

(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2010-2618

(P2010-2618A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 374	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 371	
G03G 9/097 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 365	
	G03G 9/08 344	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-160707 (P2008-160707)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年6月19日 (2008.6.19)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	利元 正則
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	中田 正和
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナー画像の現像時に生じる、感光体への付着による異常画像が発生しない静電荷像現像用トナーのための外添剤を提供すること。

【解決手段】亜鉛イオン処理された酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物が存在させてなるトナー用外添剤。酸化チタン1gあたりの亜鉛イオン含有量は50～100μgであり、シラン縮合物はシランカップリング処理により前記酸化チタン表面に存在させることができ、シランカップリング剤としてはフルオロアルキル基を有するシラン化合物を用いることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

亜鉛イオン処理された酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物が存在することを特徴とするトナー用外添剤。

【請求項 2】

前記酸化チタン 1 g あたりの亜鉛イオン含有量が 50 ~ 100 μ gであることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー用外添剤

【請求項 3】

前記酸化チタンがルチル型酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤。

【請求項 4】

シランカップリング処理により前記酸化チタン表面にシラン縮合物を存在せしめることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトナー用外添剤。

【請求項 5】

前記酸化チタンの液中粒径の D50 が 0.05 ~ 0.1 μ mであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトナー用外添剤。

【請求項 6】

前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がフルオロアルキル基を有するシラン化合物を含むことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のトナー用外添剤。

【請求項 7】

25 の純水に投入した場合に水面上に 1 時間以上浮上した状態を維持することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のトナー用外添剤。

【請求項 8】

前記酸化チタンは、フッ素原子を 0.1 重量% ~ 2.6 重量%の範囲で含有すること特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のトナー用外添剤。

【請求項 9】

酸化チタンを亜鉛イオン含有溶液で処理した後、ゾル - ゲル法によりシランカップリング処理して酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物を形成させることを特徴とするトナー用外添剤の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のトナー用外添剤を、トナー母体表面に付着ないし固着させてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】

前記トナー母体が、少なくとも結着樹脂としてポリエステル樹脂と、着色剤と、を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】

前記トナー母体が、さらに離型剤および / または帯電制御剤を含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 13】

前記トナー母体が粉碎型トナーであることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】

外添剤としてさらにシリカを付着ないし固着させたことを特徴とする請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】

請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアと、を含む現像剤。

【請求項 16】

電子写真方式の画像形成に用いる現像剤を収納するトナー入り容器において、前記トナー入り容器は、請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されて

10

20

30

40

50

いることを特徴とするトナー入り容器。

【請求項 17】

静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体表面を帯電させる帯電装置と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光装置と、前記静電潜像をトナーにより現像して可視像を形成する現像装置と、前記可視像を記録媒体に転写する転写装置と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着装置と、を少なくとも有する画像形成装置において、前記トナーが、請求項 10～14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 18】

静電潜像担持体表面を帯電させる帯電工程と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーにより現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、前記トナーが、請求項 10～14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用する静電潜像現像用トナー及び該静電潜像現像用トナーを使用する画像形成方法に関し、更に詳しくは、トナー樹脂組成及び添加剤、特に特定の安価な酸化チタンを用い表面処理剤で粒子表面を被覆処理した酸化チタンにより安定化した帯電性、画像形成性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

電子写真、静電記録、静電印刷などにおいて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば静電荷像が形成されている感光体などの像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙などの転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。二成分現像方式は、トナー粒子がキャリア表面に付着することにより現像剤が劣化し、また、トナーのみが消費されるため現像剤中のトナー濃度が低下するのでキャリアとの混合比を一定割合に保持しなければならず、そのため現像装置が比較的大型である。一方、一成分現像方式では現像ローラ等の高機能化により、装置もより小型化されてきている。

30

【0003】

近年、オフィスにおけるＯＡ化やカラー化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成したグラフやデジタルカメラで撮影された画像、スキャナーなどから読込まれたピクトリアルな原稿などをプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料などとして多数枚複写する機会が増している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像など、１枚の原稿に複雑な構成が混ざっていて、画像に対する高信頼性の要求と共に多用な要求も高まっている。

40

【0004】

従来の一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。

磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いてマグネタイトなどの磁性体を含む磁性トナーを保持し層厚規制部材により薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。しかし磁性体は有色、多くは黒色系でありカラー化が難しいという欠点がある。

【0005】

50

これに対して非磁性一成分現像方式は、トナーが磁力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し静電的に保持させ、層厚規制部材により薄層化して現像するものである。これには有色の磁性体を含むしないためカラー化に対応できるという利点があり、さらに現像剤担持体にマグネットを用いないため、装置のさらなる軽量化及び低コスト化が可能となり、近年小型フルカラープリンターなどで実用化されている。

【 0 0 0 6 】

一方、二成分現像方式ではトナーの帯電、搬送手段としてキャリアを用い、トナーとキャリアは現像器内部において十分攪拌、混合された後、現像剤担持体に搬送され現像されるため、比較的長時間の使用においても安定した帯電性及び搬送性を持続することが可能であり、また高速の現像装置にも対応しやすい。

10

【 0 0 0 7 】

特に、非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、当該搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を現像する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナー層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものをを用いる場合にも当てはまることであり、また特に一成分系現像剤を使用しそのトナーとして電気抵抗の高いものをを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。このためトナーにはより迅速な帯電速度と適度な帯電量を維持することが要求される。

20

【 0 0 0 8 】

そこで、従来トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤や外添剤を添加することが行われている。帯電制御剤はトナーの摩擦帯電量を制御しその摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、また正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

30

しかし、これらの帯電制御剤の中には有彩色を有するものがあり、カラートナーに使用できないものが多い。また、これらの帯電制御剤の中にはバインダー樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯電にばらつきを生じ、また現像スリーブの汚染や感光体フィルミングなどを起しやすい欠点がある。

【 0 0 1 0 】

そのため従来においては、初期のうちは良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやぼそつきと言った現象が発生し問題になっている。特に、カラー複写に応用しトナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下し初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となり、長期間の使用に耐えられず、数千枚程度複写しただけで、プロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。そのため環境に対する負荷も大きく、ユーザーの手間もかかっていた。さらにこれらカートリッジの多くにはクロムなどの重金属が含まれるため、近年安全性の面から問題となりつつある。

40

【 0 0 1 1 】

さらに、近年プリンター需要が拡大し、装置の小型化、高速化や低コスト化が進み、装置にはより高い信頼性と長寿命化が要求され始めており、トナーにも諸特性を長期にわたり維持できることが求められているが、帯電制御剤ではその帯電制御効果を維持できず、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラー）を汚染しトナーの帯電性能が低下したり、感光体フィルミングが発生したりするという問題があった。

50

【 0 0 1 2 】

また小型化、高速化により少量の現像剤を用いて現像を短時間で行うプロセスになり、より帯電立ち上がり性の良い現像剤が求められている。現像に関しては、二成分現像剤、一成分現像剤共に様々な現像方式が提案されているが、小型化かつ軽量化できる点などに優れ、キャリアを用いなくてすむ非磁性一成分現像がプリンター用途には好適である。この非磁性一成分現像方式においては、現像ローラへのトナーの補給性や現像ローラのトナー保持性が悪いため、現像ローラヘトナーを強制的に擦りつけたり、ブレードにより現像ローラ上のトナー量を規制したりする。その結果、現像ローラヘトナーがフィルミングしやすくなり、現像ローラの寿命が短くなったり、トナーの帯電量が不安定になったりするという問題が生じる。また、これにより良好な現像が行われなくなる。

