

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5669541号  
(P5669541)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 9/08 (2006.01)  
G03G 9/087 (2006.01)G03G 9/08 374  
G03G 9/08 375  
G03G 9/08 371  
G03G 9/08 331  
G03G 9/08 381

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-270347 (P2010-270347)  
 (22) 出願日 平成22年12月3日(2010.12.3)  
 (65) 公開番号 特開2011-138121 (P2011-138121A)  
 (43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)  
 審査請求日 平成25年12月3日(2013.12.3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-276355 (P2009-276355)  
 (32) 優先日 平成21年12月4日(2009.12.4)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 渡部 恵美  
 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 池田 直隆  
 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】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、シリカチタニア複合粒子と、疎水化処理されたシリカ微粉体とを有するトナーであって、

該トナー粒子は、チタン元素を30～1000ppm含有しており、

該シリカチタニア複合粒子のシリカの含有量が、55.0～85.0質量%であり、該シリカチタニア複合粒子のX線回折測定により得られるチャートにおいて、 $2\theta = 24.0 \sim 29.0$ の範囲に存在するピークのうち、最も強度の高いピーク及び次いで強度の高いピークについて、低角側のピークの面積値をXaとし、高角側のピークの面積値をXbとしたとき、Xa/Xbが95/5～75/25であり、

該シリカチタニア複合粒子は、疎水化度が55.5～90.0%であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記Xa/Xbが、94.0/6.0～77.0/23.0である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記Xa/Xbが、90/10～85/15である請求項1に記載のトナー。

【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、トナージェット法の如き記録方法に用いられるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で高精細画像を出力する手段が要望されている。そのため、寒冷でしかも乾燥した環境下や、高温高湿環境下においても、環境変動の影響を受けずに高品質な画像を出力する手段が要求されている。

【0003】

一般的にトナーは、母体粒子表面に無機微粉体や樹脂でできた粒子が添加されているものが多い。それらの粒子の存在によって、トナーの帯電性や流動性等の性能が改善されている。

【0004】

しかしながら、異なる2種以上の無機微粉体を使用する場合、長期間の連続使用により、例えば1種の無機微粉体のみが欠落したり埋め込まれたりして、初期の流動性、帯電安定性、環境安定性などの保持が困難であった。そのため、2種以上の化合物を用いて構成されたいわゆる複合粒子の検討がなされている。複合粒子を用いたトナーは、使用された化合物の特性がそれぞれ発現され、連続使用や環境変動等の条件下でも帯電が安定して維持される等、トナー性能を長期に亘り維持する上で有効であることが知られている。例えば、アルミニウム、ホウ素、チタンを含有するシリカ複合粒子を使用することで、長期連続使用時においても初期の帯電特性を保持する技術が提案されている（特許文献1、2）。また、シリカチタニア複合粒子のチタニアの含有量とBET比表面積を規定することで、環境安定性を改善する技術が提案されている（特許文献3）。一方で、シリカチタニア複合粒子のチタニアの含有量と複合粒子の粒径を規定することで、長期放置時の流動性を保持する技術が提案されている（特許文献4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第03587671号公報

【特許文献2】特許第03587672号公報

【特許文献3】特開2006-306651号公報

【特許文献4】特開2008-112046号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前述の特許文献1、2は、長期連続使用時の帯電特性の保持が良好と記載されているが、該複合粒子の疎水化度が不十分であり、高温高湿環境下での連続使用または放置による帯電特性の低下が懸念される。

【0007】

また、前述の特許文献3は、シリカチタニア複合粒子のチタニア含有量を50質量%以上としており、環境安定性および帯電安定性に優れると記載されているが、長期連続使用の場合、流動性と帯電性の低下が懸念される。

【0008】

前述の特許文献4は、シリカチタニア複合粒子のチタニア含有量が多く且つ複合粒子の粒径を規定することで長期放置後の流動性が保持できると記載されているが、高温高湿環境下における流動性の低下が懸念される。

【0009】

本発明は、シリカチタニア複合粒子を有するトナーであって、長期連続使用時または放置後における帯電特性の低下が、抑制されたトナーに関する。また、高温高湿環境下においても良好な帯電特性を保つことができるトナーに関する。

## 【0010】

即ち、本発明は、常温常湿環境下のみならず、高温高湿環境下での長期間に亘る複写又はプリントによっても、トナーの著しい帯電量低下に起因するカブリが発生しないトナーを提供することを目的とする。また、トナー担持体へのトナー融着の発生が抑制されたトナーを提供することを目的とする。更に、トナー規制部材表面に部分的にトナー融着が生じ、トナー規制部材上のトナーコートが不均一になることに起因する、現像スジの発生を抑制できるトナーを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

上記課題を解決するための本発明の特徴は、以下の通りである。

10

## 【0012】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、シリカチタニア複合粒子と、疎水化処理されたシリカ微粉体とを有するトナーであって、

該トナー粒子は、チタン元素を30～1000ppm含有しており、

該シリカチタニア複合粒子のシリカの含有量が、55.0～85.0質量%であり、該シリカチタニア複合粒子のX線回折測定により得られるチャートにおいて、 $2\theta = 24.0 \sim 29.0$ の範囲に存在するピークのうち、最も強度の高いピーク及び次いで強度の高いピークについて、低角側のピークの面積値をXaとし、高角側のピークの面積値をXbとしたとき、 $Xa/Xb$ が $95/5 \sim 75/25$ であり、

該シリカチタニア複合粒子は、疎水化度が55.5～90.0%である  
ことを特徴とする。

20

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、シリカチタニア複合粒子中のシリカの含有量とシリカチタニア複合粒子中のチタニアの結晶構造を規定することで、シリカチタニア複合粒子のトナー粒子表面における分散性を向上でき、また、トナー粒子からの遊離を抑制できるようになる。その結果、長期連続使用時または放置後、更には高温高湿環境下においても帯電特性を良好に保持することができ、カブリや現像スジ等による画質の低下を抑制でき、安定して良好な画像が得られるようになる。

## 【図面の簡単な説明】

30

## 【0014】

【図1】本発明で使用可能な画像形成装置の概略断面図である。

【図2】体積固有抵抗を測定する装置の概略説明図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明に係るシリカチタニア複合粒子は、シリカによる流動性と分散性の効果と、チタニアによる環境安定性の効果を併せ持っているので、トナー表面に存在することでトナー性能をコントロールするのに適した材料である。

## 【0016】

一般的に、チタニアは電気抵抗が低いので、帯電の立ち上がり性の改善に効果的であり、特に長期放置後の初期画像特性の改善に効果的である。しかしながら、チタニアがトナー粒子表面に存在すると、トナー粒子の電荷を逃がしやすくなり、その結果、トナーは帯電量の減衰が起こりやすくなる。特に長期連続使用時において、その現象が顕著になる。

