

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-8831  
(P2023-8831A)

(43)公開日 令和5年1月19日(2023.1.19)

(51)国際特許分類

G 0 3 G 9/097(2006.01)  
G 0 3 G 9/08 (2006.01)

F I

G 0 3 G 9/097 3 7 1  
G 0 3 G 9/097 3 7 5  
G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)

2 H 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全25頁)

(21)出願番号 特願2022-90407(P2022-90407)  
(22)出願日 令和4年6月2日(2022.6.2)  
(31)優先権主張番号 特願2021-110963(P2021-110963)  
(32)優先日 令和3年7月2日(2021.7.2)  
(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(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 110002860  
弁理士法人秀和特許事務所  
(72)発明者 清野 友蔵  
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 吉羽 大輔  
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 井上 洸紀  
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 増田 雄貴

最終頁に続く

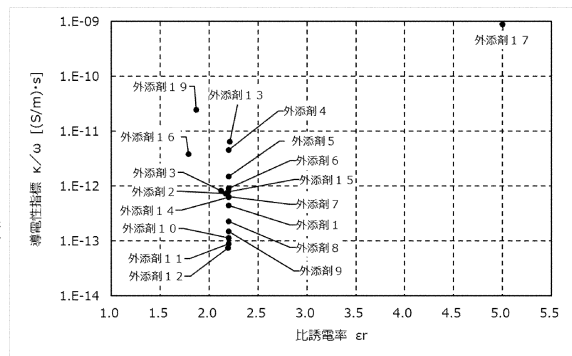
(54)【発明の名称】 トナー用外添剤及びトナー

(57)【要約】

【課題】十分な帯電電荷量を有し、帯電性能の安定性に優れ、高い流動性を有する外添剤及びトナーを提供すること。

【解決手段】多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子を含有するトナー用外添剤であって、該多価酸金属塩粒子が、多価酸とチタン化合物との塩であることを特徴とする、トナー用外添剤。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子を含有するトナー用外添剤であって、

該多価酸金属塩粒子が、多価酸とチタン化合物との塩であることを特徴とする、トナー用外添剤。

## 【請求項 2】

前記シリカ粒子中の前記多価酸金属塩粒子の含有量が、0.01質量%以上1.00質量%以下である、請求項 1 に記載のトナー用外添剤。

## 【請求項 3】

前記多価酸が、硫酸、炭酸、及びリン酸からなる群より選ばれる少なくとも一を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤。

## 【請求項 4】

前記多価酸がリン酸である、請求項 3 に記載のトナー用外添剤。

## 【請求項 5】

前記シリカ粒子の個数平均粒径が10nm以上500nm以下である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤。

## 【請求項 6】

前記シリカ粒子が、ゾルゲルシリカ粒子である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤。

## 【請求項 7】

トナー粒子と、該トナー粒子の表面のトナー用外添剤と、を含有するトナーであって、該トナー用外添剤が、請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤である、トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、電子写真法などの画像形成方法に使用されるトナー用外添剤及びトナーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子写真方式を用いた画像形成装置が利用される分野は、プリンターや複写機から商業印刷機に至るまで多岐にわたる。これに伴い、画像形成装置は、更なる高速化、高品質化が求められている。通常、画像形成装置に用いられるトナーは、該トナー表面に存在する外添剤によって、帯電特性、流動性、耐久性などを制御し、電子写真方式のプロセスに最適化した特性を得ている。外添剤としては、シリカや酸化チタンなどに代表される無機微粒子が用いられている。

## 【0003】

一般的なシリカは、流動性が優れているものの、チャージアップしやすい傾向があり、環境安定性が低く、帯電性能の安定性が低い。一方、酸化チタンは、導電性が高いため帯電性能の安定性に優れているものの、帯電リークが生じやすく、帯電電荷量が低くなる傾向がある。また、流動性が低いため、長期使用により外添剤がトナー粒子に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が進行しやすくなる。さらに、外添剤に用いられる、シリカをはじめとする無機酸化物は、表面に水酸基を有するため、親水性であり、吸湿しやすい特徴を有する。したがって、吸湿した水分によって表面の水酸基が解離するため、電気的特性である帯電電荷量、導電性に大きな影響を及ぼしやすい。

## 【0004】

このように、十分な帯電電荷量を有し、帯電性能の安定性に優れ、高い流動性を有する外添剤が求められており、シリカや酸化チタンを用いた、各種外添剤の表面処理法が提案されている。特許文献 1 では、トナーの流動性を改善することを目的とし、アルキル基の炭素数 6 以上 8 以下のアルキルトリアルコキシシランで疎水処理した酸化チタンが外添

10

20

30

40

50

剤として開示されている。特許文献2では、シリカコアの表面にチタニア微粒子を付着させ、熱硬化性の窒素樹脂で該チタニア微粒子をコートした外添剤が開示されている。特許文献3では、炭素数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基と、を表面に有するシリカ粒子の粉体と、表面にアミノ基を有するチタニア粒子を併用する外添剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭59-52255号公報

【特許文献2】特開2017-134157号公報

10

【特許文献3】特開2018-163209号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に開示される外添剤は、酸化チタンを含有する。酸化チタン粉体は通常、体積抵抗率が $1.0 \times 10^7$  ( $\Omega \cdot m$ )以上 $1.0 \times 10^9$  ( $\Omega \cdot m$ )以下の導電性を有する。酸化チタンは導電性が高いため、酸化チタンを含有する外添剤を用いたトナーは、帯電電荷量が減少すると共に電荷減衰特性が低下し、転写不良が生じやすい。

【0007】

特許文献2では、シリカ粒子とチタニア粒子との複合粒子を外添剤としているが、シリカ粒子とチタニア粒子は化学的な結合をしていない。また、同極性符号を有するシリカ粒子表面にチタニア粒子を均一分散させることは、極めて困難である。更に、チタニアは導電性が高いため、トナーの体積抵抗率が小さくなる。したがって、帯電電荷量の確保と安定性を両立させるためには、改善の余地がある。

20

【0008】

特許文献3に開示される外添剤を用いた場合は、トナーの体積抵抗率がトナーを使用するプリント中間転写体や転写ローラの体積抵抗率に対して相対的に小さくなりやすいため、トナーの帯電電荷量が低下し、クーロン力に基づく転写が生じにくくなる。したがって、引用文献3に開示される外添剤は、特許文献1と同様に転写不良を生じやすく、改善の余地がある。

30

【0009】

本開示は、十分な帯電電荷量を有し、帯電性能の安定性に優れ、高い流動性を有する外添剤及びトナーを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本開示は、多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子を含有するトナー用外添剤であって、

該多価酸金属塩粒子が、多価酸とチタン化合物との塩であることを特徴とする、トナー用外添剤に関する。

【0011】

40

また、本開示は、トナー粒子と、該トナー粒子の表面のトナー用外添剤と、を含有するトナーであって、

該トナー用外添剤が、上記トナー用外添剤である、トナーに関する。

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、十分な帯電電荷量を有し、帯電性能の安定性に優れ、高い流動性を有する外添剤及びトナーを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】外添剤1～19における比誘電率と導電性指標の関係を示す図

50

【図2】チタンラクトートの添加量と比誘電率の関係を示す図

【図3】チタンラクトートの添加量と導電性指標の関係を示す図

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、実施態様を詳細に説明するが、本開示は以下の説明に限定されるわけではない。本開示において、数値範囲を表す「 $XX$ 以上 $YY$ 以下」や「 $XX \sim YY$ 」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。また、数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

【0015】

本開示は、多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子を含有するトナー用外添剤であって、

該多価酸金属塩粒子が、多価酸とチタン化合物との塩であることを特徴とする、トナー用外添剤である。

【0016】

また、本開示は、トナー粒子と、前記トナー用外添剤と、を含有するトナーである。

【0017】

本発明者らは、シリカ粒子の表面改質剤として多価酸とチタン化合物との塩の粒子を用いることで、十分な帯電電荷量を有し、帯電性能の安定性に優れ、高い流動性を確保し得るトナー用外添剤及びトナーを提供できることを見出した。この理由について、本発明者らは以下のように考察している。

【0018】

シリカ粒子は、体積抵抗率が高い一方で、表面に水酸基（シラノール基）を有するため親水性であり、吸湿しやすい特徴を有する。シリカ粒子が吸湿すると、その水分によって水酸基が解離するため、電気的特性である帯電電荷量、導電性に大きな影響を及ぼす。本発明者らは、シリカ粒子の表面を帯電安定性に優れる、チタン系の材料で化学的に表面処理することで、帯電電荷量と帯電の安定性が確保できると考えた。

【0019】

トナー用外添剤に用いられるチタン系の材料としては、一般的には酸化チタンが挙げられるが、酸化チタンではシリカ粒子との化学的な相互作用は得にくい。また、チタンアルコキシドを用い、加水分解及び重縮合反応を利用し、シリカ粒子表面の水酸基と化学結合させる方法も考えられる。しかし、チタンアルコキシドは、水系での反応速度が速く、反応の制御が困難であり、分散性等に課題がある。これは、水がチタンアルコキシドに配位した後、 $Ti-OH$ を形成し、他分子のチタンアルコキシドとの反応により、メタロキサン結合（ $Ti-O-Ti$ 結合）を形成するためである。更に、この反応が連続的に生じ、ポリチタノキサン構造を形成するためであると考えられる。