10

【 0 0 1 3 】

そこで、トナーの摩擦帯電量を制御、維持する働きの他に、トナーの搬送性、現像性、転写性、保存性などを向上させる働きも有する外添剤について研究が行われている。これらの特性を改善するために、疎水性シリカをトナーに添加することが開示されているが、シリカ単独では帯電性が高くなりすぎ、また転写性が良過ぎるためチリ、飛散などの欠陥が発生する。

【 0 0 1 4 】

また、特許文献 1 ~ 5 には、酸化チタンやカップリング剤で表面処理した酸化チタンを、トナーに添加することが開示されている。

特許文献 1 には、酸化チタンをジアルキルジハロゲン化シランやトリアルキルハロゲン化シラン、トリアルキルアルコキシシラン、ジアルコキシシランを用いて疎水化することが開示されている。

20

また、特許文献 2 には、トナー母体粒子にアルキル基の炭素数が 6 ~ 8 のアルキルトリアルコキシシランで疎水化処理を施す酸化チタン粉末を混合付着させるトナーが開示されている。

さらに、特許文献 3 には、アナターゼ型酸化チタンを使用したトナーが、特許文献 4 には、カップリング剤によって表面処理を施したアモルファスチタニア微粒子を使用したトナーが、特許文献 5 には湿式法で製造され表面処理を施された酸化チタン微粒子が、夫々開示されている。

しかし、上記特許文献 1 ~ 5 に記載の酸化チタンを使用するトナーでは、十分な帯電安定性、流動性、環境安定性が経時的に得られず、また、感光体への付着による異常画像が発生する。

30

【 0 0 1 5 】

特許文献 6 には添加剤として湿式法より製造される水可溶性成分量が 0 . 2 w t % 未満の粒子を表面処理したものを使用したトナーが開示されているが、用いられる表面処理剤は、カップリング剤またはシリコンオイルであった場合は、特に表面処理剤に正の極性及び負の極性処理剤を併用することの特徴としている。

特許文献 6 記載の製造例では、アルコールと水の混合溶媒でシランカップリングと反応を行った製造例があるが、通常シランカップリング剤は水との反応が進行し易く、常温でもシラノール化反応が起こる事が予測され、酸化チタン粒子と共存している可能性が高い。また、開示されているが酸化チタン粉体は親水性が強い事から解離イオンを抑制すると、コスト的には高価な材料となる、云い換えれば酸化チタン粒子に吸着する化学的な官能基が乏しいことになり、シランカップリング剤が基材との付着力に課題が生じると考えられる。

40

【 0 0 1 6 】

また、上記特許文献 6 に記載の製法は、酸化チタンを分散する有機溶媒中に水を混合し使用しているが、反応に最適な pH 域があることから pH を調整しながら行う事となり、特にアミノシラン等に就いては水溶液の pH の調整がポイントになる。

また、基材となる酸化チタンの原料コストが高く、この製法においては、トナー荷電を正帯電にコントロールするため、アミノシラン化合物の使用が不可欠となっているが、ア

50

ミノ置換基は親水性を有している為、アミノ置換基による副作用として環境下の湿度変動に対しての影響を受け、大気中の湿度に影響を受けやすい。

【 0 0 1 7 】

次に、特許文献 7 には、原料の水酸化チタンとシラン化合物との反応の記述が有るが、前述したように十分な精製処理がなされていなく、其処からの疎水化反応に際しては反応性に欠け、特にキャリア粒子等の耐磨耗性に問題がありシランカップリング剤を多量に用いなければならないのが問題である。

【 0 0 1 8 】

特に、本発明における課題である環境変動下による長期連続ランニングに際しては、従来の外添加の疎水化処理方法では十分な効果が発揮できない。

10

【 0 0 1 9 】

上述のとおり、特許文献 1 ~ 7 では酸化チタン粒子の表面処理層が壊れキャリア粒子へのスペント等の問題が生じ易く、マシンとの長期ランニング品質では外気の環境変動を拾い十分な品質が得られないのが現状である。

【 0 0 2 0 】

【特許文献 1】特開昭 5 6 - 1 2 8 9 5 6 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 9 - 5 2 2 5 5 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 0 - 1 1 2 0 5 2 号公報

【特許文献 4】特許第 2 6 2 3 9 1 9 号公報

【特許文献 5】特許第 3 2 3 2 8 5 8 号公報

20

【特許文献 6】特許第 3 0 1 8 8 5 8 号公報

【特許文献 7】特許第 3 7 0 0 2 6 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 1 】

そこで本発明は上記の問題点を解決するために為されたものであり、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナー画像の現像時に生じる、感光体への付着による異常画像が発生しない、特定の表面改質処理を施した酸化チタンであるトナー用外添剤、これを外添した静電荷像現像用トナー、当該トナーを含む現像剤とトナー入り容器、及び当該トナーを用いた画像形成装置と画像形成方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

本発明者らは上記した課題を解決すべく、トナー構成材料に着目し、本願発明に係る静電荷像現像用トナーが含有する結着樹脂、着色剤及び離型剤、外添剤のうち、特に外添剤について鋭意検討した結果、特定の表面改質処理された酸化チタンを外添剤として用いた場合に、表面状態が強い撥水性を発揮し大気中の湿度に対し影響を受けず、持続性の高い帯電量とシャープな帯電量分布が得られ、また帯電立ち上がりがよく地汚れ等に優れ、長期ランニング時の温湿度変化を受けず、さらに数万枚以上長期にわたり現像剤担持体の汚染や感光体フィルミングを防止できることを見出し本願発明に至った。

40

具体的には下記 (1) ~ (1 8) に記載の発明の態様を有する。

【 0 0 2 3 】

(1) 亜鉛イオン処理された酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物が存在することを特徴とするトナー用外添剤。

(2) 前記酸化チタン 1 g あたりの亜鉛イオン含有量が 5 0 ~ 1 0 0 μ g であることを特徴とする (1) に記載のトナー用外添剤

(3) 前記酸化チタンがルチル型酸化チタンであることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のトナー用外添剤。

(4) シランカップリング処理により前記酸化チタン表面にシラン縮合物を存在せしめることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のトナー用外添剤。

50

(5) 前記シランカップリング処理前の酸化チタンの液中粒径のD50が0.05~0.1 μmであることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のトナー用外添剤。

(6) 前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がフルオロアルキル基を有するシラン化合物を含むことを特徴とする(4)または(5)に記載のトナー用外添剤。

(7) 20 の純水に投入した場合に水面上に1時間以上浮上した状態を維持することを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載のトナー用外添剤。

(8) 前記酸化チタンは、フッ素原子を0.1重量%~2.6重量%の範囲で含有することを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載のトナー用外添剤。