40

## 【0017】

本発明のトナーに含有されるシリカチタニア複合粒子は、シリカを55.0乃至85.0質量%含有する。そのため、チタニアの存在量が表面においてもシリカに比べて少なくなるため、帯電量の減衰を抑制しやすくなる。その一方で、チタニアが本来有している帯電の立ち上がりの改善効果も発現される。尚、本発明において、シリカチタニア複合粒子は、疎水化処理剤などの処理剤で表面処理されていない未処理の粒子を指し、詳細には後述するが、シリカチタニア複合粒子を表面処理して用いてもよく、表面処理を施さずに用

50

いてもよい。

【0018】

シリカチタニア複合粒子のシリカの含有量が55.0質量%より少ないと、シリカでチタニアを覆う構造を形成しにくく、特に長期連続使用時における帯電量の減衰が速くなる。その結果、トナー担持体やトナー規制部材へのトナーあるいはシリカチタニア複合粒子の融着を引き起こし、カブリや現像スジといった画像弊害が発生しやすくなる。シリカチタニア複合粒子のシリカの含有量が85.0質量%より多い、即ちチタニアの含有量が15.0質量%より少ないと、チタニアが有する帯電の立ち上がりの改善効果が十分に発揮されず、特に長期放置後の帯電性に劣るようになる。その結果、長期放置後のトナーの帯電性能が低下し、カブリが発生しやすくなる。

10

【0019】

更に、本発明に含有されるシリカチタニア複合粒子は、X線回折測定により得られるチャートにおいて、 $2\theta = 24.0$ 乃至 $29.0$ の範囲に存在するピークのうち最も強度の高いピークと次いで強度の高いピークについて、低角側のピークの面積値を $X_a$ 、高角側のピークの面積値を $X_b$ としたとき、 $X_a / X_b$ が $95 / 5$ 乃至 $75 / 25$ である。X線回折において $2\theta = 24.0$ 乃至 $29.0$ の範囲に存在するピークのうち強度の大きい2つのピークは、該複合粒子中のチタニアの結晶構造に由来しており、低角側、具体的には $2\theta = 25.3 \pm 0.5$ の存在するピークはチタニア結晶のアナターゼ型のピーク、高角側、具体的には $2\theta = 27.4 \pm 0.5$ の存在するピークはチタニア結晶のルチル型のピークである。つまり、チタニア結晶が混晶系であることを意味している。アナターゼ型は、ルチル型と比較して、結晶の比表面積が大きく、且つ低抵抗といった特徴がある。即ち、比表面積が大きいアナターゼ型を多くすることで、チタニアがシリカに覆われやすい構造に制御されやすくなり、帯電量の減衰を抑制しながら、帯電の立ち上がりの改善効果を発現できると推測している。

20

【0020】

$X_a$ が95より大きいと、電気抵抗が低くなる結果、帯電減衰が速くなる。その結果、長期連続使用時において、帯電量の低下したトナーやそれに伴いトナーから欠落したシリカチタニア複合粒子がトナー担持体やトナー規制部材を汚染し現像スジやトナー融着に伴うカブリといった画像弊害が発生しやすくなる。一方、 $X_a$ が75より小さいと、シリカに覆われにくい構造になってしまい、この場合も長期連続使用時の帯電量の減衰が速くなってしまふ。その結果、トナー担持体やトナー規制部材を汚染し現像スジやトナー融着に伴うカブリといった画像弊害が発生しやすくなる。好ましくは、 $X_a / X_b = 90 / 10$ 乃至 $85 / 15$ であり、上述効果がより一層発現しやすくなる。

30

【0021】

本発明に含有されるシリカチタニア複合粒子は、疎水化处理された上で用いられることが好ましい。疎水化处理されることで、環境変化に影響されにくくなり、特に高温高湿環境下において良好な帯電特性を保持できて好ましい。疎水化处理する場合は、処理後のシリカチタニア複合粒子の疎水化度が、60.0%以上であることが好ましく、より好ましくは70.0%以上である。疎水化度が60.0%以上であると、高温高湿下においても水分の影響を受けにくいため、より良好な帯電特性が得られるようになる。但し、疎水化度を90.0%よりも高くしようとすると、多量の疎水化处理剤を用いる必要が生じ、疎水化处理剤の遊離や処理された複合粒子の流動性の低下が生じることがあるため、疎水化度は90.0%以下であることが好ましい。

40

【0022】

疎水化处理の方法は特に限定されないが、処理剤として使用されるものとしては、例えば、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、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

【0023】

50

また、未処理状態のシリカチタニア複合粒子としては、体積固有抵抗が  $1.0 \times 10^4$  ・m以上  $1.0 \times 10^8$  ・m以下であることが好ましい。疎水化処理後の粒子としては、体積固有抵抗が  $1.0 \times 10^{12}$  ・m以上  $1.0 \times 10^{14}$  ・m以下であることが好ましい。

【0024】

具体的には、疎水化処理されていない粒子での体積固有抵抗が上記の範囲内であれば、チタニアの粒子表面への露出が抑制されており、また、シリカを含有しないチタニア単独粒子がほぼ存在していないことを意味する。そのため高湿下に長期放置された場合であっても、良好な帯電性が得られる。また、トナーの長期使用時のチャージアップも良好に抑制できるようになる。

10

【0025】

一方、疎水化処理後の体積固有抵抗が上記の範囲内であれば、高湿下での使用においても、帯電分布のブロード化を抑制でき、カブリの発生や転写性の低下を良好に抑制できる。また、低湿下におけるチャージアップの発生を良好に抑制できる。

【0026】

シリカチタニア複合粒子は、個数平均粒径(D1)が5nm乃至35nmであることが好ましい。上記範囲内の粒径であれば、長期にわたり使用した場合でも、トナー粒子へのシリカチタニア複合粒子の埋め込みや遊離が抑制され、トナーに安定して流動性を付与することができ好ましい。

【0027】

20

本発明に係るシリカチタニア複合粒子は、その製法が限定されるものではないが、気相法で製造されたものであることが好ましい。気相法による製造では、シリカとチタニアの複合率が高くなり、チタニアがシリカで均一に覆われた構造となりやすい。更に、シリカ粒子、チタニア粒子といった複合化されていない単独粒子の生成が抑制され、それら単独粒子による現像スジ、カブリといった部材汚染が誘発する画像弊害を抑制できる。

【0028】

更に、気相法では、供給ノズルから四塩化ケイ素ガスを燃焼バーナーに導入することによってシリカが生成し、同様に、四塩化チタンガスからチタニアが生成する。シリカ、チタニアが生成する反応速度差を考慮した上で、ガスの流量比率、燃焼時間、燃焼雰囲気、それぞれのガス導入時のノズル位置などを複合的に調整することで、本発明に使用されるシリカチタニア複合粒子の構造、組成、物性を制御できる。特に、気相での火炎加水分解時の温度を制御することによって、X線回折で得られるXa/Xbを制御できる。

