	△	×

【００６５】

上記結果から明らかなように、実施例１～４のトナーは、強比誘電率の無機微粒子の付着強度が高く充分な帯電安定性を発揮し、初期、耐刷試験後の画像も良好であった。比較例１～５のトナーでは、強比誘電率の無機微粒子の付着強度が弱く十分な帯電安定性が得られず、初期から若干カブリがあり、耐刷試験後にカブリが増加した。

【００６６】

（測定方法）

比誘電率

無機微粒子を内径２ｃｍの容器に厚さ１．０ｍｍで充填し、交流ブリッジ法にて２５℃、大気中、１ｋＨｚの周波数における比誘電率を求めた。

【００６７】

平均一次粒径は、電子顕微鏡観察値（メーカー値）である。

フロントページの続き

(72)発明者　植田　秀昭
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H005 AA08　AB10　CB07　CB08　CB13　EA01　EA10