(9) 酸化チタンを亜鉛イオン含有溶液で処理した後、ゾル-ゲル法によりシランカップリング処理して酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物を形成させることを特徴とするトナー用外添剤の製造方法。

(10) (1)~(8)のいずれかに記載のトナー用外添剤を、トナー母体表面に付着ないし固着させてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(11) 前記トナー母体が、少なくとも結着樹脂としてポリエステル樹脂と、着色剤と、を含むことを特徴とする(10)に記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 前記トナー母体が、さらに離型剤および/または帯電制御剤を含むことを特徴とする(10)又は(11)に記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 前記トナー母体が粉碎型トナーであることを特徴とする(10)~(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 外添剤としてさらにシリカを付着ないし固着させたことを特徴とする(10)~(13)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) (10)~(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアと、を含む現像剤。

(16) 電子写真方式の画像形成に用いる現像剤を収納するトナー入り容器において、前記トナー入り容器は、(10)~(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されていることを特徴とするトナー入り容器。

(17) 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体表面を帯電させる帯電装置と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光装置と、前記静電潜像をトナーにより現像して可視像を形成する現像装置と、前記可視像を記録媒体に転写する転写装置と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着装置と、を少なくとも有する画像形成装置において、前記トナーが、(10)~(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置。

(18) 静電潜像担持体表面を帯電させる帯電工程と、前記静電潜像担持体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像をトナーにより現像して可視像を形成する現像工程と、前記可視像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体に転写された転写像を定着させる定着工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、前記トナーが、請求項(10)~(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0024】

上記発明の態様(1)~(4)によれば、トナー粒子の帯電性が改善され、特に環境安定性が改善され、高温高湿から低温低湿までの環境下での、長時間連続的に使用しても、高い帯電量を維持し、逆極性トナーの発生が少なく、カブリのない安定した画質のコピー画像を得ることができる。特に、負の極性基を有する表面改質処理剤を併用すると、耐久性、帯電の環境安定性を更に向上することができ、更に低コスト化が図れる。

上記発明の態様(5)によれば、酸化チタンのシランカップリング処理前の液中粒径D50が0.05~0.1 μmの範囲内の酸化チタンを静電荷像現像用トナーに含むことにより、トナーの帯電性が適度となり、トナー飛散、地汚れを防止することが可能である。

上記発明に態様(6)によれば、酸化チタンに対してシランカップリング剤としてフルオロアルキル基を有するシラン化合物を用いることで、帯電の立ち上がりや、帯電が十分

10

20

30

40

50

で、画像の地汚れ、トナー飛散が無いトナーを得ることが可能となる。

上記発明の態様(7)によれば、表面改質処理を実施した酸化チタンが20 純水水面上に1時間以上浮上した状態を維持することから、高い撥水性を持ち従来の表面疎水化処理に比べ、あきらかな差が観察できる。この特性からトナーの帯電特性はLL環境からHH環境に至るまでの帯電量の水準変化が少なくなる。従って長時間連続的に使用しても、高い帯電量を維持し、逆極性トナーの発生が少なく、カブリのない安定した画質のコピー画像を得ることができる。

上記発明の態様(8)によれば、酸化チタンがフッ素原子を0.1~2.6重量%の範囲で含有することで上述した撥水性特性が得られ、帯電特性はLL環境からHH環境に至るまでの帯電量の水準変化が少なくなる。従って長時間連続的に使用しても異常画像(フイルミング)の発生がない安定した画質のコピー画像を得ることができる。

上記発明の態様(9)の製造方法によれば、(1)のトナー用外添剤を得ることができる。

上記発明の態様(10)~(13)によれば、トナーの外添剤として表面改質処理された酸化チタンを用いているために、トナーが表面状態が強い撥水性を発揮し大気中の湿度に対し影響を受けず、持続性の高い帯電量とシャープな帯電量分布が得られ、また帯電立ち上がりがよく地汚れ等に優れ、長期ランニング時の温湿度変化を受けず、さらに数万枚以上長期にわたり現像剤担持体の汚染や感光体フィルミングを防止できる。

上記発明の態様(14)によれば、シリカを更に用いることにより帯電性の安定したトナーが得られる。

上記発明の態様(16)~(18)によれば、摩擦帯電量が安定しており、またトナー画像の現像時に生じる、感光体への付着による異常画像が発生しないトナーを用いているため、安定した画質のコピー画像を提供することが可能となる。

【0025】

上述したように、本発明の静電荷像現像用トナーに表面改質処理酸化チタンを用いた場合、高い帯電量とシャープな帯電量分布が得られ、帯電立ち上がりがよく地汚れ等に優れ、温室度の変化の影響を受けず、さらに数万枚以上長期にわたり現像剤担持体(現像ローラーまたはスリーブ)や現像層厚規制部材(ブレードやローラー)の汚染や感光体フィルミングを防止でき、また粉碎性の良好で生産性の高い静電荷像現像用トナー、及び画像形成方法が得られる

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、トナーの摩擦帯電量を安定的に制御、維持することができ、かつ環境変動も少なく安定した摩擦帯電性を維持することができ、またトナー画像の現像時に生じる、感光体への付着による異常画像が発生しない、表面改質処理を施した安価な酸化チタンを外添した静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた画像形成方法を提供することができる

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

<トナー用外添剤>

本発明で用いる酸化チタンとしては、特に限定されず、公知のものを使用することができるが、ルチル型酸化チタンであることが好ましい。酸化チタンは一般に湿式法と気相法により製造される。一般にチタンを含む鉱石として金紅石、鋭錐石、板チタン石、イルメナイトなどが使用される。これら鉱石に濃硫酸を加え溶解していく硫酸法、またはこれら鉱石を炭素物質と赤熱脱水し塩素ガスにさらす塩素法がある。いずれも水酸化チタン $Ti(OH)_2$ を精製し、最終段階で加水分解により TiO_2 の結晶を沈殿させている。このため水可溶性成分がある程度存在している。これらは鉱石や製造工程で使用される触媒や処理剤に含まれるアルカリ金属イオンや酸成分などで、例えば PO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ などである。これら水可溶性成分はトナーの帯電性や体積抵抗などに影響を与えることが判っており、0.2重量%未満に制御することが高い

10

20

30

40

50

帯電量が維持されると言われている。但し、水可溶性成分の含有率以外にも、酸化チタンの含水率や、粒子表面に介在する官能基にも左右される。

【0028】

本来酸化チタン粒子は親水性であり、解離する陽、陰イオンの介在がある事から水可溶性成分はこのような陽、陰イオンの介在を云うが、本発明では特に亜鉛イオンを介在させることとしている。本発明においては、酸化チタン1gあたり亜鉛イオンを50 μ g~100 μ g含有することが好ましい。亜鉛イオンの含有量が50 μ g未満ではシランカップリング剤との反応に支障を来し、本来の疎水化の能が失われる。また、含有量が100 μ gを超える場合には溶解度低下となり、好ましくない。より好ましい範囲は55 μ g~80 μ gの範囲がよく、酸化チタン粒子表面に配向するため、表面改質剤との反応性もバランスが採れ、結果的にゲル化した疎水化膜の均一性に効果を示す。なお、本発明の酸化チタンに含まれる亜鉛イオンの分析手段は下記イオンクロマトグラフ法による定性及び多点検量線法により定量測定が可能である。