30

【0029】

本発明のトナーは、トナー粒子中に30乃至1000ppmのチタン元素を含有していることが好ましい。トナー粒子中のチタン元素の量が上記範囲内であれば、高温高湿下に長期放置後であっても、帯電の立ち上がりが良好になる。また、低温低湿下で連続使用した場合でも、チャージアップが抑制されやすくなる。

【0030】

本発明のトナー粒子に含有するチタン元素の量はどのようにコントロールされてもよいが、例えば、チタン化合物を触媒として作製されたポリエステル樹脂を使用すること等が挙げられる。特に、水系媒体中で懸濁重合法で作製されるトナーにおいて、極性樹脂であるポリエステル樹脂を単量体組成物中に含有させて用いることが好ましい。この場合には、ポリエステル樹脂がトナー粒子表面に偏在するようになるため、チタン元素がトナー表面近傍に多く分散して存在するようになる。チタン化合物は、上記共重合体やポリエステルなどの樹脂と比較して、電気抵抗が低いため、トナーが摩擦により帯電する際、トナー粒子表面に微細にチタン化合物が分散していると、電荷の注入或いはリークを生じさせるサイトとして機能すると思われる。そのため、高温高湿下で長期放置された場合には、トナー粒子が大きな帯電量を保持できるように作用し、低温低湿下においては、チタン化合物リークポイントとして作用し、チャージアップを適度に抑制するように作用する。さらには、上記サイトが存在することで、トナー間での電荷の授受が良好となり、帯電分布が

40

50

よりシャープになる。

【0031】

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によって製造されることが好ましい。水系媒体中でトナー粒子を造粒する製造法は、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加しても、トナー粒子表面にワックス成分を存在させず、内包化することができる。これら製造法の中でも懸濁重合法はワックス成分のトナー粒子中への内包化による長期現像安定性、及び、溶剤を使用しないといった製造コスト面から最も好ましい製造方法の一つである。すなわち、上記トナー粒子は、重合性単量体、着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合す

10

【0032】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で最も好適な懸濁重合法を例示して、該トナー粒子の製造方法を説明する。

【0033】

懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤、及び必要に応じた他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、重合性単量体組成物を調製する。次に、分散安定剤を有する水系媒体中に該重合性単量体組成物を分散し、造粒し、重合開始剤を用いて重合性単量体を重合することによってトナー粒子は製造される。上記重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に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。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。

20

【0034】

上記トナーを構成する結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン・アクリル共重合体、スチレン・メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体が挙げられる。従って、上記重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0035】

上記重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン；o - ( m - , p - )メチルスチレン、m - ( p - )エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

30

40

【0036】

これらの重合性単量体は、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版 I I I - p 1 3 9 乃至 1 9 2 ( J o h n W i l e y & S o n s 社製 ) に記載の理論ガラス転移温度 ( T g ) が、4 0 以上 7 5 以下を示すように重合性単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が 4 0 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方 7 5 を超える場合、定着性が低下する。

【0037】

また、本発明のトナーに使用するトナー粒子を製造する場合においては、低分子量ポリマーを添加してもよい。低分子量ポリマーは、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する

50

場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される重量平均分子量（ $M_w$ ）が2,000以上5,000以下の範囲で、且つ、 $M_w/M_n$ が4.5未満、好ましくは3.0未満のものが好ましい。

【0038】

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン-アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン-メタクリル酸エステル共重合体が挙げられる。

【0039】

上記低分子量ポリマーの好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下であり、より好ましくは5質量部以上30質量部以下である。

10

【0040】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如きカルボキシル基を有する極性樹脂を併用することができる。

【0041】

例えば、懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在したりするように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。

【0042】

20

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上25質量部以下であり、より好ましくは2質量部以上15質量部以下である。極性樹脂の添加量が上記の範囲内であれば、適度な厚さのシェル層を形成することができる。

【0043】

本発明に用いられる極性樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、分子量3,000以上10,000以下にメインピークの分子量を有するポリエステル樹脂がトナー粒子の流動性、負摩擦帯電特性を良好にすることができるので好ましい。

【0044】

30

更に、本発明に用いられる極性樹脂としては、チタン化合物を触媒として作製されたポリエステル樹脂であることが、本発明の効果を発現しやすくなるので好ましい。

【0045】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーのTHF可溶成分の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

【0046】

2官能の架橋剤として、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたもの。

40

【0047】

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。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そ

50

のメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアルルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテート。これらの架橋剤の添加量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.1質量部以上5質量部以下である。

#### 【0048】

重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。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；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシビバレートの如き過酸化物系重合開始剤。

10

#### 【0049】

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性単量体100質量部に対して3質量部以上20質量部以下である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

#### 【0050】

20

本発明のトナーは、着色剤を含有する。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる。

#### 【0051】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー66。

30

#### 【0052】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド48:4、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254。

40

#### 【0053】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、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、以下のものが挙げられる。C.I.

50



ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー６２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１９１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１９４。

【００５４】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤／マゼンタ系着色剤／シアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【００５５】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、ＯＨＰ透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

【００５６】

該着色剤は、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂１００質量部に対し１質量部以上２０質量部以下添加して用いられる。

【００５７】

本発明においては重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系着色剤やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【００５８】

また、染料系着色剤の重合阻害性を抑制する方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。

【００５９】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、ポリオルガノシロキサン等）で処理を行っても良い。

【００６０】

トナーに含有されるワックス成分としては、炭化水素系ワックスを含むことが好ましい。その他のワックス成分として、以下のものが挙げられる。アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体。必要に応じて２種以上のワックス成分を併用しても良い。

【００６１】

炭化水素系ワックスとしては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；フィッシュャートロブシュ法によるフィッシュャートロブシュワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体。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物、グラフト変性物も含まれる。更に、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらワックス成分は単独で又は２種以上を併せて用いられる。

【００６２】

これらの中でも、フィッシュートロプシュ法による炭化水素系ワックスを使用した場合、特に接触現象における現象性を長期にわたり良好に維持した上で、耐高温オフセット性を良好に保ち得る。なお、これらの炭化水素系ワックスには、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0063】

ワックス成分は、結着樹脂100質量部に対して4.0質量部以上25質量部以下、より好ましくは5.0質量部以上15質量部以下であることが好ましい。

【0064】

更に、上記ワックス成分は、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時のDSC曲線において、最大吸熱ピーク温度が60以上120以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは62以上110以下、更に好ましくは65以上90以下である。

10

【0065】

上記水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。

【0066】

具体的には、無機系の分散安定剤の例としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

20

【0067】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、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、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム。上記分散安定剤としては、無機系の難水溶性の分散安定剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散安定剤を用いることが好ましい。