【0020】

そこで、本発明者らは、多価酸とチタン化合物との塩の粒子である、多価酸金属塩粒子を表面処理剤に用いることで、反応速度を制御しつつ、シリカ粒子との相互作用が安定的かつ均一に得られることを見出した。

【0021】

多価酸は電子対を受け取り、負に帯電しやすい。さらに、チタンは第4族元素であり、酸化数が+4の状態が最も安定である。そのため、チタン化合物は多価酸と架橋構造を作り、その架橋構造により電子の移動を促進し、帯電の立ち上がり性の向上と、チャージアップの抑制を達成することができ、優れた帯電安定性を確保することが可能となる。また、多価酸と第4族元素のチタンとの反応物は、該架橋構造により水分子をブロックすることで、環境安定性が良好になる。さらに、多価酸とチタン化合物との塩の粒子である多価酸金属塩粒子は、シリカ粒子表面の水酸基と反応して、メタロキサン結合（ $Si-O-Ti$ 結合）を形成すると考えられる。その結果、シリカ粒子の特性と金属粒子の特性が一体化した外添剤粒子を得ることが可能となる。また、シリカ粒子表面の水酸基は多価酸金属塩粒

10

20

30

40

50

子と反応しメタロキサン結合を形成するため、シリカ粒子表面で解離する水酸基の数が減少する。一般的に、導電性が高すぎる場合、すなわち体積抵抗率が低すぎる場合は、リーク電流により帯電電荷量が減少する。導電性が低すぎる場合、すなわち体積抵抗率が高すぎる場合は、チャージアップを生じる。一方、多価酸金属塩粒子によりシリカ粒子を表面処理すると、上記のように電子の移動が制御されるため、適正な導電性（体積抵抗率）が得られる。したがって、リーク電流を制御し、静電容量の向上と帯電の立ち上がり性及びチャージアップ抑制とを両立でき、帯電性能の安定性が向上する。

#### 【0022】

このように、シリカ粒子をコアとして用いることで、高い流動性を確保しつつ、多価酸金属塩粒子を表面処理剤として用いることで、帯電量の確保と、帯電安定性の両立が可能

10

#### 【0023】

このように、シリカ粒子をコアとして用いることで、高い流動性を確保しつつ、多価酸金属塩粒子を表面処理剤として用いることで、帯電量の確保と、帯電安定性の両立が可能

20

#### 【0024】

多価酸としては、特段の制限なく従来公知の多価酸を用いることができる。多価酸の具体例としては、リン酸（3価）、炭酸（2価）、硫酸（2価）などの無機酸；ジカルボン酸（2価）、トリカルボン酸（3価）などの有機酸が挙げられる。有機酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸；クエン酸、アコニット酸、無水トリメリット酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。

#### 【0025】

多価酸は、無機酸を含むことが好ましい。無機酸は有機酸と比較して剛直な分子骨格を有するため、長期保管における性状の変化が小さい。よって、長期保管後も安定した特性を得ることができる。多価酸は、リン酸、炭酸、及び硫酸からなる群から選択される少なくとも一つを含有することがより好ましく、リン酸であることがさらに好ましい。多価酸がリン酸である場合、リン酸とチタン化合物との塩の粒子がシリカ粒子表面の水酸基と反応してメタロキサン結合（Si-O-Ti結合）を形成する際に、多価酸とチタン化合物との間で架橋体としてピロリン酸骨格を形成するため、より強固で安定的な表面層を形成することができる。また、水系媒体に加える場合の形態としては、多価酸そのものを加えてもよく、水溶性の多価酸金属塩粒子を水系媒体に加えて、水系媒体中で解離させてもよい。

30

#### 【0026】

チタン化合物としては、多価酸イオンとの反応によって多価酸金属塩を与えるチタン化合物であれば、特段の制限なく公知のチタン化合物を用いることができる。具体的には、チタンラクテート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタントリエタノールアミネート、などからなる群から選択される少なくとも一つが挙げられる。中でも、反応を制御しやすく、多価酸イオンと定量的に反応することから、チタンキレートが好ましい。また、水系媒体への溶解性の観点からチタンラクテートなどの乳酸キレートがより好ましい。

40

#### 【0027】

多価酸金属塩粒子の具体例としては、リン酸、硫酸、炭酸、シュウ酸などの多価酸とチタン化合物との塩の粒子が挙げられる。例えば、リン酸チタン化合物、硫酸チタン化合物

50

、炭酸チタン化合物、シュウ酸チタン化合物などである。多価酸が、硫酸、炭酸、及びリン酸からなる群より選ばれる少なくとも一を含有することが好ましく、多価酸がリン酸であることがより好ましい。リン酸イオンは金属間を架橋することで強度が高く、分子内にイオン結合を有することで帯電立ち上がり性にも優れていることから、多価酸金属塩粒子はリン酸とチタン化合物との塩の粒子を含むことがより好ましい。

#### 【0028】

表面処理されたシリカ粒子において、多価酸金属塩粒子によるSi-O-Ti結合が形成されることが好ましい。多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子は、好ましくはシリカ粒子表面の水酸基(シラノール基)と多価酸金属塩粒子との間でメタロキサン結合(Si-O-Ti結合)を形成している。これにより、静電容量が増加(すなわち、比誘電率が増加)するため、十分な帯電電荷量が確保できる。また、シリカ粒子表面の水酸基が減少するため、導電性が減少(すなわち、体積抵抗率が増加)し、リーク電流による帯電電荷量の低下を抑制することができ、十分な帯電電荷量を確保することができる。さらに、多価酸金属塩粒子は、多価酸とチタン化合物との間で架橋体を形成していることが好ましい。この架橋体により電子の移動を促進し適度な導電性が得られ、トナーに対する帯電の立ち上がり性の向上と、チャージアップの抑制を達成することができ、優れた帯電安定性を確保することが可能となる。また、多価酸金属塩粒子はこの架橋体により水分子をブロックすることができるため、環境安定性が良好になる。

10

#### 【0029】

多価酸金属塩粒子の一次粒子の個数平均粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観測することができる。該多価酸金属塩粒子の一次粒子の個数平均粒径は、シリカ粒子とトナー粒子との付着力(ファンデルワールス力)を高めるのに、2.0nm以上10.0nm以下であることが好ましく、2.0nm以上5.0nm以下であることがより好ましい。また、多価酸金属塩粒子は部分的に凝集した状態でシリカ粒子に存在していてもよく、シリカ粒子の法線方向に対する凝集体の高さが50nm以下であることが好ましい。

20

多価酸金属塩粒子の一次粒子径および凝集状態は、攪拌装置の切断エネルギーおよびチタン化合物の添加速度と濃度によって制御することができる。

#### 【0030】

シリカ粒子中の多価酸金属塩粒子の含有量は、0.01質量%以上1.00質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.20質量%以下であることがより好ましい。0.01質量%以上1.00質量%以下である場合、一定量のシリカ粒子表面の水酸基が多価酸金属塩粒子と反応しメタロキサン結合を形成している状態であり、導電性が低下し体積抵抗率が増加して、比誘電率が増加するため、チャージアップが抑制され、十分な帯電電荷量が得られる。また、シリカ粒子中の多価酸金属塩粒子の含有量は、シリカ粒子、多価酸、チタン化合物、又は多価酸金属塩粒子の添加量、シリカ粒子の比表面積、及び多価酸金属塩粒子の種類により制御することができる。

30

#### 【0031】

シリカ粒子の個数平均粒径は、7nm以上600nm以下であることが好ましく、10nm以上500nm以下であることがより好ましい。個数平均粒径が7nm未満である場合、シリカ粒子ではファンデルワールス力が支配的となり、トナー間や、トナーと現像ローラや中間転写体等との間での非静電付着力が増大する。この非静電付着力により、トナーの流動性、耐久性、及び転写性が低下しやすくなる。シリカ粒子の個数平均粒径が600nmを超える場合、トナーの攪拌時に、該トナーに外添されているシリカ粒子に外力が加わりやすく、シリカ粒子が埋没したり、移行しやすくなる。その結果、トナー表面が不均質となり、カブリ、画像濃度の低下を引き起こしやすくなる。

40

同様の理由から、多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子の個数平均粒径は、9nm以上604nm以下であることが好ましく、14nm以上504nm以下であることがより好ましい。

#### 【0032】

シリカ粒子のBET比表面積は、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ま

50

しく、 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $210 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることがより好ましい。シリカ粒子の BET 比表面積が大きいほどシリカ粒子の個数平均粒径が小さく、シリカ粒子の BET 比表面積が小さいほどシリカ粒子の個数平均粒径が大きいことを表す。BET 比表面積が  $290 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える場合、シリカ粒子ではファンデルワールス力が支配的となり、トナー間や、トナーと現像ローラや中間転写体等との間での非静電付着力が増大する。この非静電付着力により、トナーの流動性、耐久性、及び転写性が低下しやすくなる。シリカ粒子の BET 比表面積が  $6 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である場合、トナーの攪拌時に、該トナーに外添されているシリカ粒子に外力が加わりやすく、シリカ粒子が埋没したり、移行しやすくなる。その結果、トナー表面が不均質となり、カブリ、画像濃度の低下を引き起こしやすくなる。