(陽、陰イオンのイオンクロマトグラフ法による定性及び多点検量線法による定量測定)

横河電機社製IC-7000Pを用い、陽イオンではカラムICS-C15、プレカラムICS-C16カラム温度40、試料量は50 μ L、溶解液はHNO₃(5mM)、除去液は同濃度の水酸化Naを用い、一方、陰イオン測定ではカラムICS-A23、プレカラムICS-A26カラム温度40、試料量は50 μ L、溶解液はNa₂CO₃(2.5mM)/NaHNO₃(1.2mM)、除去液は15mMの硫酸を用い流量は1.0ml/minで実施した。

【0029】

また、本発明の亜鉛元素の働きは陽イオンとしてはさほど強くない性質が作用すると考えられる。従って他の陽イオン水可溶性成分の含有量については特に制限されないが、好ましくは、水可溶性成分量が0.2重量%以上であることが好ましく、0.2~0.5重量%がより好ましく、0.2重量%以上0.4重量%以下が特に好ましい。0.2重量%未満では精製のための洗浄工程が増えコスト上昇を招く。また0.50重量%を超えると水酸化チタンからの加水分解反応に課題が残る。なお、陰イオンとしては、塩素イオンが10 μ gから20 μ g、硫酸イオンが5 μ gから150 μ gの範囲で含まれていることが好ましい。また、水可溶性成分量の定量はJIS K5116-1973に準拠して行う。

また、酸化チタンを亜鉛イオン処理する方法は、特に限定されず、例えば、塩化亜鉛水溶液等の亜鉛イオン含有溶液を用いて、浸漬、スプレー等の手段で酸化チタンを処理すればよい。また、酸化チタンの製造工程で亜鉛の塩化物や硫酸塩で処理する事もでき、市販の酸化チタンを購入後に、上述したような亜鉛イオン含有溶液により処理することも可能である。

【0030】

本発明のトナー用外添剤は、上記のようにして得た亜鉛イオン処理酸化チタンを、例えばシランカップリング処理することにより、その表面にシロキサン結合したシラン縮合物を生成させることで得ることができる。シランカップリング処理による表面処理法は一般に広域な分野で活用されており、またゾル-ゲル法を用いた表面処理方法も一般に行われている。通常シランカップリング処理と本発明におけるシランカップリング処理とを対比した場合、本発明の特徴点は、酸化チタン粒子表面を亜鉛イオンで処理することによって、亜鉛元素によるアンカー処理を行い、これによって酸化チタン粒子間の凝集を抑制すると共に、粒子に影響をおよぼす静電的斥力が作用しにくい有機溶媒を選択してシランカップリング処理方法で酸化チタン粒子を処理してその表面にポリシロキサン結合した網目構造を有するシラン縮合物を存在させる点にある。この様にして得られたシラン縮合物の膜は撥水性を有することに加えて、前記のアンカー処理の効果によって、単にシランカップリング剤で表面処理したものに比べて物理的な衝撃に対して耐磨耗性及び強度が優れている。このため通常のキャリア粒子等の物理的な摩擦や磨耗に対し従来の表面処理で得られたものに比して数倍の強度を有し、現像剤としても(キャリア粒子)耐磨耗性が優れる

ものである。

上記したように、本発明における表面処理は通常の表面処理に比べて顕著な効果を奏するものであるため、以下では、従来の表面処理と区別するために本発明における表面処理を表面改質処理ともいう。

【0031】

表面改質と表面処理の違いはこのように効果の面で大きく異なるのが特徴であるが、合成方法も異なる。例えば、表面処理法と表面改質の合成法も異なり、本発明では一般的な酸化チタン特に水可溶性成分の含有量に規制はなく（特許文献6参照）、陽、陰イオンではNa、Li、NO₂、NO₃、CI等のハロゲン元素の介在があっても支障はない、しかしながら、基材（酸化チタン）に含有する陽イオンとして亜鉛イオンは必要なイオンとなり、シランカップリング剤を用いたゾル-ゲル反応からのシラノール化の生成に不可欠な元素として関与してくる。反応工程は一般の文献にも記述があるように、水の介在から加水分解機構で進行するためpHの調整が必要となる。本発明の表面改質では水を使用する必要はなく、縮合反応で脱アルコール化から網目構造を生成するのが大きな相違点であり、これによって上述した効果が生じる。

強い撥水性は、環境変動下による吸湿特性を極端に抑え（低下させ）連続的なキャリア粒子との混合に際しても改質層の離脱は極めて少ない。

【0032】

本発明において、環境変動や長期連続のランニングでの品質維持は重要な特性であり、特に現像剤とした場合では、キャリア粒子との耐磨耗性、スเปント、感光体表面のフィルミングには添加剤となる外添剤の性能が不可欠となる。しかし、従来の疎水化度合いを評価する試験法では長期ランニングした場合や環境変動に対する印刷品質との間に相関関係が乏しく、特に、疎水化度が30を超えるものに大差がみられなかった事が課題でもあった。そこで、後述する撥水性の評価方法の方が、従来の評価方法と比べてアルコール類の影響も拾わず好ましい結果となったことから、本発明では後述の撥水性の評価法を採用した。

【0033】

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、トナーの帯電特性において負帯電性のトナーを得る事から、フルオロシラン化合物の表面処理層は薄い方が好ましく、且つ、均一帯電性からも微粒子化が好ましい。即ち、表面処理工程でのシラノール化に水の混合溶媒は一切使用しないで反応させる製造法が好ましい（特許第3700263号公報、特許第3018858号公報に記載の製造方法では水を使用している）。

縮合化反応はシラン化合物がシロキサン結合を生成し易いように残留シラノール化合物を介さないよう反応が完結する条件を定めるものである。即ち、表面改質された酸化チタン粒子表面はポリシロキサン結合した網目構造で介在していると考えられ、赤外分光分析で多岐シロキサン結合の伸縮振動を同定して検証している。

以上のように、本発明の表面改質はポリシロキサン結合を介した多岐構造を介在しているのが特徴である。

【0034】

本発明に用いられるトナー母体に外添する外添剤としては、本発明のトナー用外添剤の他、通常用いられる二酸化珪素の併用が可能であり、疎水化処理済品が好ましく、1次粒子径0.01~0.20μmの疎水化処理されたシリカが特に好ましい。また、本発明では酸化チタンの表面改質処理を実施する製造工程は有機溶媒中で行うが、基材となる酸化チタンの液中粒径は（D50、1次粒子径、シランカップリング処理前）0.05μm~0.1μmの範囲が好ましい。0.05未満では粒子間の凝集力が強く、好適な粒度の酸化チタンを製造することが出来ない。また、0.1μmを超えると、粒子径が大き過ぎてトナーの外添剤と使用したときに異常画像（スジ、ムラ）が生じる恐れがある。また、表面改質酸化チタンの比表面積は60~160m²/gであることが好ましい。