30

【0068】

また、水系媒体を調製する場合、重合性単量体組成物100質量部に対して、300質量部以上3,000質量部以下の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。また、分散安定剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、0.2質量部以上2.0質量部以下であることが好ましい。

【0069】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散安定剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤の粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散安定剤を生成させて水系媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

40

【0070】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子に含有させることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現象システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

【0071】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法に

50

より製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0072】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、オキシカルボン酸金属化合物、ダイカルボン酸金属化合物。他には、オキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類；ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

10

【0073】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如き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の如き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の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、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；樹脂系荷電制御剤。

20

【0074】

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。

【0075】

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、金属を含有するサリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【0076】

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して0.01質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

30

【0077】

本発明のトナー粒子には流動性向上剤として、本発明に記載のシリカチタニア複合粒子と併せて他の無機微粉体を添加することが可能である。

【0078】

本発明のトナー粒子に添加する無機微粉体としては、シリカ微粉体、チタニア微粉体、アルミナ微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体が挙げられる。該無機微粉体としては、シリカ微粉体及びチタニア微粉体が好ましく、特に、疎水化处理されたシリカ微粉体を用いることが好ましい。疎水化处理されたシリカ微粉体を含有することで、シリカ微粉体及びシリカチタニア複合粒子のトナー粒子表面における分散性が良化し、本発明の効果が発現しやすい状態になる。特に、BET比表面積の異なる疎水化处理されたシリカ微粉体を添加することが好ましく、その場合、一方のBET比表面積が60乃至150 m<sup>2</sup>/gであり、他方のBET比表面積が40乃至60 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。BET比表面積の異なる2種の疎水化处理されたシリカ微粉体を含有する場合は、更に流動性、分散性が良化して好ましくなる。

40

【0079】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子に

50

外添されることが好ましい。更に、無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることがより好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

#### 【0080】

無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、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、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

10

#### 【0081】

本発明の画像形成方法は、何ら限定されるものではないが、以下にその一例を示す。

#### 【0082】

図1は、本発明で用いられるトナーを具備したプロセスカートリッジを用いた画像形成装置の概略構成を示す断面図である。図1の画像形成装置には、トナー担持体6、トナー塗布部材7、トナー8及びトナー規制部材9からなる現像装置10と、感光ドラム5、クリーニングブレード14、廃トナー収容容器13、帯電部材12からなるオールインワンプロセスカートリッジ4が脱着可能に装着されている。感光ドラム5は矢印方向に回転し、感光ドラム5を帯電処理するための帯電部材12によって一様に帯電され、感光ドラム5に静電潜像を書き込む露光手段であるレーザー光11により、その表面に静電潜像が形成される。上記静電潜像は、感光ドラム5に対して接触配置される現像装置10によってトナーを付与されることにより現像され、トナー像として可視化される。

20

#### 【0083】

可視化された感光ドラム5上のトナー像は、転写部材である転写ローラ17によって記録媒体である紙22に転写される。トナー像を転写された紙22は、定着装置15により定着処理され、装置外に排紙されプリント動作が終了する。

#### 【0084】

一方、転写されずに感光ドラム5上に残存した転写残トナーは、感光ドラム表面をクリーニングするためのクリーニング部材であるクリーニングブレード14により掻き取られ廃トナー容器13に収納され、クリーニングされた感光ドラム5は上述作用を繰り返す行う。

30

#### 【0085】

現像装置10は、トナー8を収容した現像容器と、現像容器内の長手方向に延在する開口部に位置し感光ドラム5と対向設置されたトナー担持体6とトナー規制部材9とを備え、感光ドラム5上の静電潜像を現像して可視化している。

#### 【0086】

現像装置10における現像プロセスを以下に説明する。回転可能に支持されたトナー塗布部材7によりトナー担持体6上にトナーが塗布される。トナー担持体6上に塗布されたトナーは、トナー担持体6の回転によりトナー規制部材9と摺擦される。トナー担持体6は感光ドラム5と回転しながら接触し、感光ドラム5上に形成された静電潜像をトナー担持体6上にコートされたトナーにより現像することにより画像が形成される。

40

#### 【0087】

本発明の画像形成方法において、トナー規制部材9にバイアスを印加することが、トナー担持体上のトナーのコート性を均一にために好ましい。印加されるバイアスの極性は、トナーの帯電極性と同極性であり、その電圧としては現像バイアスよりも数十Vから数百V高い電圧が一般的である。このようにトナー規制部材9にバイアスを印加する場合は、トナー規制部材9は導電性であることが好ましく、リン青銅やステンレス等の金属であることがより好ましい。

#### 【0088】

本件において規定される含有量や物性の測定方法を以下に示す。

50

## 【0089】

<シリカチタニア複合粒子（未処理）のシリカ含有量の測定>

各元素の蛍光X線の測定は、JIS K 0119 - 1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。

## 【0090】

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。尚、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（コリメーターマスク径）は27mm、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）、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）で検出する。

10

## 【0091】

測定サンプルは、低分子量ポリスチレン100質量部に対して、シリカチタニア複合粒子（未処理）を1.0質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合したものを使用する。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上記サンプル約4g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、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ約2mm、直径約39mmに成型したペレットを用いる。

## 【0092】

20

上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し、以下の方法で作成した検量線からシリカ含有量（比率）を算出する。

## 【0093】

《シリカの検量線作成》

低分子量ポリスチレン100質量部に対して、シリカ微粉末を0.10質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合する。同様にして、シリカ微粉末を0.20質量部、0.50質量部となるように低分子量ポリスチレンとそれぞれ混合し、これらを検量線用の試料とする。

## 【0094】

30

それぞれの試料について、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにして検量線用の試料のペレットを作製し、PETを分光結晶に用いた際に回折角（ $2\theta$ ）=109.08°に観測されるSi-K線の計数率（単位：cps）を測定する。この際、X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、24kV、100mAとする。得られたX線の計数率を縦軸に、各検量線用試料中のシリカ添加量を横軸として、一次関数の検量線を得る。

## 【0095】

《チタニアの検量線作成》

低分子量ポリスチレン100質量部に対して、二酸化チタン微粉末を0.10質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合する。同様にして、二酸化チタン微粉末を0.20質量部、0.50質量部となるように低分子量ポリスチレンとそれぞれ混合し、これらを検量線用の試料とする。

40

## 【0096】

それぞれの試料について、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにして検量線用の試料のペレットを作製し、LiF200を分光結晶に用いた際に回折角（ $2\theta$ ）=86.11°に観測されるTi-K線の計数率（単位：cps）を測定する。この際、X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、40kV、60mAとする。得られたX線の計数率を縦軸に、各検量線用試料中の二酸化チタンの添加量を横軸として、一次関数の検量線を得る。