#### 【0033】

シリカ粒子としては、特に制限は無いが、ゾルゲル法シリカ粒子、ゲル法シリカ粒子、水性コロイダルシリカ粒子、アルコール性シリカ粒子等の湿式法により得られるシリカ粒子や、溶融シリカ粒子、爆燃法シリカ粒子等の気相法により得られるシリカ粒子が挙げられる。これらの中でも、ゾルゲル法により得られるゾルゲルシリカ粒子が好ましい。ゾルゲル法とは、水が存在する有機溶媒中において、アルコキシシランを触媒により加水分解、縮合反応させてシリカゾル懸濁液を得て、シリカゾル懸濁液から溶媒を除去、乾燥して、シリカ微粒子を得る方法である。ゾルゲルシリカ粒子は、表面に多くの水酸基（シラノール基）を有する為、該水酸基が多価酸金属塩粒子と反応することで表面処理がより均一的に形成されやすい。また、ゾルゲルシリカ粒子は円形度が高く、粒度分布がシャープであることから、外添剤としての特性の振れが生じにくい。

#### 【0034】

誘電正接  $\tan \delta$  が最小となる周波数におけるトナー用外添剤の比誘電率は、 $2.10$  以上  $2.20$  以下であることが好ましい。比誘電率が  $2.10$  以上である場合、一定量のシリカ粒子表面の水酸基が多価酸金属塩粒子と反応しメタロキサン結合を形成し、また、多価酸とチタン化合物との架橋体が形成されている状態であり、トナー用外添剤に十分な帯電電荷量を与えることができる。また、比誘電率は、シリカ粒子、多価酸、チタン化合物、又は多価酸金属塩粒子の添加量により制御することができる。比誘電率の測定については後述する。

#### 【0035】

測定周波数  $0.021 \text{ Hz}$  における導電率の逆数を体積抵抗率としたとき、トナー用外添剤の体積抵抗率は、 $1.54 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m})$  以上であることが好ましく、 $2.19 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m})$  以上であることがより好ましく、 $6.58 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m})$  以上であることが更に好ましい。かつ、体積抵抗率は、 $1.32 \times 10^{14} (\Omega \cdot \text{m})$  以下であることが好ましく、 $1.10 \times 10^{14} (\Omega \cdot \text{m})$  以下であることがより好ましい。体積抵抗率が  $1.54 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m})$  以上である場合、一定量のシリカ粒子表面の水酸基が多価酸金属塩粒子と反応しメタロキサン結合を形成し、また、多価酸とチタン化合物との架橋体が形成されている状態であり、トナー用外添剤においてチャージアップが抑制され、帯電性能の安定性が向上するため、該トナー用外添剤を用いて製造されたトナーは、良好な現像性と転写性を示す。また、体積抵抗率は、シリカ粒子、多価酸、チタン化合物、又は多価酸金属塩粒子の添加量により制御することができる。体積抵抗率の測定については後述する。

#### 【0036】

測定周波数  $1 \text{ Hz}$  における導電率を角周波数で除した値を導電性指標  $\sigma / \omega$  としたとき、トナー用外添剤の導電性指標  $\sigma / \omega$  は、 $6.44 \times 10^{-12} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以下であることが好ましく、 $4.51 \times 10^{-12} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以下であることがより好ましく、 $1.50 \times 10^{-12} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以下であることが更に好ましい。かつ、トナー用外添剤の導電性指標  $\sigma / \omega$  は、 $7.56 \times 10^{-14} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以上であることが好ましく、 $9.02 \times 10^{-14} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以上であることがより好ましい。導電性指標  $\sigma / \omega$  が  $6.44 \times 10^{-12} (\text{S} / \text{m}) \cdot \text{s}$  以下である場合、一定量のシリカ粒子表面の水酸基が多価酸金属塩粒子と反応しメタロキサン結合を形成し、また、多価酸と

10

20

30

40

50

チタン化合物との架橋体が形成されている状態であり、トナー用外添剤においてチャージアップが抑制され、帯電性能の安定性が向上する。また、導電性指標  $\rho$  は、シリカ粒子、多価酸、チタン化合物、又は多価酸金属塩粒子の添加量により制御することができる。導電性指標  $\rho$  の測定については後述する。

【0037】

トナー用外添剤の電気的特性に関しては、比誘電率が 2.12 以上 2.21 以下であり、かつ、測定周波数 1 Hz における導電性指標  $\rho$  が  $9.02 \times 10^{-14} \text{ (S/m)} \cdot \text{s}$  以上  $4.51 \times 10^{-12} \text{ (S/m)} \cdot \text{s}$  以下、又は測定周波数 0.021 Hz における体積抵抗率が  $2.19 \times 10^{12} \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  以上  $1.10 \times 10^{14} \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  以下の範囲であることが好ましい。

10

【0038】

多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子は、本開示のトナー用外添剤の特性を損なわない範囲で、必要に応じて更に疎水化処理等の表面処理を行ってもよい。疎水化処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤が挙げられる。これらの処理剤は単独で又は併用して用いられてもよい。

【0039】

次に、本開示のトナー用外添剤を用いたトナーについて説明する。

本開示のトナーは、トナー粒子と、該トナー粒子の表面のトナー用外添剤と、を含有するトナーであって、

20

該トナー用外添剤が本開示のトナー用外添剤である、トナーである。

【0040】

トナー粒子は、公知の結着樹脂、着色剤、ワックスなどを含有してもよい。また、本発明の特性を損なわない範囲で、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよい。さらに、該トナー粒子に本開示の外添剤以外の外添剤を添加してもよい。

【0041】

トナー粒子の製造方法は特に限定されず、例えば、粉碎法、乳化凝集法、懸濁重合法及び溶解懸濁法などの製造方法を用いることができる。また、トナー粒子に対して、公知の製法で本開示のトナー用外添剤を外添することが出来る。トナー粒子の重量平均粒径 ( $D_4$ ) は、好ましくは  $4 \sim 12 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $5 \sim 8 \mu\text{m}$  である。

30

【0042】

本開示のトナー用外添剤を用いて作製したトナーは、チャージアップを抑制し、良好な現像性と転写性を共存させるためには、0.021 Hz における体積抵抗率が  $1.15 \times 10^{13} \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  以上  $1.00 \times 10^{14} \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}$  以下であることが好ましい。

【0043】

結着樹脂としては、トナー粒子を形成できるものであれば特に制限はない。例えば、以下の各種の樹脂を例示することができる。スチレン樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、及びそれらの樹脂を任意に結合させたハイブリッド樹脂など。

40

【0044】

着色剤としては、公知の有機顔料又は染料、カーボンブラック、磁性体などが挙げられる。顔料は単独で使用しても、染料と顔料を併用してもよい。

【0045】

マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、81:2、81:3、81:4、81:5、8

50

3、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、185、202、206、207、209、238、269、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35が挙げられる。

【0046】

シアン用着色顔料としては、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などが挙げられる。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などが挙げられる。

【0047】

イエロー用着色顔料としては、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などの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1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20が挙げられる。

【0048】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、チタンブラック；酸化鉄；イエロー、マゼンタ、及びシアン用着色剤を用いて黒色に調色されたものが挙げられる。

【0049】

トナー粒子中の着色剤の含有量は、目的とする着色効果を得ることができる量であればよく、特に限定されない。例えば、結着樹脂又は重合性単量体100質量部に対して、3.0質量部～15.0質量部とするとよい。

【0050】

ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャー・トロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスなどの天然ワックス及びそれらの誘導体などが例示できる。該誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール、ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、又はそれらの化合物の酸アミドやエステル、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスなどが挙げられる。ワックスは単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。トナー粒子中のワックスの含有量は、結着樹脂又は重合性単量体100質量部に対して、2.5質量部～15.0質量部であることが好ましい。

【0051】

荷電制御剤としては、公知のものが使用できる。トナー粒子を負荷電性に制御する荷電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する高分子化合物；サリチル酸誘導体及びその金属錯体；モノアゾ金属化合物；アセチルアセトン金属化合物；芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、又はポリカルボン酸及びその金属塩、無水物又はエステル類；ビスフェノールなどのフェノール誘導体類；尿素誘導体；ホウ素化合物；カリックスアレーンなどが挙げられる。負帯電性に制御する荷電制御剤は単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。一方、トナー粒子を正荷電性に制御する荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩などによるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブ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などの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩などの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

10

20

30

40

50

キ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りん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、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類などが挙げられる。正帯電性に制御する荷電制御剤は単独で、又は2種以上を組み合わせることができる。トナー粒子中の荷電制御剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下が好ましく、より好ましくは0.1質量部以上5.0質量部以下である。