このような外添剤をトナー母体の表面に付着させる事により、トナーに必要な流動性の付与、トナーの帯電性の安定化、特に帯電立ち上がり性とチャージアップが防止され、現

10

20

30

40

50

像ローラ上及び現像ローラから感光体への現像性が良好となる。特にポリエステル樹脂を結着樹脂として含むトナーの外添剤として用いた場合には、帯電性の安定したトナーが得られる。なお、上記液中粒径(D50)の測定には、市販のN I K K I S O社製UPAシリーズ粒度分布測定機を用いることができる。

【0035】

本発明のトナー用外添剤の添加量はトナー母体100重量部に対し0.5～10重量部が好ましく、0.8～4.0重量部であることがより好ましい。これによりトナーの現像ローラ上での薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善され、更に長期の現像ローラの攪拌により攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生を防止する。上記範囲外の添加量の場合、トナーの現像ローラ上での薄層が不均一となり、トナーの均一な現像及び画像が得られない場合や攪拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生する場合がある。特に0.5重量部より少ない場合には、トナーの流動性が十分得られず現像ローラに必要な量のトナーが供給されない場合や、トナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われない場合がある。また10重量部より多く添加した場合にはトナーの帯電性が低すぎてトナーが現像ローラから飛散する現象や、地肌汚れの原因となる場合がある。なお前記トナー母体とは、添加剤以外の材料、少なくともバインダー樹脂、着色材を含む製造途中の粒子を意味する。

【0036】

(トナー用外添剤の撥水性の評価法)

本発明のトナー用外添剤の撥水性の評価方法を以下に示す。

供試トナー用外添剤0.02gを計量後、50mlのビーカーに25 25mlのイオン交換水を計量し、水面が揺れない程度に静止する。計量した酸化チタン微粉体を液面の中央に投入し、投入後、浮上した時間から浸漬に至までの時間を測定する。投入初期は何れも液面に浮いた状態を保つが、時間と共に水が粒子に浸透し液中に浸漬し白濁する。

判定基準を以下の通りとした。

【0037】

〔評価基準〕

- ×：浮上時間が1分未満で浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が1分以上10分未満で浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が10分以上60分以内に浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が1時間を超える場合

この判定に際し酸化チタンの浮上の確認は目視で判定し、大多数の粒子(全体の90%)が浸漬した時点を浮上なしと判定し基準とする

【0038】

10分以上水面上に浮遊し、浸漬しない性質を有する表面改質化酸化チタンを二成分系現像剤に用いた場合は、キャリア粒子との耐摩耗性に優れる。一方、10分未満で浸漬してしまう表面改質化酸化チタンを二成分系現像剤に用いた場合は、攪拌経時での帯電量の変動を示した。即ち10分未満で浸漬してしまう酸化チタンでは十分に帯電変動を抑える事が出来ない。

【0039】

本発明の静電荷像現像用トナーに用いる表面改質化酸化チタン、すなわち、本発明のトナー用外添剤は、通常の表面処理品に比較し10分以上の水の浸入を防ぎ水面上に浮遊し、浸漬するまでの時間にすると10倍以上の時間を要し、高い撥水性を有することが特徴である。(図1参照。)

【0040】

本発明のトナー用外添剤の粒子表面における疎水化物の付着状態はクライオ用急速冷凍装置で冷凍切削しTEM像で観察する事ができる。従って基材の酸化チタン粒子表面にポリシロキサン縮合物が、網目状に被覆した様子が観察できるが、被覆量は基材に対し1重量%～3重量%の範囲で付着していることが好ましい。被覆率が3重量%を超えるとトナー化した場合の帯電量のバラツキ、帯電上昇効果の頭打ちや原材料のコストアップに繋が

り好ましくない。一方、1重量%未満になると十分な撥水性効果が充分発揮できずキャリア粒子との攪拌経時での帯電量の変動を抑える事ができない。

【0041】

また、本発明のトナー用外添剤はフッ素原子を含有することが好ましく、シランカップリング処理時に、例えばフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤を用いることで実現することができる。フッ素原子の含有量については、0.1重量%～2.6重量%の範囲が好ましく、0.8重量%～2.2重量%の範囲であることがより好ましい。2.6重量%より高い値となると原材料コストが上昇してしまう。一方、0.1重量%より低い値となると効果が充分発揮できない。表面のフッ素原子に就いては、自動燃焼ハロゲン硫黄分析システム（燃焼管空気法 - イオンクロマトグラフ法）ヤナコ製燃焼装置 + ダイオ

10

【0042】

酸化チタンの高機能化のためにカップリング剤等により表面処理を施す技術において、酸化チタンの持つ水可溶性成分量が表面処理に影響を及ぼす事は公知の技術である。本発明は更に表面処理（ソフトな処理）に対し表面改質処理（ハードな処理）で酸化チタンの本質的な性質を改質し、得られる表面改質後の酸化チタンの電気抵抗、帯電特性にも影響するに至った。またさらに表面改質処理における分散度合いにより酸化チタンの二次凝集性に変化がもたらされる。

【0043】

一般には一次粒子径を維持すべく均一な処理、高分散処理を施す手法が考えられるが、酸化チタン単独では帯電の経時上昇、感光体への付着などの不具合が多いため、表面改質処理を施すフルオロシラン類の改質剤で上記不具合を解決しうる。また処理前のチタン粒子径を制御する事で表面改質処理後の粒度分布が決まる事から、従来表面処理で生じていた二次凝集性の課題が解消され、結果的ではあるが、本発明では分散度合いを高めるものの、抵抗を低く設定することで、上述した不具合を解消した。

20

【0044】

本発明では一般的に知られるシランカップリング剤であるアルコキシシラン化合物を用いても目的を達成する事ができるが中でもフッ素化合物としてはパーフルオロアルキル基が好ましく、一般式で $C_n F_{2n+1}$ で表し n 数は1～12の整数が好ましい、これらの化合物は市販のシランカップリング剤や撥水処理等で用いるフッ素処理剤等から選択が可能である。特にシランカップリング剤からの縮合反応で生成する疎水基の網目構造はフッ素化合物を含むシラン化合物が好ましい。

30

【0045】

（トリフルオロシラン類を用いた酸化チタン粒子の表面処理法）

〔合成法〕

本発明に用いる酸化チタンは四塩化チタンを更に中和処理し其処からの脱水処理により結晶化したものを使用する。シランカップリング剤がトリフルオロシラン化合物からなるものを用い反応溶液はアルコール類を選択する。

亜鉛元素で表面処理を施す工程としては、酸化チタンの製造工程で亜鉛の塩化物や硫酸塩で処理する事もでき、市販の酸化チタンを購入後、上述した亜鉛の塩化物で処理が可能である。例えば酸化チタンの製造工程で亜鉛処理をした酸化チタンに含まれる亜鉛イオンは $58 \mu g$ であり水可溶性成分が0.2wt%以上のルチル型である。これを固形分濃度 $40\% \pm 2\%$ 程度のトルエン（無極性溶媒）に分散し、粒子径 $0.5 mm \phi$ のビーズミルで（アイメックス社製ビーズミル機 NVM-2 型）を用い $0.05 \mu m \sim 0.1 m$ の範囲迄解砕微粉化する。この溶液にトリフルオロシラン化合物が溶解したアルコール溶媒と混合し1Lの四つ口フラスコに移す（酸化チタン $250 g$ をトルエン溶媒で 40% 液に調節液 $500 g$ 、トリフルオロトリメトキシシラン 20% メタノール液 $180 g$ ）攪拌機 $60 rpm$ で攪拌しながらオイルバスで $60^\circ C$ に昇温しながら約6時間反応させる。次に $130^\circ C$ に昇温されながら溶媒のトルエン、メタノールを気化させ内槽温度 $130^\circ C$ を確認し放置し、6時間焼成する。