## 【0097】

<シリカチタニア複合粒子のX線回折の測定>

50

シリカチタニア複合粒子のX線回折は、以下のようにして粉末X線回折装置により測定した。

【0098】

粉末X線回折装置は、株式会社リガク製、試料水平型強力X線回折装置「RINT TTRII」を用いて行った。また、ルチル型、アナターゼ型の比率計算には、上記装置に付属する解析ソフトウェアの「JADE6」を使用した。

【0099】

測定サンプルは、測定範囲内に回折ピークを持たない無反射試料板（リガク製）に粉末のまま平らになるように軽く押さえながら乗せる。強く押さえってしまうと、結晶が配向して正しい面積比が算出されない恐れがある。平らになったら、試料板ごと装置へセットする。

10

【0100】

《測定条件》

- ・管球：Cu
- ・平行ビーム光学系
- ・電圧：50 kV
- ・電流：300 mA
- ・開始角度：10°
- ・終了角度：40°
- ・サンプリング幅：0.02°
- ・スキンスピード：4.00°/min
- ・発散スリット：開放
- ・発散縦スリット：10 mm
- ・散乱スリット：開放
- ・受光スリット：開放

20

【0101】

まず、得られたピークを、装置付属のソフトウェア「JADE6」を用いてピーク分離処理を行う。

【0102】

例えば、得られたピークがシリカおよびチタニアのみの場合、あらかじめピークサーチにより帰属された、 $2\theta = 25^\circ$ （アナターゼ）付近および $27^\circ$ （ルチル）付近のシャープな結晶性ピークと、 $2\theta = 20$ 乃至 $23^\circ$ 付近に頂点を持つブロードな非晶性ピークを指定した後、自動フィッティングにより行うことができる。この際、非晶質部分の処理を行わないと結晶ピークの面積が正しく算出されないので注意する。

30

【0103】

以上の操作で得られたピーク情報のうち、 $2\theta = 25^\circ$ のアナターゼピーク、および $2\theta = 27^\circ$ のルチルピークの面積を比較し、面積比を決定する。

【0104】

<シリカチタニア複合粒子の疎水化度の測定>

まず、メタノール40体積%と水60体積%とからなる含水メタノール液40 mlを、直径5 cm、厚さ1.75 mmの円筒型ガラス容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で5分間分散を行う。

40

【0105】

次いで、シリカチタニア複合粒子0.1 gを精秤して、上記含水メタノール液が入れた容器の中に添加し、測定用サンプル液を調製する。

【0106】

そして、測定用サンプル液を粉体濡れ性試験機「WET-100P」（レスカ社製）にセットする。この測定用サンプル液を、マグネティックスターラーを用いて、 $5.0 \text{ s}^{-1}$ （300 rpm）の速度で攪拌する。尚、マグネティックスターラーの回転子として、フッ素樹脂コーティングされた、長さ25 mm、最大胴径8 mmの紡錘型回転子を用いる。

50

次に、この測定用サンプル液中に、上記装置を通して、メタノールを  $0.8 \text{ ml/min}$  の滴下速度で連続的に添加しながら波長  $780 \text{ nm}$  の光で透過率を測定してメタノール滴下透過率曲線を作成し、透過率が最小となった時点でのメタノール濃度を疎水化度とする。

#### 【0107】

＜シリカチタニア複合粒子の体積固有抵抗値の測定＞

図2に、本発明に使用したシリカチタニア複合粒子の体積固有抵抗の測定装置を示す。セルCに、シリカチタニア複合粒子を充填し、該シリカチタニア複合粒子に接するように電極31及び32を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定し比抵抗により体積固有抵抗を求める方法を用いた。上記測定方法においては、シリカチタニア複合粒子が粉末であるために充填率に変化が生じ、それに伴い体積固有抵抗が変化する場合があり、注意を要する。本発明における体積固有抵抗の測定条件は、該シリカチタニア複合粒子と電極との接触面積  $S = \text{約 } 2.3 \text{ cm}^2$ 、サンプルの厚み  $d = 1.0 \text{ mm}$  以上  $1.5 \text{ mm}$  以下、上部電極32の荷重  $180 \text{ g}$  とする。また印加電圧は、30秒間隔で  $200 \text{ V}$  ずつ印加電圧を上げ、 $1000 \text{ V}$  の印加電圧時に測定された比抵抗を本発明の体積固有抵抗とした。

10

#### 【0108】

＜シリカ粒子のBET値の測定＞

BET比表面積の測定は、JIS Z 8830 (2001年) に準じて行う。

20

#### 【0109】

定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000 (島津製作所社製)」を測定装置として用い、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書 V4.0」に従って測定を行う。測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar 3000 Version 4.00」を用いて行う。また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値を本発明におけるBET比表面積とする。

#### 【0110】

＜トナー粒子中のチタン元素含有量の測定＞

各元素の蛍光X線の測定は、JIS K 0119 - 1969 に準ずるが、具体的には以下の通りである。

30

#### 【0111】

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。尚、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(コリメーターマスク径)は  $27 \text{ mm}$ 、測定時間  $10 \text{ 秒}$  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)、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)で検出する。

40

#### 【0112】

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粒子約  $4 \text{ g}$  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、 $20 \text{ MPa}$  で、 $60 \text{ 秒}$  間加圧し、厚さ約  $2 \text{ mm}$ 、直径約  $39 \text{ mm}$  に成型したペレットを用いる。

#### 【0113】

上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。

#### 【0114】

＜シリカチタニア複合粒子の個数平均粒径(D1)の測定＞

50

シリカチタニア複合粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)は、透過型電子顕微鏡(TEM)により測定する。具体的には、20万倍でシリカチタニア複合粒子複合粒子を撮影し、その拡大写真を測定対象として行う。任意の1000個の粒子の粒径を測定した平均値を個数平均粒径(D<sub>1</sub>)とする。

#### 【実施例】

#### 【0115】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

#### 【0116】

<ポリエステル樹脂の製造例>

《芳香族カルボン酸チタン化合物Aの製造》

温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においたガラス製4リットルの4つ口フラスコに、テレフタル酸65.3質量部、エチレングリコール18質量部を混合し、温度100で溶解し、減圧、脱水を行った。その後50に冷却後、窒素雰囲気下で、チタンテトラメトキシド17.2質量部を加えた。その後、減圧させ、反応生成物であるメタノールを留出し、芳香族カルボン酸チタン化合物Aを得た。

#### 【0117】

《ポリエステル樹脂の製造例1》

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2.75mol、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1.0mol、イソフタル酸6.1mol、無水トリメット酸0.15molを測りとった。これら酸・アルコール100質量部と、0.27質量部の芳香族カルボン酸チタン化合物Aをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220で反応させ、酸価が13mg KOH/gになった時点で加熱を停止し、徐々に冷却して、ポリエステル樹脂1を得た。この樹脂は、水酸基価20mg KOH/g、Mw8,000、Mn3,500、Tg70.0であった。