#### 【0052】

以下に、外添剤及びトナーの各種物性の測定方法について述べる。

#### <外添剤及びトナーの比誘電率及び体積抵抗率>

外添剤及びトナーの電気特性は、平行平板コンデンサ法を用いたインピーダンス測定によって、空気と粉体の静電容量及び導電率を測定することで評価する。

#### 【0053】

装置は、4端子サンプルホルダーSH2-Z(東陽テクニカ社製)とトルクレンチアダプタSH-TRQ-AD(東陽テクニカ社製、オプション)から構成される粉体測定用治具、及び、材料試験システムModuLab XMMTS(ソーラートロン社製)を使用する。また、商用電源ノイズを抑制するためのノイズカットトランスNCT-I31.4kVA(電研精機研究所社製)及び電磁波ノイズを抑制するためのシールドボックスを使用する。

#### 【0054】

粉体測定用治具は、4端子サンプルホルダーとオプションであるトルクレンチアダプタSH-TRQ-ADを用い、平行平板電極として、上部電極(25mmベタ電極)SH-H25AU、液体/粉体用の下部電極(中心電極10mm;ガード電極26mm)SH-2610AUを使用し、最大500Vp-p、DC~AC1MHzの電気信号に対し、0.1~1Tの抵抗が測定可能な構成とする。また、粉体サンプルの圧力調整を行うために、4端子サンプルホルダーに備えられた、上・下部電極間の膜厚測定に用いるマイクロメータにトルクレンチアダプタSH-TRQ-ADを取り付けてある。加圧管理に用いるトルクドライバーとしては、トルクドライバーRTD15CN、RTD30CN(東日製作所社製)、及び6.35mm角形ビットを用い、トナー測定の締め付けトルクを6.5cN・m、外添剤の締め付けトルクを20.0cN/mに管理可能な構成とする。

#### 【0055】

電氣的AC特性の測定は、材料試験システムModuLab XMMTS(ソーラートロン社製)を用いて、インピーダンス測定を実施する。ModuLab XMMTSは、制御モジュールXMMAT1MHz、高電圧モジュールXMMHV100、フェムト電流モジュールXMMFA、周波数応答分析モジュールXMMRA1MHzから構成され、制御ソフトウェアは、同社製XM-studio MTS Ver.3.4を使用する。

#### 【0056】

トナーなど絶縁性を示す粉体材料の測定条件は、測定のみを行うNormal Modeとし、ACレベル7Vrms、DCバイアス0V、掃引周波数1MHz~0.01Hz(12points/decade又は6points/decade)とする。また、外添剤など導電性の高い粉体材料の場合は、測定器の測定可能な電流レンジ域となるように、ACレベルを $7 \times 10^{-3}$  Vrms以上7Vrms以下の範囲内から設定する。

#### 【0057】

さらに、ノイズ抑制と測定時間の短縮を鑑み、掃引周波数ごとに下記の設定を追加する。

掃引周波数1MHz~10Hz 測定積分時間64サイクル

10

20

30

40

50

掃引周波数 10 Hz ~ 1 Hz 測定積分時間 24 サイクル

掃引周波数 1 Hz ~ 0.01 Hz 測定積分時間 1 サイクル

以上の測定条件により、電氣的 AC 特性であるインピーダンス特性の測定を実施する。

【0058】

上記条件で測定を行うことで、平行平板コンデンサ法に基づいた粉体測定治具を使用し、10 mmの測定電極 S、加圧トルクに応じた膜厚 d に於ける空気とサンプルのインピーダンス特性が得られる。

【0059】

得られた空気とサンプルのインピーダンス特性から、測定系のデータ補正処理を行い、信頼性の高い静電容量 C、コンダクタンス（導電性）G を得る。得られた静電容量 C、コンダクタンス（導電性）G、及び、粉体測定治具の幾何学的形状（平行平板の電極サイズ S とサンプル膜厚）から、電気物性である比誘電率と導電率を求める。

10

【0060】

初めて4端子サンプルホルダー SH2-Z を使用する場合、粉体測定治具に使用する4端子サンプルホルダー SH2-Z には個体差があることから、最適な測定条件を見出すための、以下の二つの検証を実施しておく必要がある。一つ目の検証は、4端子サンプルホルダーの膜厚依存特性である。空気の厚さ（上部-下部電極間距離）依存性を測定し、静電容量の理論値と測定値の誤差を確認し、測定誤差が最小となる最適範囲又は最適値となる膜厚を把握する。二つ目の検証は、メカニカル誤差の測定である。粉体サンプルの測定は、体積密度を一定に保つために、トルク管理をした負荷を加える。これに対して、空気の測定では無負荷状態である。このとき、機械的な加工精度などの寸法の影響により、膜厚誤差を生じる。したがって、締め付けトルク管理値（本治具では、6.5 cN・m）の負荷状態と無負荷状態のオフセット値を確認し、これをオフセット補正值とする。

20

【0061】

具体的なサンプルの作製及び測定手順は、次の通りである。

(1) 下部電極の中心電極部に、粉体サンプルを盛り、高さ 5 mm の台形状となるように成形する。

(2) 粉体サンプルを盛りつけた下部電極を4端子サンプルホルダー SH2-Z に取り付け、上部電極を下降させる。

(3) このとき、上部電極を、不用意に回転しない様に、一定に保ちながら、粉体サンプルの上端部まで下降させる。

30

(4) 上部電極を左右に回転させながら、粉体サンプルが平滑となるように平滑処理を行う。

(5) マイクロメータを用いて、所定の膜厚となるように調整しながら、かつ、上部電極の回転方向を一律の一定方向に保つ。

(6) トナーの場合は、締め付けトルクを 6.5 cN・m に管理したトルクドライバーを用いて、加圧する。また、外添剤の場合は締め付けトルクを 20.0 cN・m に管理したトルクドライバーを用いて、加圧する。

(7) マイクロメータを用いて、粉体サンプルの膜厚を測定する。

(8) 上記条件で、インピーダンス測定を実施する。

40

(9) 測定終了後、上部電極を上昇させ、下部電極を取り外す。このとき、4端子サンプルホルダーの下部電極用コンタクト端子に粉体サンプルが入らない様、十分に注意しながら下部電極を取り外し、マスキングテープで保護する。

(10) 上・下部電極を洗浄する。

(11) マスキングテープを除去し、下部電極を取り付ける。

(12) 工程(7)で求めた、サンプル膜厚 d に対し、無負荷状態のオフセット補正を加味した、空気の厚さ t となるように調整し、かつ、上部電極の回転方向を一律の一定方向に保つ。

(13) 空気のインピーダンス測定を実施する。

(14) 工程(13)で測定した空気の測定データ（誘電正接； $\tan \delta$ ）が 100 Hz

50

～ 0.021 Hz の周波数域にて、0.001 より大きくなる場合は、洗浄不足であるため、工程(10)の洗浄工程より、改めて作業をやり直す。

なお、測定は25 で実施する。

#### 【0062】

具体的なデータ処理手順は、次の通りである。

(15) 測定した空気のインピーダンス特性から、理論値に対する位相特性の誤差を算出し、材料試験システム ModuLab X M M T S (ソーラトロン社製)の位相補正データを得る。

(16) 工程(15)で算出した位相補正データを、工程(13)で測定した空気のインピーダンス特性に適用し、位相補正処理を施した空気のインピーダンス特性を得る。 10

(17) 位相補正された空気のインピーダンス特性のアドミッタンス  $Y_a = G_a + j C_a$  から、静電容量  $C_a$  を算出すると共に、理論値との誤差を算出し、膜厚誤差に対する補正データを 得る。

(18) 工程(8)で測定した粉体サンプルのインピーダンス特性に対し、工程(15)で得られた位相補正処理を適用する。

(19) 工程(18)の位相補正処理が施された特性の複素アドミッタンス  $Y_m = G_m + j C_m$  に対して、工程(17)で求めた空気の静電容量  $C_a$  とその補正データを 用いて計算することで、信頼性の高い粉体サンプルの比誘電率と導電率が得られる。

#### 【0063】

以下、電気物性である比誘電率、体積抵抗率の定量化手法について記載する。 20

(比誘電率の定量化手法)

比誘電率は粒子の帯電特性に係る因子であり、比誘電率の増加が見られれば、多価酸金属塩粒子によりシリカ粒子の表面処理が施されたことを確認することができる。本開示の外添剤では、シリカ粒子表面に存在する水酸基に、多価酸金属塩粒子が化学吸着することで、静電容量が増加し、比誘電率が大きくなると考えられる。具体的には、図2に示すように、未処理のシリカ粒子(後述する実施例における外添剤16)に対し、表面処理剤であるチタンラクテートの添加量に応じて、比誘電率が増加し、飽和する特性が得られる(後述する実施例における外添剤1、2、及び3)。粉体サンプルの配向分極成分を示す比誘電率は、測定した高周波数域での誘電正接  $\tan \delta$  が最小となる周波数に於ける比誘電率の値を用いる。 30

#### 【0064】

(導電性指標 / の定量化手法)