40

50

【 0 0 4 6 】

以上の反応工程で採取した酸化チタンの表面処理品を微量採取し島津製作所 G A S C H R O M A T G R A P H G C - 1 4 で分析した。G C 分析後のトリフルオロシラン化合物の未反応物が残留した場合は 1 1 0 ~ 1 5 0 にピークが検出されるが、表面処理（縮合反応）が完結した場合には消失する。以上から、従来の製法の区別をこの R t で判定できる。

【 0 0 4 7 】

合成例 - A

市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（ダウケミカル社 Z - 6 3 3 3 C A S N o 4 2 9 - 6 0 - 7 ） 4 0 g をエタノール溶媒 2 0 0 g に溶解する。

次に市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（ダウケミカル社 Z - 6 3 3 3 C A S N o 4 2 9 - 6 0 - 7 ） 4 0 g をエタノール溶媒 2 0 0 g に溶解する。

次に市販の石原産業 T T O シリーズ酸化チタンを塩化亜鉛水溶液で処理した、亜鉛処理の亜鉛イオンをイオンクロマトグラフ法で測定し、分析値で 5 8 μ g の値を得た。次に、水可溶性成分が 0 . 3 1 w t % の酸化チタンを固形分濃度 3 7 % になるようにトルエン溶媒に分散し、ビ - ズ径 0 . 5 m m ϕ のビーズミル（アイメックス社製ビーズミル機 N V M - 2 型）を用い約 2 時間解砕、平均粒子径 0 . 0 4 7 μ m の粒子を得た（N I K K I S O マイクロトラック U P A - 1 5 0 を用いて計測）その後、6 3 0 g を計量した。

さらにシラン溶液と酸化チタン溶媒を混ぜオイルバスに設置した 1 L の四つ口フラスコに移し、攪拌機を用い 6 0 r p m で攪拌しながら 6 0 に昇温し、6 時間 ~ 7 時間反応させ温度を 8 0 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算した。試料を採取しガスクロマトグラフで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断した。

処方使用量の溶剂量に対し 9 0 w t % の状態まで達した所で設定温度を 1 3 0 ~ 1 4 0 に昇温し、槽内温度の上昇具合を確かめた（上昇が鈍い場合は適宜減圧してもよい）。槽内温度が 1 1 0 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R t のピークが焼失している事を確認した。試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が 1 8 0 p p m となり終点となる。

上記の反応の結果、試料酸化チタンの表面処理済品 2 2 3 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し 2 . 0 w t % であった。以上ゾル - ゲル法の合成法で実施した。

【 0 0 4 8 】

合成例 - B

市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（東レ社 Z - 6 3 3 3 ）及びメチルトリメトキシシラン（東レ Z - 6 3 6 6 ）を等量比で 4 0 g をメタノール溶媒 2 0 0 g に溶解する。

次に市販の石原産業 T T O シリーズ酸化チタンを上述合成例 A 同様の塩化亜鉛水溶液で処理した、酸化チタンに含有する亜鉛イオンをイオンクロマトグラフ法で測定し分析値で 6 8 μ g の値を得た。水可溶性成分が 0 . 3 1 w t % の酸化チタンを固形分濃度 3 7 % になるようにトルエン溶媒に分散し、ビ - ズ径 0 . 5 m m ϕ のビーズミル（アイメックス社製ビーズミル機 N V M - 2 型）を用い約 2 時間解砕し平均粒子径 0 . 0 4 7 μ m の粒子を得た（N I K K I S O マイクロトラック U P A - 1 5 0 を用いて計測）合成例 A と同様に、6 3 0 g を計量した。

さらにシラン溶液と酸化チタン溶媒を混ぜオイルバスに設置し 1 L の四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い 6 0 r p m で攪拌しながら 6 0 に昇温し、6 時間 ~ 7 時間反応させ温度を 8 0 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

処方使用量の溶剂量に対し 9 0 w t % の状態まで達した所で設定温度を 1 3 0 ~ 1 4

0 に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめて、減圧度を調整して上昇具合を調節した。槽内温度が 110 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R t のピークが焼失している事を確認した。焼成終点の判断は試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が 190 ppm 以下になれば終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 221 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し 2.0 wt % であった。以上ゾル-ゲル法の合成例で実施した。

【0049】

合成例 - C

市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（東レ社 Z-6333）及びメチルトリメトキシシラン（東レ Z-6366）を等量比で 40 g をメタノール溶媒 200 g に溶解する。

次に市販の KEMIRA 社製の酸化チタンを上述した処理法で実施した、イオンクロマトグラフ法による亜鉛イオンは 96 µg であった、また酸化チタンの水可溶性成分が 0.31 wt % であり、酸化チタンを固形分濃度 37 % になるようにトルエン溶媒に分散し、ビーズ径 0.5 mm φ のビーズミル（アイメックス社製ビーズミル機 NVM-2 型）を用い約 2 時間解砕し平均粒子径 0.047 µm の粒子を得た（NIK KISO マイクロトラック UPA-150 を用いて計測）これを 630 g を計量した。

次に表面処理法は上述合成例に従い、ゾル-ゲル法で実施した。

先ず、シラン溶液と酸化チタン溶媒を混ぜオイルバスに設置し 1 L の四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い 60 rpm で攪拌しながら 60 に昇温し、6 時間～7 時間反応させ温度を 80 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しメタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

処方使用量の溶剂量に対し 90 wt % の状態まで達した所で設定温度を 130 ～ 140 に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめて、減圧度を調整して上昇具合を調節した。槽内温度が 110 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R t のピークが焼失している事を確認した。焼成終点の判断は試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が 190 ppm 以下になれば終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 221 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し 2.0 wt % であった。

【0050】

合成例 - D（比較品）

市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン（東レ社 Z-6333）及びメチルトリメトキシシラン（東レ Z-6366）を等量比で 40 g をメタノール溶媒 190 g と水 10 g の混合液に溶解する。この液を 25 の実験室に一昼夜放置した所、合成例 - A～C では、観察されない白濁した液が観察されたが、合成例 - A～C に従い、同様に表面処理操作おこなった。

処方使用量の溶剂量に対し 90 wt % の状態まで気化した所で設定温度を 130 ～ 140 に昇温し槽内温度の上昇をおこなった。このとき適宜減圧度を調整して上昇具合を調節した。上昇が鈍いたため減圧した。槽内温度が 110 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R t のピークが焼失している事を確認した。焼成終点の判断は試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が 190 ppm 以下になれば終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 231 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し 0.10 wt % であった。

【0051】

合成例 - E（比較品；特許第 3018858 号の製造法参照）

湿式法酸化チタンとして、硫酸法で製造された前記 MT-150A（平均粒径 15 nm のルチル型酸化チタン：特許文献 6 記載のテイカ社製 MT-150A）を使用した。なお