#### 【0118】

《ポリエステル樹脂の製造例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2.75mol、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1.0mol、イソフタル酸6.1mol、無水トリメット酸0.15molを測りとった。これら酸・アルコール100質量部と、3.00質量部の芳香族カルボン酸チタン化合物Aをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220で反応させ、酸価が13mg KOH/gになった時点で加熱を停止し徐々に冷却することで、ポリエステルユニット成分を有するポリエステル樹脂2を得た。この樹脂は、水酸基価20mg KOH/g、Mw7,500、Mn3,300、Tg68.0であった。

#### 【0119】

《ポリエステル樹脂の製造例3》

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2.75mol、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1.0mol、イソフタル酸6.1mol、無水トリメット酸0.15molを測りとった。これら酸・アルコール100質量部と、0.27質量部のジブチルスズオキサイドをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220で反応させ、酸価が13mg KOH/gになった時点で加熱を停止し徐々に冷却することで、ポリエステルユニット成分を有するポリエステル樹脂3を得た。この樹脂は、水酸基価

10

20

30

40

50



20 mg KOH / g、Mw 7,800、Mn 3,400、Tg 69.0 であった。

【0120】

<シリカチタニア複合粒子の製造>

《シリカチタニア複合粒子の製造例1》

四塩化ケイ素ガスと四塩化チタンガスの比率が、70.0 : 30.0となるような流量比率で、微細液滴状態で噴霧されるように、四塩化ケイ素ガスと四塩化チタンガスのそれぞれの供給量、ノズルを調整した。火炎温度1200の酸素-水素炎中に、該ノズルから四塩化ケイ素ガスと四塩化チタンガスのそれぞれを噴霧・導入して高温加水分解を起こし、シリカチタニア複合粒子を生成させ、冷却後、フィルターで捕集した。捕集された粒子のシリカ含有量、Xa / Xbの値を測定した。測定結果を表1に示す。

10

【0121】

上記シリカチタニア複合粒子100質量部を攪拌機に入れ、攪拌しながらジメチルシリコーンオイル(粘度50cSt)20質量部を、2流体ノズルを用いて噴霧し、シリカチタニア複合粒子に付着させた。

【0122】

更に攪拌処理を60分間継続した後冷却した後、得られた複合粒子をパルベライザー(ホソカワミクロン社製)にて解砕処理を行い、ジメチルシリコーンオイルで表面処理されたシリカチタニア複合粒子No.1を得た。得られたシリカチタニア複合粒子No.1の疎水化度を測定した。測定結果を表1に示す。

20

【0123】

《シリカチタニア複合粒子の製造例2》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、ジメチルシリコーンオイル(粘度50cSt)を15質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.2を得た。物性を表1に示す。

【0124】

《シリカチタニア複合粒子の製造例3》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、ジメチルシリコーンオイル(粘度50cSt)を25質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.3を得た。物性を表1に示す。

30

【0125】

《シリカチタニア複合粒子の製造例4》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、高温加水分解の際の温度を1000に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.4を得た。物性を表1に示す。

【0126】

《シリカチタニア複合粒子の製造例5》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、高温加水分解の際の温度を1500に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.5を得た。物性を表1に示す。

40

【0127】

《シリカチタニア複合粒子の製造例6》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、ジメチルシリコーンオイルによる表面処理を行わないこと以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.6を得た。物性を表1に示す。尚、シリカチタニア複合粒子No.6は、水に対して良好に分散されたため、疎水化度を0%とした。

【0128】

《シリカチタニア複合粒子の製造例7》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例1において、ジメチルシリコーンオイル(粘度50cSt)を10質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子No.7を得た。物性を表1に示す。

50

## 【 0 1 2 9 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 8》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、ジメチルシリコンオイル（粘度 50 cSt）を 35 質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 8 を得た。物性を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 0 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 9》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、四塩化ケイ素ガスを 58.0 質量部に、四塩化チタンガスを 42.0 質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 9 を得た。物性を表 1 に示す。

10

## 【 0 1 3 1 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 10》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、四塩化ケイ素ガスを 83.0 質量部に、四塩化チタンガスを 17.0 質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 10 を得た。物性を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 2 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 11》

BET 比表面積が  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカゾル 58.0 質量部と BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  のチタニア（アナターゼ型）ゾル 40.0 質量部、及びチタニア（ルチル型）ゾル 2.0 質量部を湿式で十分に混合した後、脱水、乾燥を行い、更に 300 で 3 時間焼成して混合粒子を得た。その後、表面処理をシリカチタニア複合粒子の製造例 1 と同様に行い、シリカチタニア複合粒子 No. 11 を得た。物性を表 1 に示す。

20

## 【 0 1 3 3 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 12》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、四塩化ケイ素ガスを 50.0 質量部に、四塩化チタンガスを 50.0 質量部に、及び高温加水分解の際の温度を 1100 に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 12 を得た。物性を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 4 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 13》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、四塩化ケイ素ガスを 90.0 質量部に、四塩化チタンガスを 10.0 質量部に、及び高温加水分解の際の温度を 1100 に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 13 を得た。物性を表 1 に示す。

30

## 【 0 1 3 5 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 14》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、高温加水分解の際の温度を 850 に変更し、ジメチルシリコンオイル（粘度 50 cSt）を 5 質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 14 を得た。物性を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 6 】

## 《シリカチタニア複合粒子の製造例 15》

上記シリカチタニア複合粒子の製造例 1 において、高温加水分解の際の温度を 2300 に変更し、ジメチルシリコンオイル（粘度 50 cSt）を 5 質量部に変更すること以外は同様にして、シリカチタニア複合粒子 No. 15 を得た。物性を表 1 に示す。

40

## 【 0 1 3 7 】

## 〔実施例 1〕

スチレン単量体 100 質量部に対して、C. I. Pigment Blue 15:3 を 16.5 質量部、ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物〔ボントロン E 88（オリエント化学工業社製）〕を 3.0 質量部用意した。これらを、アトライター（三井鉱山社製）に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ（140 質量部）を用

50

いて200rpmにて25分で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液1を調製した。

#### 【0138】

一方、イオン交換水710質量部に0.1モル/リットル- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450質量部を投入し60に加熱した後、1.0モル/リットル- $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

- ・上記マスターバッチ分散液1 40質量部
- ・スチレン単量体 52質量部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 19質量部
- ・低分子量ポリスチレン 15質量部

( $M_w = 3,000$ 、 $M_n = 1,050$ 、 $T_g = 55$ )

- ・炭化水素系ワックス 9質量部

(フィッシュアトロプシュワックス、最大吸熱ピーク=78、 $M_w = 750$ )

- ・ポリエステル樹脂1 5質量部

上記材料を63に加熱し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液7.0質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