一般的に、誘電体(絶縁体)の導電率 は、角周波数に比例する特性を有するため、導電性パラメータ値には、導電率 を角周波数 で除算した導電性指標 / を用いるのが有用である。導電性指標 / は、誘電正接  $\tan \delta$  と同様の周波数特性を示し、電極界面成分と粉体バルク成分の誘電緩和が異なる場合、極大値を有する特性が得られる。導電性指標 / の極大値は、粒子内部、粒子表面、及び(粒子 粒子)界面を含めた粉体バルクに対する導電性を示していると考えられる。そこで、該極大値を粉体バルク成分の導電性パラメータとして定義する。

シリカ粒子表面に存在する水酸基が解離することで、導電性が生じていると考えられる 40。そのため、該水酸基に対し、表面処理剤が化学吸着することで、導電性因子である解離する水酸基の数が減少し、導電性も減少すると考えられる。具体的には、図3に示すように、未処理のシリカ粒子(外添剤16)に対し、表面処理剤の成分であるチタンラクテートの添加量に応じて、導電性指標 / が減少する特性が得られ、一般的な疎水化処理と同様の特性を示す(外添剤1、2、及び3)。また、外添剤1、2、及び3の導電性指標 / の極大値が得られる周波数特性は1 Hzであったことから、外添剤の導電性指標 / としては1 Hzに於ける値を用いる。

#### 【0065】

(導電率、体積抵抗率の定量化手法)

静電容量性と導電性を併せ持つ粉体サンプルは、RC並列回路モデルとして認識するこ 50

とができ、低周波数域に於ける導電率が一定値を示す。該導電率の逆数を体積抵抗率として定義する。

【0066】

誘電体（絶縁体）の粉体サンプルは、測定装置の測定可能レンジを外れている為、真の体積抵抗率を求めることが困難である。そこで、測定装置の確度が保証できる測定周波数0.021 Hzに於ける導電率を用い、この逆数を体積抵抗率（ $f = 0.021 \text{ Hz}$ ）と定義する。

【0067】

<多価酸金属塩粒子の検出方法>

飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用いて、シリカ粒子表面に存在する多価酸金属塩粒子を以下の方法により検出する。 10

【0068】

外添剤サンプルをTOF-SIMS（TRIFTIV：アルバック・ファイ社製）を用いて以下の条件で分析する。

- ・一次イオン種：金イオン（ $\text{Au}^+$ ）
- ・一次イオン電流値：2 pA
- ・分析面積：300 × 300  $\mu\text{m}^2$
- ・画素数：256 pixel × 256 pixel
- ・分析時間：3 min
- ・繰り返し周波数：8.2 kHz 20
- ・帯電中和：ON
- ・二次イオン極性：Positive
- ・二次イオン質量範囲： $m/z$  0.5 ~ 1850
- ・試料基板：インジウム

【0069】

上記分析により得られたピークから、シリカ粒子表面に存在する多価酸金属塩粒子を同定する。金属イオンと多価酸イオンとを含む二次イオン（例えばリン酸とチタン化合物との塩の場合は $\text{TiPO}_3$ （ $m/z$  127）、 $\text{TiP}_2\text{O}_5$ （ $m/z$  207）など）に由来するピークが検出される場合、シリカ粒子表面に多価酸金属塩粒子が存在している。

【0070】 30

<シリカ粒子中の多価酸金属塩粒子の含有量の測定方法>

シリカ粒子中の多価酸金属塩粒子の含有量は、蛍光X線の測定により算出する。各元素の蛍光X線の測定は、JISK 0119-1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。測定装置としては、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」（PANalytical社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver. 4.0F」（PANalytical社製）を用いる。なお、X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径（コリメーターマスキ径）は27 mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーションナルカウンタ（PC）を用い、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ（SC）を用いる。 40

【0071】

測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中に、トナー4.0 gを入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」（前川試験機製作所社製）を用いて、20 MPaで、60秒間加圧し、厚さ2 mm、直径39 mmに成型したペレットを用いる。前記条件で測定を行い、得られたX線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりのX線光子の数である計数率（単位：cps）からその濃度を算出する。

【0072】

<シリカ粒子及び外添剤粒子の個数平均粒径の測定方法>

シリカ粒子及び外添剤粒子の粒度分布は、動的光散乱式粒度分布径ナノトラックUPA-EX150（日機装製）を用い、該装置の操作マニュアルに従い測定する。具体的 50

には、該測定装置の試料導入部で、透過率が測定可能範囲内（70%～95%）になるように、測定試料を調整し、個数分布基準の累積50%に相当する粒子径（メジアン径）を測定する。

【0073】

< コア粒子のBET比表面積の測定方法 >

シリカ粒子等のコア粒子のBET比表面積は、BET法（好ましくはBET多点法）に従って、動的定圧法による低温ガス吸着法により求めることができる。例えば、比表面積測定装置「ジェミニ2375 Ver. 5.0」（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて測定することにより、BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）を算出した。具体的には、以下のような手順で測定する。

10

【0074】

空のサンプルセルの質量を測定した後、サンプルセルに測定試料をセル体積の約80%になるよう充填する。さらに、脱ガス装置に、試料が充填されたサンプルセルをセットし、室温で7時間脱ガスを行う。脱ガス終了後、サンプルセル全体の質量を測定し、空サンプルセルとの差から試料の正確な質量を算出する。次に、BET測定装置のバランスポートおよび分析ポートに空のサンプルセルをセットする。所定の位置に液体窒素の入ったデュワー瓶をセットし、飽和蒸気圧（ $P_0$ ）測定コマンドにより、 $P_0$ を測定する。 $P_0$ 測定終了後、分析ポートに脱ガス調製されたサンプルセルをセットし、サンプル質量および $P_0$ を入力後、BET測定コマンドにより測定を開始する。後は自動でBET比表面積が算出される。

20

【0075】

< トナー粒子の重量平均粒径（ $D_4$ ）の測定方法 >

トナー（粒子）の重量平均粒径（ $D_4$ ）は、 $100\ \mu\text{m}$ のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

30

【0076】

なお、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。前記専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、 $K_d$ 値は「標準粒子 $10.0\ \mu\text{m}$ 」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを $1600\ \mu\text{A}$ に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を $2\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 以下に設定する。

40

【0077】

具体的な測定法は以下の通りである。

（1）Multisizer 3専用のガラス製 $250\ \text{mL}$ 丸底ビーカーに前記電解水溶液約 $200\ \text{mL}$ を入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

（2）ガラス製の $100\ \text{mL}$ 平底ビーカーに前記電解水溶液約 $30\ \text{mL}$ を入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる $\text{pH}7$ の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製

50

)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

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

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

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

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

#### 【0078】

<シリカ粒子表面の多価酸金属塩粒子の確認方法>

外添剤において、粒子状の多価酸金属塩によりシリカ粒子が表面処理されていることは、走査電子顕微鏡(SEM、TEM)により確認することができる。TEMによる観察は、以下の手順で行う。

#### 【0079】

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、シリカ粒子の断面を以下の方法により観察する。

まず、常温硬化型のエポキシ樹脂中にシリカ粒子を十分分散させた後、40の雰囲気下で2日間硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド刃を備えたマイクロトーム(EMUC:Leica社製)を用い、厚さ50nmの薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを、TEM(JEM2800型:日本電子社製)を用いて加速電圧200V、電子プローブサイズ1mmの条件で50万倍の倍率に拡大し、シリカ粒子の断面を観察する。この際、シリカ粒子の個数平均粒径の測定法に従い測定した際の個数平均粒径の0.9~1.1倍の最大径を有するシリカ粒子の断面を選択する。この際、シリカ粒子表面に多価酸金属塩粒子が存在していることを確認することができる。また、確認される多価酸金属塩粒子(一次粒子)の断面積を測定して、円相当径を算出する。100個以上の粒子に対して同様の処理を行い、一次粒子の個数平均粒径を算出する。

#### 【0080】

続いて、得られた断面の構成元素を、エネルギー分散型X線分光法(EDX)を利用して解析し、EDXマッピング像(256ピクセル×256ピクセル、2.2nm/ピクセル、積算回数200回)を作製する。作製したEDXマッピング像において、シリカ粒子内部に珪素、シリカ粒子表面に多価酸金属塩元素に由来するリン、チタンなどのシグナルを観察することが出来る。更に、上述した飛行時間型二次イオン質量分析法により分析(TOF-SIMS分析)することで、多価酸と第4族元素を含む化合物との反応物が存在すると判断する。

#### 【0081】

<トナーからの、外添剤の分離>

トナーから外添剤を分離する際は、以下の方法で分離させる。

トナー1gを秤量し、「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)1mgを添加した水100mlに分散させる。分散液に超音波を照射し遠心