10

20

30

40

50

、酸化チタンは0.30wt%の水可溶性成分を含有していた。

カップリング剤として3～10位の炭素原子にフッ素を有する3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン(株式会社信越シリコン社製)1.0g、アミノ基を有するカップリング剤としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(株式会社東レ製)0.1gおよびヘキサメチルジシラザン(株式会社東レ製)0.5gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液に、酸化チタンを水洗して水可溶性分量を0.11wt%とした微粉末8gを添加し、高速ミキサーで混合攪拌し、その後、エバポレータで溶媒を留去し、150℃の高温槽で1時間加熱した後に乳鉢で粉碎して外添剤kを得た。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し0.20wt%であった。

【0052】

以上の表面処理法で製造した試料酸化チタン粉体のガスクロマトグラフ分析を実施し、また表面に含有する含フッ素については前述した試験法で分析を実施した。

【0053】

本発明と従来の特許との相違点は、下記(I)、(II)の点である。

(I)原料となる酸化チタン粉体の水可溶性分量の含有量に特に規制がなく問題がないこと。

(II)亜鉛イオン処理された酸化チタン表面にシロキサン結合したシラン縮合物が存在すること。

【0054】

以上が本発明で用いる酸化チタンの表面処理改質法であるが、単純に表面を疎水化する方法として、シランカップリング剤をアルコールと水の混合溶媒で反応を行った場合はシランが水とで反応してしまい表面改質処理が進まなく単なる表面の疎水化で終了してしまう。

また、焼成工程における縮合反応においてもシランカップリング剤の構造にも依存するがシラノール化を同定した後に焼成工程を長時間で実施し、脱水や、脱アルコール化を実施しないと網目構造をになう縮合反応は完結しない状態となる。

【0055】

(透過率の測定)

酸化チタンの粒度をあらわす指標として、特定の溶媒における透過率によるものがある。本発明では、UV吸光法において300nmの透過率が35%以上であり、かつ600nmの透過率が80%以上であることが望ましい。トナー抵抗を低く設定するため水可溶性成分を多く含み、表面処理された酸化チタンでは、300nmの透過率が35%以上必要である。抵抗が低い分、粒径を小さく制御しトナー表面に分散しやすくする。一方600nmにおける透過率は80%以上必要である。80%未満では表面処理が不均一で処理され、それにより粒子間で凝集体を造りやすい。

【0056】

透過率の測定は以下の通り行った。試薬(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル)を20g精秤し、これをビーカーに入れ、イオン交換水で固形分濃度が1wt%になるように添加した。この水溶液を超音波振動機(HONDAW-113)にかけ分散し、さらにマグネチックスターラーにて攪拌し、測定溶媒を作成した。次に300ml三角フラスコに試料(酸化チタン)を25mg入れ、これに測定溶媒250gを加え、マグネチックスターラーにて5分間攪拌分散した。その後三角フラスコを超音波振動機にかけ、5分間分散した。時にフラスコを手で振り、凝集体の分散を促した。分散後直ちに分散液2gを測り30mlのサンプル瓶に入れ、これにイオン交換水18gを加えた。泡立たないように静かに手で振り混合し、得られた混合溶媒を行路幅1cmのガラスセルに取り、UV装置(島津社製分光光度系UV-3100)にセットし、300～700nmの範囲で吸光度を測定した。

<トナー>

【0057】

(バインダー樹脂)

本発明のトナーに使用するバインダー樹脂は、公知の樹脂を使用することができ、特に限定されないが、好ましくは、フルカラー用トナー用バインダー樹脂として発色性、画像強度の点からポリエステル樹脂が用いられる。カラー画像は数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまいトナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるためポリエステル樹脂を好適に用いる。

【0058】

まず、ポリエステル樹脂について説明する。バインダー樹脂であるポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、またはソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールが挙げることができる。

【0059】

ポリエステル樹脂を構成するこれらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが、好適に用いられる。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

【0060】

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリアルエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

【0061】

ここで述べたアルキルエステル、アルケニルエステルまたはアリアルエステルの具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1,2,4-ベンゼントリ

10

20

30

40

50

カルボン酸トリ 2 - エチルヘキシル、 1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、 1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸トリス (4 - イソプロピルベンジル) などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本発明のトナーに用いるポリエステルを得るための製造方法は、特に限定されるものではなく、エステル化反応は公知の方法によって行うことができる。またエステル交換反応も公知の方法によって行うことができ、この際公知のエステル交換触媒を使用することができる。例えば酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸カルシウム、酢酸スズ、酢酸鉛、チタンテトラブトキサイドなどが挙げられる。重縮合反応は公知の方法によって行うことができ、この際公知の重合触媒を使用できる。具体例としては、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。

10

【 0 0 6 3 】

(着色剤)

着色剤としては、公知の染料及び顔料の中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (1 0 G、5 G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (G R、A、R N、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、G R)、パーマネントイエロー (N C G)、バルカンファストイエロー (5 G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー B G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロロオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカーレット V D、バルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ボグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン等が挙げられ、2 種以上併用してもよい。

20

30

40

【 0 0 6 4 】

トナー材料中の着色剤の含有量は、1 ~ 1 5 重量 % であることが好ましく、3 ~ 1 0 重量 % がさらに好ましい。この含有量が、1 重量 % 未満であると、トナーの着色力が低下することがあり、1 5 重量 % を超えると、トナー中での顔料の分散不良が起こり、着色力の低下及びトナーの電気特性の低下を招くことがある。

着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして使用してもよい。このような樹脂としては、例えば、ポリエステル、スチレン又はその置換体の重合体、スチレン系共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、

50

テルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、２種以上併用してもよい。

【００６５】

スチレン又はその置換体の重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ（*p*-クロロスチレン）、ポリビニルトルエン等が挙げられる。スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン-*p*-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等が挙げられる。

10

【００６６】

マスターバッチは、高せん断力をかけて、樹脂と着色剤を混合又は混練させて製造することができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶媒を添加することが好ましい。また、いわゆるフラッシング法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができ、乾燥する必要がない点で好適である。フラッシング法は、着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶媒と共に混合又は混練し、着色剤を樹脂側に移行させて水及び有機溶媒を除去する方法である。混合又は混練には、例えば、三本ロールミル等の高せん断分散装置を用いることができる。

20

本発明のトナーは上記の他、必要に応じて、離型剤、帯電制御材、磁性材料等の公知の成分を含んでも良い。

【００６７】

（離型剤）

離型剤については、本発明でトナーの離型性を持たせる為に、製造されるトナー中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120のものであり、特に50～110のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合がありますなお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば（10/min）で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

30

【００６８】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150のポリオレフィンが好ましい。合成ワックスの他には、カルナウバワックスのような天然ワックスも効果的であり、併用しながら天然物の利点を活かす使い方がよい。

40

【００６９】

（帯電制御剤）

帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、４級アンモニウム塩（フッ素変性４級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、リンの単体又は化合物、タンゲステンの単体又は化合物、フッ素系界面活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられ、２種以上併用してもよい。