#### 【0139】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度65、 $\text{N}_2$ 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000rpmで10分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度67に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40/hで85に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40にて48時間乾燥し、シアン色のトナー粒子No.1を得た。

#### 【0140】

このトナー粒子No.1の100質量部に対し、シリカチタニア複合粒子No.1を1.0質量部、ジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子A(BET比表面積:75 $\text{m}^2/\text{g}$ )0.5質量部、ジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子B(BET比表面積:50 $\text{m}^2/\text{g}$ )0.3質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製FM10C、上羽根:Y1型/下羽根:So型)を使用して、4,000rpmで5分間乾式混合して、トナーNo.1を得た。トナーNo.1の物性を表1に示す。

#### 【0141】

##### <画像評価>

像評価には、キヤノン製プリンターLBP5300をA4サイズで30枚/分のプリントアウト速度になるように改造したものをを用いた。また、LBP5300に装着するカートリッジにおいて、トナー規制部材を厚み8 $\mu\text{m}$ のSUSブレードに変更し、現像バイアスに対して-200Vのブレードバイアスをトナー規制部材に印加できるように改造した。この改造カートリッジにトナーNo.1を150g充填して、シアンステーションに装着した。その他にはダミーカートリッジを装着した。この装置を用いて、以下の画像評価を実施した。

#### 【0142】

23/55%RH(常温常湿環境)、30/80%RH(高温高湿環境)、15/10%RH(低温低湿環境)の各環境で印字率が1%の画像を出力した。1000枚出力する毎に現像スジ発生の有無を確認し、最終的に12000枚の画像出力を行い、現像スジとカブリ、及び転写性について以下の方法で評価した。また、上記の装置を用いて、以下の方法で画像濃度安定性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

## 【 0 1 4 3 】

## ( 1 ) 現像スジの評価

現像スジ発生の有無の確認は、1 0 0 0 枚出力する毎に、ベタ画像、ハーフトーン画像を出力して画像を目視することにより判断し、1 2 0 0 枚まで耐久評価した。現像スジ発生開始枚数が遅いものほど現像スジに対する特性が優れる。

A : 1 2 0 0 枚まで、現像スジ未発生。

B : 1 2 0 0 枚の時点で、現像スジの発生を確認。

C : 1 1 0 0 枚の時点で、現像スジの発生を確認。

D : 9 0 0 枚或いは1 0 0 0 枚の時点で、現像スジの発生を確認。

E : 8 0 0 枚以前の時点で、現像スジの発生を確認。

10

## 【 0 1 4 4 】

## ( 2 ) 画像カブリの評価

1 2 0 0 枚出力直後、及び4 8 時間放置後に白地部分を有する画像を出力し、「R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度(反射率 $D_s$ (%))と転写紙の白色度(平均反射率 $D_r$ (%))の差から、カブリ濃度(%)( $= D_r$ (%) -  $D_s$ (%))を算出し、耐久評価終了時の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。

A : 0 . 5 % 未満

B : 0 . 5 % 以上 1 . 0 % 未満

C : 1 . 0 % 以上 1 . 5 % 未満

D : 1 . 5 % 以上 5 . 0 % 未満

E : 5 . 0 % 以上

20

## 【 0 1 4 5 】

## ( 3 ) 転写性の評価

1 2 0 0 枚出力直後、ベタ画像を出力する際、感光ドラム上のトナー量と転写紙上のトナー量との重量変化から転写効率を求めた(感光ドラム上トナー量が全量転写紙上に転写された場合を転写効率1 0 0 %とする)。

A : 転写効率が9 5 % 以上

B : 転写効率が9 0 % 以上 9 5 % 未満

C : 転写効率が8 0 % 以上 9 0 % 未満

D : 転写効率が7 0 % 以上 8 0 % 未満

E : 転写効率が7 0 % 未満

30

## 【 0 1 4 6 】

( 4 ) 画像濃度安定性の評価 まず、画像形成装置を3 0 / 8 0 % R H (高温高湿環境)に2 4 時間放置後、ベタ画像を1 枚出力した。次いで、1 5 / 1 0 % R H (低温低湿環境)に2 4 時間放置後、印字率が1 %の画像を1 0 0 0 枚出力し、その後、ベタ画像を1 枚出力した。

## 【 0 1 4 7 】

両環境下で出力されたベタ画像の画像濃度差を測定し、以下の基準で評価した。A : 画像濃度差が0 . 1 0 以下である。

B : 画像濃度差が0 . 1 0 より大きく、0 . 3 0 以下である。

C : 画像濃度差が0 . 3 0 より大きく、0 . 5 0 以下である。

D : 画像濃度差が0 . 5 0 より大きい。

40

## 【 0 1 4 8 】

## 〔実施例2〕

実施例1において、シリカチタニア複合粒子No. 1をシリカチタニア複合粒子No. 2に変更すること以外は同様にして、トナーNo. 2を得た。得られたトナーを用いて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

## 【 0 1 4 9 】

50

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 の量を 3 質量部に、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 2 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 3 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0150】

## 〔実施例 4〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 2 に変更し、その量を 8 質量部とし、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 2 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 4 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

## 【0151】

## 〔参考例 5〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 3 に、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 3 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 5 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0152】

## 〔参考例 6〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 2 に変更し、その量を 10 質量部とし、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 3 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 6 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

## 【0153】

## 〔実施例 7〕

実施例 1 において、シリカ粒子 A を BET 値  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  のジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子に、シリカ粒子 B を BET 値  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  のジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子に変更すること以外は同様にして、トナー No. 7 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

## 【0154】

## 〔実施例 8〕

実施例 1 において、シリカ粒子 A を BET 値  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  のジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子に、シリカ粒子 B を BET 値  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  のジメチルシリコンオイルで疎水化処理されたシリカ粒子に変更すること以外は同様にして、トナー No. 8 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0155】

## 〔実施例 9〕

実施例 1 において、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、トナー No. 9 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

40

## 【0156】

## 〔実施例 10〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 4 に変更し、及びシリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、トナー No. 10 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0157】

## 〔実施例 11〕

50

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 5 に変更し、及びシリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は、同様にして、トナー No. 11 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0158】

〔参考例 12〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 を 1.5 質量部に変更し、及びシリカ粒子 A、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は、トナー No. 1 と同様にして、トナー No. 12 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

【0159】

〔参考例 13〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 6 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 13 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0160】

〔実施例 14〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 7 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 14 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0161】

〔参考例 15〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 8 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 15 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0162】

〔参考例 16〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 9 に変更し、更に、シリカ粒子 A、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、トナー No. 16 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

【0163】

〔参考例 17〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 10 に変更し、更に、シリカ粒子 A、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、トナー No. 17 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0164】

〔参考例 18〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 11 に変更し、更に、シリカ粒子 A、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、トナー No. 18 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