10

20

30

40

50

分離器で所定の強度で処理し上澄みを乾固することで、外添剤単体のみを分離する。

【実施例】

【0082】

以下、本開示を製造例及び実施例によりさらに具体的に説明するが、これらは本開示を何ら限定するものではない。なお、実施例中で使用する部は全て質量部を示す。

【0083】

<シリカ粒子1の製造例>

攪拌機、滴下ノズル、温度計を具備した1.5Lのガラス製反応容器にメタノール50部、10質量%アンモニア水70部を添加して混合し、アルカリ触媒溶液を得た。このアルカリ触媒溶液を30に調整した後、攪拌しながら、テトラメトキシシラン(TMOS)100部と8.0質量%アンモニア水20部とを同時に60分間にわたり滴下して、親水性の球状シリカ粒子分散液を得た。得られた球状シリカ粒子分散液を濾過、洗浄、乾燥し、ゾルゲルシリカ粒子であるシリカ粒子1を得た。得られたシリカ粒子1の個数平均粒径は100nmであった。

10

【0084】

<シリカ粒子2～9の製造例>

シリカ粒子1の製造において、アルカリ触媒溶液の調整温度及び添加量、並びにテトラメトキシシランの滴下時間を適宜変更した以外はシリカ粒子1の製造例と同様にして、ゾルゲルシリカ粒子であるシリカ粒子2～9を得た。得られたシリカ粒子2～9の物性を表1に示す。

20

【0085】

<シリカ粒子10、11>

シリカ粒子10として、粒径7nmの乾式シリカ粒子(AEROSIL(登録商標)300 日本アエロジル株式会社製)を用意し、シリカ粒子11として、粒径600nmの乾式シリカ粒子(SO-E2 株式会社アドマテックス製)を用意した。シリカ粒子10、11の物性を表1に示す。

【0086】

【表1】

表1

シリカ粒子No.	個数平均粒子径(nm)	シリカ粒子比表面積(m <sup>2</sup> /g)	製法	表面処理	製品名	メーカー
1	100	29.0	湿式	無し	—	—
2	10	210.5	湿式	無し	—	—
3	30	81.7	湿式	無し	—	—
4	50	52.6	湿式	無し	—	—
5	70	39.4	湿式	無し	—	—
6	200	16.0	湿式	無し	—	—
7	300	11.3	湿式	無し	—	—
8	400	8.8	湿式	無し	—	—
9	500	7.3	湿式	無し	—	—
10	7	286.1	乾式	無し	AEROSIL(登録商標)300	日本アエロジル(株)
11	600	6.2	乾式	無し	SO-E2	(株)アドマテックス

30

40

【0087】

<外添剤1の製造例>

・イオン交換水

100.0部

50

・リン酸ナトリウム（12水和物）〔ラサ工業（株）製〕 8.5部

上記成分を混合し、リン酸水溶液を作成した。次いで、反応容器内にリン酸水溶液63.0部及びシリカ粒子1:7.0部を添加し、55℃で、T.K.ホモミクサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて12,000rpmにて攪拌し、チタンラクテート44%水溶液（TC-310:マツモトファインケミカル社製）13.8部を添加した。その後、プロペラ攪拌羽根を用いて混合しながら、1.0mol/LのNaOH水溶液を用いてpHを9.5に調整し、温度は55℃のまま攪拌しながら3時間保持した。

【0088】

温度を25℃に下げたのち、遠心分離で固形分を取り出した。その後、イオン交換水に再度分散し遠心分離で固形分を取り出すという工程を3回繰り返し、ナトリウムなどのイオンを除去した。再度、イオン交換水に分散させ、スプレードライで乾燥し、リン酸とチタン化合物との塩の粒子により被覆されたシリカ粒子を得た。これを外添剤1とした。外添剤1を飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）にて確認した結果、リン酸とチタン化合物との塩に由来するピークが観測された。また、蛍光X線により、リン酸とチタン化合物との塩の粒子の含有量を算出した。その他の物性を表2に示す。なお、外添剤1の導電性指標 / の極大値が得られる周波数は、1Hzであった。

10

【0089】

<外添剤2~11の製造例>

外添剤1の製造例において、シリカ粒子の種類、チタンラクテートの添加量を表2に示す通りに変更した以外は外添剤1の製造例と同様にして、外添剤2~11を得た。得られた外添剤2~11は、いずれもリン酸とチタン化合物との塩に由来するピークが観測された。その他の物性を表2に示す。

20

なお、外添剤2及び3の導電性指標 / の極大値が得られる周波数は、1Hzであった。

【0090】

<外添剤12の製造例>

シリカ粒子11を用い、チタンラクテートの添加量を表2に示す量へ変更した以外は外添剤1の製造例と同様にして、外添剤12を得た。得られた外添剤12は、いずれもリン酸とチタン化合物との塩に由来するピークが観測された。その他の物性を表2に示す。

30

【0091】

<外添剤13の製造例>

シリカ粒子10を用い、チタンラクテートの添加量を表2に示す量へ変更した以外は外添剤1の製造例と同様にして、外添剤13を得た。得られた外添剤13は、リン酸とチタン化合物との塩に由来するピークが観測された。その他の物性を表2に示す。

【0092】

<外添剤14の製造例>

外添剤1の製造例において、リン酸ナトリウムに代えて炭酸ナトリウムに変更した以外は外添剤1の製造例と同様にして、外添剤14を得た。得られた外添剤14は、いずれも炭酸チタン化合物に由来するピークが観測された。その他の物性を表2に示す。

40

【0093】

<外添剤15の製造例>

外添剤1の製造例において、リン酸ナトリウムに代えて硫酸ナトリウムに変更した以外は外添剤1の製造例と同様にして、外添剤15を得た。得られた外添剤15は、いずれも硫酸チタン化合物に由来するピークが観測された。その他の物性を表2に示す。

【0094】

<外添剤16>

外添剤16として、シリカ粒子1を用いた。

【0095】

<外添剤17の製造例>

出発原料としてTiO<sub>2</sub>を50質量%含有しているイルメナイト鉱石を使用した。この

50

原料を 150 で 2 時間乾燥させた後、硫酸を添加して溶解させることによって、TiO<sub>2</sub> の水溶液を得た。これを濃縮し、ルチル結晶を持つチタニアゾルをシードとして 4.5 質量部を添加した後、110 で加水分解を行い、不純物を含有している TiO(OH)<sub>2</sub> のスラリーを得た。このスラリーに対して pH 5 ~ 6 で繰り返し水洗浄を行い、硫酸、FeSO<sub>4</sub>、及び不純物を十分に除去した。そして、高純度のメタチタン酸〔TiO(OH)<sub>2</sub>〕のスラリーを得た。このスラリーを濾過し、180 で 2 時間焼成した後、微粒子の凝集体がなくなるまで、繰り返しジェットミルにより解砕処理を行った。この酸化チタンをエタノール中に分散させ、酸化チタン固形分 100 質量部に対して、4.6 質量%のイソブチルトリメトキシシランと 4.6 質量%のトリフロロプロピルトリメトキシシランを、粒子の合一が生じないように十分に攪拌しながら滴下混合し、反応させた。さらに、十分に攪拌しながら、スラリーの pH を 6.5 に調整した。これを、ろ過、乾燥した後、170 で 2 時間加熱処理し、その後、酸化チタンの凝集体がなくなるまで、繰り返しジェットミルにより解砕処理を行い、酸化チタン粒子を得た。これを外添剤 17 とした。得られた外添剤 17 の物性を表 2 に示す。

10

【0096】

< 外添剤 18 の製造例 >

出発原料として TiO<sub>2</sub> を 50 質量%含有しているイルメナイト鉱石を使用した。この原料を 150 で 2 時間乾燥させた後、硫酸を添加して溶解させることによって、TiO<sub>2</sub> の水溶液を得た。これを濃縮し、ルチル結晶を持つチタニアゾルをシードとして 4.5 質量部を添加した後、110 で加水分解を行い、不純物を含有している TiO(OH)<sub>2</sub> のスラリーを得た。このスラリーを pH 5 ~ 6 で繰り返し水洗浄を行い、硫酸、FeSO<sub>4</sub>、及び不純物を十分に除去した。そして、高純度のメタチタン酸〔TiO(OH)<sub>2</sub>〕のスラリーを得た。このスラリーを濾過し、180 で 2 時間焼成した後、微粒子の凝集体がなくなるまで、繰り返しジェットミルにより解砕処理を行い、酸化チタンコア粒子を得た。酸化チタンコア粒子の BET 比表面積を測定したところ、75.3 m<sup>2</sup>/g であった。

20

【0097】

次に、下記成分を混合しリン酸水溶液を作製した。

- ・イオン交換水 100.0 部
- ・リン酸ナトリウム (12 水和物)〔ラサ工業(株)製〕 8.5 部

30

【0098】

次いで、反応容器内にリン酸水溶液 63.0 部、及び酸化チタンコア粒子 7.0 部を添加し、55 で、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて、12,000 rpm にて攪拌し、チタンラクテート 44% 水溶液 (TC-310: マツモトファインケミカル社製) 3.27 部を添加した。その後、プロペラ攪拌羽根を用いて混合しながら、1.0 mol/L の NaOH 水溶液を用いて pH を 9.5 に調整し、温度は 55 のまま攪拌しながら 3 時間保持した。温度を 25 に下げたのち、遠心分離で固形分を取り出した。その後、イオン交換水に再度分散し遠心分離で固形分を取り出すという工程を 3 回繰り返し、ナトリウムなどのイオンを除去した。再度、イオン交換水に分散させ、スプレードライで乾燥し、リン酸とチタン化合物との塩の粒子により被覆された酸化チタン粒子を得た。これを外添剤 18 とした。外添剤 18 を飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) にて確認した結果、リン酸とチタン化合物との塩に由来するピークが観測された。また、その他の物性を表 2 に示す。

40

【0099】

< 外添剤 19 の製造例 >

気相合成法により得た体積中位径 (D50) 80 nm の乾式シリカ粉体 100 質量部と、体積中位径 (D50) 15 nm のチタニア粉体 (日本アエロジル株式会社製「AEROXIDE (登録商標) NKT90」 25 質量部とを、ピンミル (株式会社奈良機械製作所製「サンプルミル SAM-0 型」) を用いて回転速度 600 rpm の条件で 30 秒間混合した。その結果、シリカ粉体に含まれる各シリカ粒子の表面に複数のチタニア粒子 (

50

外添チタニア粒子)が付着した、シリカ-チタニア複合粒子が得られた。これを外添剤 19とした。外添剤 19の物性を表 2 に示す。

【 0 1 0 0 】

【 表 2 】

表 2

外添剤 No.	コア種	シリカ粒子 No.	コア粒子 BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面処理	チタンラクテート添加量 (部)	多価酸チタン塩粒子の一次粒子の個数平均粒径 (nm)	多価酸チタン塩粒子含有量 (%)	比誘電率 ε <sub>r</sub>	f=1Hz における導電性指標 κ/ω (S/m)・s	f=0.021Hz における体積抵抗率 1/κ (Ω・m)	体積抵抗率 1/κ (Ω・m)
1	シリカ	1	29.0	リン酸チタン	13.8	2.2	0.15	2.20	4.51×10 <sup>-13</sup>	2.19×10 <sup>13</sup>	—
2	シリカ	1	29.0	リン酸チタン	6.9	2.1	0.08	2.17	7.28×10 <sup>-13</sup>	8.00×10 <sup>12</sup>	—
3	シリカ	1	29.0	リン酸チタン	4.6	2.2	0.05	2.12	8.18×10 <sup>-13</sup>	6.29×10 <sup>12</sup>	—
4	シリカ	2	210.5	リン酸チタン	99.9	2.2	0.15	2.20	4.51×10 <sup>-12</sup>	2.19×10 <sup>12</sup>	—
5	シリカ	3	81.7	リン酸チタン	38.8	2.2	0.15	2.20	1.50×10 <sup>-12</sup>	6.58×10 <sup>12</sup>	—
6	シリカ	4	52.6	リン酸チタン	25.0	2.1	0.15	2.20	9.02×10 <sup>-13</sup>	1.10×10 <sup>13</sup>	—
7	シリカ	5	39.4	リン酸チタン	18.7	2.1	0.15	2.20	6.44×10 <sup>-13</sup>	1.54×10 <sup>13</sup>	—
8	シリカ	6	16.0	リン酸チタン	7.6	2.0	0.15	2.20	2.26×10 <sup>-13</sup>	4.39×10 <sup>13</sup>	—
9	シリカ	7	11.3	リン酸チタン	5.4	2.0	0.15	2.20	1.50×10 <sup>-13</sup>	6.58×10 <sup>13</sup>	—
10	シリカ	8	8.8	リン酸チタン	4.2	2.0	0.15	2.20	1.13×10 <sup>-13</sup>	8.77×10 <sup>13</sup>	—
11	シリカ	9	7.3	リン酸チタン	3.5	2.0	0.15	2.20	9.02×10 <sup>-14</sup>	1.10×10 <sup>14</sup>	—
12	シリカ	11	6.2	リン酸チタン	2.9	2.1	0.15	2.19	7.56×10 <sup>-14</sup>	1.32×10 <sup>14</sup>	—
13	シリカ	10	286.1	リン酸チタン	135.7	2.2	0.15	2.21	6.44×10 <sup>-12</sup>	1.54×10 <sup>12</sup>	—
14	シリカ	1	29.0	炭酸チタン	13.8	2.2	0.15	2.20	6.37×10 <sup>-13</sup>	1.41×10 <sup>13</sup>	—
15	シリカ	1	29.0	炭酸チタン	13.8	2.3	0.15	2.19	7.82×10 <sup>-13</sup>	3.79×10 <sup>13</sup>	—
16	シリカ	1	29.0	無し	—	-	—	1.79	3.86×10 <sup>-12</sup>	1.69×10 <sup>11</sup>	—
17	チタニア	—	—	無し	—	-	—	5.00	8.99×10 <sup>-10</sup>	—	1.74×10 <sup>8</sup>
18	チタニア	—	75.3	リン酸チタン	35.7	2.3	0.15	同定不能	同定不能	—	6.51×10 <sup>3</sup>
19	シリカ	—	—	チタニア付着	—	-	—	1.87	2.48×10 <sup>-11</sup>	—	1.31×10 <sup>10</sup>

10

20

30

40

【 0 1 0 1 】

本開示の外添剤では、未処理シリカ粒子の表面に表面処理剤である多価酸金属塩粒子が化学吸着し、少なくとも多価酸金属塩粒子の一部と未処理シリカ粒子の表面との間で反応が起こり、結合を生じていると考えられる。このことは、電気物性である比誘電率と導電性とが変化していることで、示唆される。その結果を図 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

図 2 に、外添剤 1 ~ 3 及び 16 における比誘電率に対する表面処理剤 (チタンラクテート) の添加量依存性を示し、以下説明する。

50

図 2 から、外添剤 16 (未処理シリカ粒子)の表面に存在する水酸基に、多価酸金属塩粒子が化学吸着することで、帯電特性に寄与する静電容量が向上し、比誘電率が大きくなると考えられる。また、比誘電率は、チタンラクテートの添加量に応じて増加し、飽和することが示された。

#### 【0103】

図 3 に、外添剤 1 ~ 3 及び 16 における導電性の、表面処理剤 (チタンラクテート)の添加量依存性を示し、以下説明する。

外添剤 16 (未処理シリカ粒子)の表面に存在する水酸基に、多価酸金属塩粒子が化学吸着することで、導電性因子である解離する水酸基の数が減少し、導電性が低下する。

#### 【0104】

尚、三津和化学薬品製のリン酸チタン及び三酸化リン酸チタンの導電率は、 $1.27 \times 10^{-4}$ 、及び、 $9.80 \times 10^{-6}$  ( (S/m)・s )であった。このように、一般的には、多価酸金属塩粒子は高い導電性を示す。本開示のトナー用外添剤の導電率を考慮すると、多価酸金属塩粒子がシリカ粒子に単に付着しているのではなく、少なくとも多価酸金属塩粒子の一部がシリカ粒子表面と反応していると考えられる。

#### 【0105】

<トナー粒子 1 の製造例>

[重合性単量体組成物の調製例]

下記組成を混合後、ボールミルで 3 時間分散させた。

・スチレン	82.0 部	20
・アクリル酸 2 - エチルヘキシル	18.0 部	
・ジビニルベンゼン	0.1 部	
・C.I.Pigment Blue 15 : 3	5.5 部	
・ポリエステル樹脂	5.0 部	

[プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物 (ガラス転移温度 65、重量平均分子量 (Mw) 10000、数平均分子量 (Mn) 6000)]

#### 【0106】

得られた分散液を 300 rpm で攪拌しながら 60 に加熱後、12.0 部のエステルワックス (示差走査熱量測定における最大吸熱ピークのピーク温度が 70、数平均分子量 (Mn) が 704)、及び 3.0 部の 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を加え、溶解し、重合性単量体組成物とした。

#### 【0107】

[水系分散媒体の調製例]

高速攪拌装置 T.K. ホモミクサー (プライミクス社製) を取り付けた 2 L 用四つ口フラスコ中にイオン交換水 710 部と 0.1 mol/L - リン酸ナトリウム水溶液 450 部を添加し、12000 rpm で攪拌しながら、60 に加熱した。ここに 1.0 mol/L - 塩化カルシウム水溶液 68.0 部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤としてリン酸カルシウムを含む水系分散媒体を調製した。

#### 【0108】

[造粒・重合工程]

水系分散媒体中に重合性単量体組成物を投入し、回転数 12000 rpm を維持しつつ 15 分間造粒した。その後、高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を交換し、内温を 60 で重合を 5 時間継続させた。その後、内温を 80 に昇温し、さらに 3 時間重合を継続させた。重合反応終了後、80、減圧下で残存単量体を留去した後、30 まで冷却し、重合体微粒子分散液を得た。

#### 【0109】

[洗浄・乾燥工程]

得られた重合体微粒子分散液を洗浄容器に移し、攪拌しながら、希塩酸を添加し、pH 1.5 に調整した。分散液を 2 時間攪拌後、ろ過器で固液分離し、重合体微粒子を得た。

得られた重合体微粒子を、イオン交換水 1.0 L 中に投入して攪拌し、再び分散液とした

10

20

30

40

50

後、ろ過器で固液分離した。この操作を3回行った後、最終的に固液分離した重合体微粒子を、30の乾燥機で十分に乾燥して、重量平均粒径(D4)6.8μmのトナー粒子1を得た。