40

【0165】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 12 に変更し、更に、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、比較用トナー No. 19 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0166】

50

## 〔比較例 2〕

実施例 1 において、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 13 に変更し、更に、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、比較用トナー No. 20 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0167】

## 〔比較例 3〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 3 に、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 14 に変更し、更に、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、比較用トナー No. 21 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

【0168】

## 〔比較例 4〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 3 に、シリカチタニア複合粒子 No. 1 をシリカチタニア複合粒子 No. 15 に変更し、更に、シリカ粒子 B を使用しないことに変更すること以外は同様にして、比較用トナー No. 22 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0169】

## 〔実施例 19〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 2 に変更し、その量を 8 質量部とすること以外は同様にして、トナー No. 23 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0170】

## 〔実施例 20〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 の量を 3 質量部に変更すること以外は同様にして、トナー No. 24 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0171】

## 〔参考例 21〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 3 に変更すること以外は同様にして、トナー No. 25 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

【0172】

## 〔参考例 22〕

実施例 1 において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 2 に変更し、その量を 10 質量部とすること以外は同様にして、トナー No. 26 を得た。得られたトナーを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0173】

【表 1】

トナ No.	トナ粒子			No.	シリカ系複合粒子						疎水化処理効果	
	シリカ系		Ti 元素 含有量 (ppm)		個数 平均 粒径 (nm)	製法	疎水化処理前物性		処理後物性		添加種	BET 比表面積
	No.	添加量 (部)					シリカの 含有量 (質量%)	Xa/Xb	疎水化 処理	疎水化度 (%)		
1	1	5	50	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
2	1	5	50	2	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	62.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
3	1	3	35	2	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	62.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
4	2	8	950	2	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	62.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
5	3	5	0	3	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	88.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
6	2	10	1100	3	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	88.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
7	1	5	50	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	60m <sup>2</sup> /g 40m <sup>2</sup> /g
8	1	5	50	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	140m <sup>2</sup> /g 55m <sup>2</sup> /g
9	1	5	50	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
10	1	5	50	4	34	気相法	70.0	94.0/6.0	有	80.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
11	1	5	50	5	6	気相法	70.0	77.0/23.0	有	80.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
12	1	5	50	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	—	—
13	1	5	50	6	12	気相法	70.0	87.5/12.5	無	0.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
14	1	5	50	7	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	55.5	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
15	1	5	50	8	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	92.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
16	1	5	50	9	13	気相法	58.0	87.5/12.5	有	80.0	—	—
17	1	5	50	10	11	気相法	83.0	87.5/12.5	有	80.0	—	—
18	1	5	50	11	15	水中	58.0	94.0/6.0	有	80.0	—	—
19	1	5	50	12	22	気相法	50.0	82.0/18.0	有	80.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
20	1	5	50	13	21	気相法	90.0	82.0/18.0	有	80.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
21	3	5	0	14	38	気相法	70.0	100/0	有	45.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
22	3	5	0	15	4	気相法	70.0	0/100	有	45.0	1 種	75m <sup>2</sup> /g —
23	2	8	950	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
24	1	3	35	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
25	3	5	0	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g
26	2	10	1100	1	12	気相法	70.0	87.5/12.5	有	80.0	2 種	75m <sup>2</sup> /g 50m <sup>2</sup> /g



【表 2】

	トナー No.	23℃/55%RH				30℃/80%RH				15℃/10%RH		画像濃度 安定性
		現像 スジ	直後 カブリ	48時間後 カブリ	転写性	現像 スジ	直後 カブリ	48時間後 カブリ	転写性	現像 スジ	直後 カブリ	
実施例1	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	2	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例3	3	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	B
実施例4	4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
参考例5	5	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	C
参考例6	6	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	C
実施例7	7	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	B
実施例8	8	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例9	9	A	A	A	B	B	A	A	B	A	A	B
実施例10	10	A	A	A	B	B	B	B	B	A	A	B
実施例11	11	B	A	A	B	B	B	A	B	B	A	B
参考例12	12	A	A	A	B	A	B	B	C	A	A	C
参考例13	13	A	A	B	A	C	C	C	B	A	A	C
実施例14	14	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	B
参考例15	15	A	A	A	A	B	B	C	B	A	A	B
参考例16	16	B	B	A	B	C	C	B	C	B	A	B
参考例17	17	B	B	B	B	B	B	C	B	A	A	B
参考例18	18	B	B	B	B	C	C	C	C	B	B	C
比較例1	19	C	B	B	B	E	D	C	B	B	B	D
比較例2	20	B	B	C	B	C	C	E	B	C	C	D
比較例3	21	C	C	C	C	E	E	E	C	D	D	D
比較例4	22	C	D	E	C	C	D	E	C	D	D	D
実施例19	23	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	B
実施例20	24	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
参考例21	25	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	C
参考例22	26	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	C

【符号の説明】

【 0 1 7 5 】

4 プロセカートリッジ、5 感光ドラム、6 トナー担持体、7 トナー塗布部材、  
 8 トナー、9 トナー規制部材、10 現像装置、11 レーザー光、12 帯電部材  
 、13 廃トナー容器、14 クリーニングブレード、15 定着装置、16 駆動ロー  
 ラ、17 転写ローラ、18 バイアス電源、19 テンションローラ、20 転写搬送  
 ベルト、21 従動ローラ、22 紙、23 給紙ローラ、24 吸着ローラ、31 主  
 電極、32 上部電極、33 絶縁物、34 電流計、35 電圧計、36 定電圧装置  
 、37 測定サンプル、38 ガイドリング

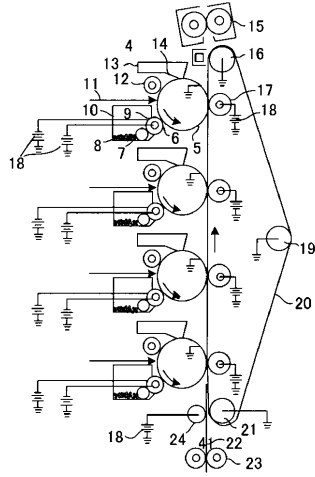
10

20

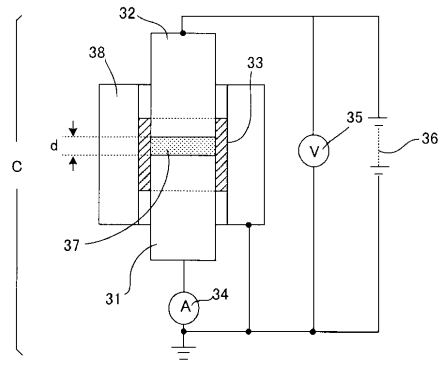
30

40

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 照井 雄平  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 青木 健二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2005-194183(JP,A)  
特開2003-267723(JP,A)  
特開2009-258681(JP,A)  
特開2003-076058(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00-9/113