【0110】

<トナー1の製造例>

100部のトナー粒子1に対して、2.0部の外添剤1を、FMミキサ(日本コークス工業株式会社製)を用いて混合した。該外添条件は、トナー粒子の仕込み量1.8kg、回転数3600rpm、外添時間30分で行った。その後、目開き200μmのメッシュで篩い、トナー1を得た。

【0111】

<トナー2～19の製造例>

トナー1の製造例において使用する外添剤を表3に記載されるように変更した以外は同様に、トナー2～19を得た。

【0112】

<トナー20の製造例>

100部のトナー粒子1に対して、2.0部の外添剤16と1.0部の外添剤17を、FMミキサ(日本コークス工業株式会社製)を用いて混合した。トナー粒子の仕込み量1.8kg、回転数3600rpm、外添時間30分の条件で外添を行った。その後、目開き200μmのメッシュで篩い、トナー20を得た。

【0113】

<実施例1、実施例4～15及び比較例1～5>

トナー1及びトナー4～20の各々について行った評価について、その方法を以下に述べる。なお、評価結果については表3に記載する。評価に際しては、キヤノン製レーザービームプリンタLBP652Cを使用した。シアンカートリッジからトナーを抜き取り、それぞれトナー1、4～20を充填し、下記評価を実施した。

【0114】

<カブリの評価>

外添剤の帯電量制御による性能評価をカブリ評価により実施した。カブリの評価は、チャージアップに厳しい15、湿度10.0%RHの環境下で行い、3000枚の画像出力の後、白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER MODELTC-6DS」(東京電色社製)により測定した出力画像の白地部分の白色度と評価紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、以下の基準で画像カブリを評価した。フィルターはアンバーライトフィルターを用いた。C以上を良好と判断した。

A: 0.5%以下

B: 0.6%以上1.5%以下

C: 1.6%以上2.5%以下

D: 2.6%以上

【0115】

<転写性の評価>

外添剤のリークに伴う性能評価を転写性の評価により実施した。転写性の評価は、転写性に対してより厳しいと想定される高温高湿環境(温度30.0、相対湿度85%)で行った。評価紙は、ラフ紙であるFOX RIVER BOND紙(110g/m<sup>2</sup>)を用いた。ベタ黒画像転写後の感光体上の転写残トナーをポリエステル粘着テープ(No.31B、幅15mm)(日東電工社製)によりテーピングしてはぎ取った。このとき、紙上に貼ったそのテープのマクベス反射濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上に前記テープを貼ったもののマクベス濃度をD、未使用の紙上に貼った前記テープのマクベス濃度をEとした。そして、近似的に以下の式で計算した。数値が大きい方が、転写性が良いことを示す。C以上を良好と判断した。

$$\text{転写性}(\%) = \{ (D - C) / (D - E) \} \times 100$$

A: 転写性が95%以上である。

10

20

30

40

50

- B：転写性が90%以上95%未満である。  
C：転写性が85%以上90%未満である。  
D：転写性が85%未満である。

## 【0116】

## &lt;画像濃度の評価&gt;

外添剤の耐久性に伴う性能評価を画像濃度の変化により実施した。画像濃度の評価は、高温高湿環境（温度30.0、相対湿度80%）で評価を行った。長期耐久試験を想定して、印字率1%となる横線パターンを1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。1枚目、及び、12000枚目での画像濃度の差を測定した。A4のカラーレーザーコピー用紙（キヤノン製、80g/m<sup>2</sup>）を用いた。画像濃度は、5mm×5mmのベタ黒パッチ画像を出力して、反射濃度計であるマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、反射濃度を測定することにより測定した。1枚目と12000枚目の画像濃度の差が小さい方が、耐久性が良いことを示し、C以上を良好と判断した。

- A：画像濃度の差が0.10未満である。  
B：画像濃度の差が0.10以上0.20未満である。  
C：画像濃度の差が0.20以上0.25未満である。  
D：画像濃度の差が0.25以上である。

各評価結果を表3に示す。

## 【0117】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	トナー No.	外添剤 No.	外添剤コア 個数平均粒径 (nm)	表面処理後の 外添剤 個数平均粒径 (nm)	転写性 (耐リーク性)	カブリ (帯電電荷量)	画像濃度の差 (耐久性)
実施例 1	1	1	100	105	A	A	A
実施例 2	2	2	100	103	—	—	—
実施例 3	3	3	100	102	—	—	—
実施例 4	4	13	7	9	C	C	C
実施例 5	5	4	10	14	B	B	B
実施例 6	6	5	30	33	A	A	A
実施例 7	7	6	50	55	A	A	A
実施例 8	8	7	70	74	A	A	A
実施例 9	9	8	200	205	A	A	A
実施例 10	10	9	300	305	A	A	A
実施例 11	11	10	400	405	A	A	A
実施例 12	12	11	500	504	A	B	B
実施例 13	13	12	600	604	A	C	C
実施例 14	14	14	100	105	A	A	A
実施例 15	15	15	100	104	A	A	A
比較例 1	16	16	33	33	D	D	C
比較例 2	17	17	100	100	D	C	B
比較例 3	18	18	100	102	D	D	B
比較例 4	19	19	-	-	D	B	B
比較例 5	20	16&17	-	-	D	B	B

10

20

30

## 【0118】

本開示は、以下の構成に関する。

## (構成 1)

多価酸金属塩粒子により表面処理されたシリカ粒子を含有するトナー用外添剤であって

、該多価酸金属塩粒子が、多価酸とチタン化合物との塩であることを特徴とする、トナー用外添剤。

40

## (構成 2)

前記シリカ粒子中の前記多価酸金属塩粒子の含有量が、0.01質量%以上1.00質量%以下である、構成 1 に記載のトナー用外添剤。

## (構成 3)

前記多価酸が、硫酸、炭酸、及びリン酸からなる群より選ばれる少なくとも一を含有する、構成 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤。

## (構成 4)

前記多価酸がリン酸である、構成 3 に記載のトナー用外添剤。

## (構成 5)

前記シリカ粒子の個数平均粒径が10nm以上500nm以下である、構成 1～4 のい

50

ずれかに記載のトナー用外添剤。

(構成 6)

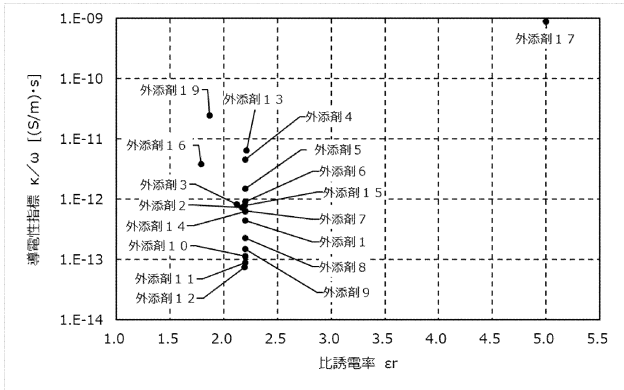
前記シリカ粒子が、ゾルゲルシリカ粒子である、構成 1 ~ 5 のいずれかに記載のトナー用外添剤。

(構成 7)

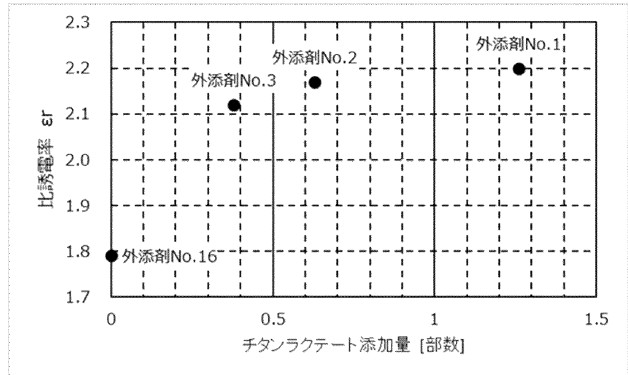
トナー粒子と、該トナー粒子の表面のトナー用外添剤と、を含有するトナーであって、該トナー用外添剤が、構成 1 ~ 6 のいずれかに記載のトナー用外添剤である、トナー。

【図面】

【図 1】



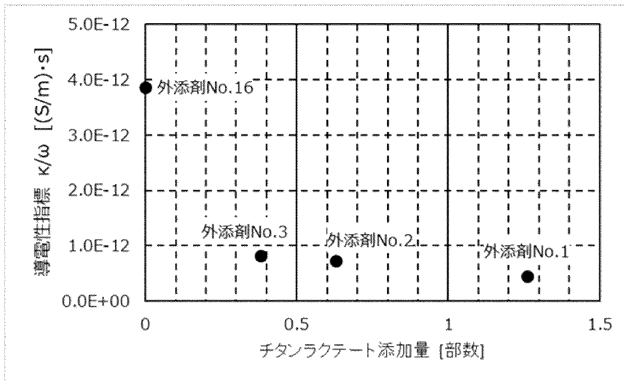
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

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) 2H500 AA09 AA11 CB04 CB12 EA42D EA52D