50

帯電制御剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、ニグロシン系染料のボントロン 03、4級アンモニウム塩のボントロン P-51、含金属アゾ染料のボントロン S-34、オキシナフトエ酸系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89（以上、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、4級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体である LR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩基等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。

10

【0070】

トナー中の帯電制御剤の含有量は、例えば、結着樹脂に対して、0.1～10重量%であることが好ましく、0.2～5重量%がさらに好ましい。この含有量が、0.1重量%未満であると、帯電制御性が得られないことがあり、10重量%を超えると、トナーの帯電性が大きくなりすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させて、現像ローラーとの静電的吸引力が増大し、トナーの流動性低下や画像濃度の低下を招くことがある。

【0071】

（磁性材料）

本発明のトナーは磁性材料を含有させ磁性トナーとしてもよい。磁性材料としては酸化鉄（マグネタイト、フェライト、ヘマタイトなど）、金属（鉄、コバルト、ニッケルなど）、前記金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、カドミウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムなどの合金または混合物などが挙げられる。これらの磁性体は体積平均粒径が0.1～2μm程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としてはバインダー樹脂分100重量部に対し5～150重量部である。

20

【0072】

（二成分現像剤）

本発明のトナーはキャリアを用いた二成分現像剤として使用してもよい。ここで使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、マグネタイト、ガラスビーズなど従来のいかなる系でもよい。またこれらキャリアを樹脂被覆したものでよい。この場合使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコン樹脂など公知のものであるが、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。二成分系現像剤のトナーとキャリアの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～20.0重量部である。

30

【0073】

（トナー製造方法）

本発明のトナーの製造方法は従来公知の粉碎法、重合法のいずれの方法でもよく、粉碎法としては、例えば、少なくともバインダー樹脂及び着色材を含むトナー成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有する製造方法が適用できる。また、機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

40

【0074】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や、引き続いて行われる分

50

級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは主原材料 100 に対し副製品を 1 ~ 20 重量部混合するのが好ましい。

【0075】

少なくともバインダー樹脂及び着色材を含むトナー成分を機械的に混合する混合工程、及びバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤に副製品を含むトナー成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

【0076】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所製 KTK 型 2 軸押出機、東芝機械社製 TEM 型押出機、ケイ・シー・ケイ社製 2 軸押出機、池貝鉄工所製 PCM 型 2 軸押出機、ブス社製コニダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度はバインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

10

【0077】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力など気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が 5 ~ 20 μm の現像剤を製造する。

20

【0078】

本発明のトナーを製造するには、現像剤としての流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナー母体に本発明のトナー用外添剤を添加混合する。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるが、ジャケットなどを装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V 型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

30

【0079】

< トナー入り容器 >

本発明のトナー入り容器は、本発明のトナーが収容されているが、容器としては、特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができるが、容器本体とキャップを有するもの等が挙げられる。

また、容器本体の大きさ、形状、構造、材質等は、特に限定されないが、形状は、円筒状等であることが好ましく、内周面にスパイラル状の凹凸が形成され、回転させることにより、内容物であるトナーが排出口側に移行することが可能であり、スパイラル状の凹凸の一部又は全てが蛇腹機能を有することが特に好ましい。さらに、材質は、特に限定されないが、寸法精度がよいものであることが好ましく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂、ポリアセタール樹脂等の樹脂材料が挙げられる。

40

トナー入り容器は、保存、搬送等が容易であり、取扱性に優れるため、プロセスカートリッジ、画像形成装置等に着脱可能に取り付け、トナーや現像剤の補給に使用することができる。

【0080】

50

< 画像形成方法 >

本発明の画像形成方法は、前記本発明の静電荷像現像用トナーを用いて静電潜像を現像する現像工程を少なくとも有し、さらに静電潜像形成工程と、転写工程と、定着工程と、を少なくとも含み、好ましくはクリーニング工程を含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば除電工程、リサイクル工程、制御工程等を含む。

本発明の画像形成方法は後述の画像形成装置により実施することができ、該画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、定着手段とを少なくとも有してなり、好ましくはクリーニング手段を有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、除電手段、リサイクル手段、制御手段等を有してなる。

10

【0081】

ここで、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記定着工程は前記定着手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0082】

(静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段)

前記静電潜像形成工程は、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程である。

前記静電潜像担持体 (「感光体」と称することがある) としては、その材質、形状、構造、大きさ、等について特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、その形状としてはドラム状が好適に挙げられ、その材質としては、例えばアモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロポリメチン等の有機感光体、などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコン等が好ましい。

20

【0083】

前記静電潜像の形成は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させた後、像様に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記静電潜像担持体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0084】

30

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記静電潜像担持体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のロール、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、等が挙げられる。

【0085】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記静電潜像担持体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記静電潜像担持体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザ光学系、液晶シャッタ光学系、等の各種露光器が挙げられる。

40

なお、本発明においては、前記静電潜像担持体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【0086】

(現像工程及び現像手段)

前記現像工程は、前記静電潜像を、本発明の静電荷像現像用トナーを用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を本発明の静電荷像現像用トナーを用いて

50

現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、本発明の静電荷像現像用トナーを用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、本発明の静電荷像現像用トナーを収容し、前記静電潜像に該静電荷像現像用トナーを接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられる。

【0087】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、静電荷像現像用トナーを摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、等が好適に挙げられる。

10

【0088】

前記現像器内では、例えば、前記静電荷像現像用トナーとキャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該静電荷像現像用トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記静電潜像担持体（感光体）近傍に配置されているため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記静電荷像現像用トナーの一部は、電気的な吸引力によって該静電潜像担持体（感光体）の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該静電荷像現像用トナーにより現像されて該静電潜像担持体（感光体）の表面に該静電荷像現像用トナーによる可視像が形成される。

【0089】

前記現像器に収容させる現像剤は、本発明の静電荷像現像用トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。該現像剤に含まれるトナーは、本発明の静電荷像現像用トナーである。

20

【0090】

（転写工程及び転写手段）

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用いる場合と、直接印刷用紙に転写する工程があるが、共に本発明の画像形成方法となる。

即ち、モノクロ転写と、カラー転写方式で異なるが、カラー転写の場合は該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

30

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器に用いて前記静電潜像担持体（感光体）を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、カラー対応に場合は転写ベルト等が好適に挙げられる。

【0091】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記静電潜像担持体（感光体）上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2以上であってもよい。

40

前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、等が挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体（記録紙）の中から適宜選択することができる。

【0092】

（定着工程及び定着手段）

50

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を前記定着手段で用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラとの組合せ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組合せ、等が挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、通常、80 ～ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の定着器を用いてもよい。

【0093】

前記除電工程は、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【0094】

前記クリーニング工程は、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真用トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記静電潜像担持体上に残留する前記電子写真トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウェブクリーナ等が好適に挙げられる。

【0095】

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記電子写真用カラートナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段等が挙げられる。

【0096】

前記制御手段は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0097】

本発明の画像形成方法を実施するものであり、前記静電潜像担持体として、感光体ドラムと、前記帯電手段としての帯電ローラと、前記露光手段としての露光装置と、前記現像手段としての現像装置から直接記録媒体（印刷紙）から定着に、また中間転写体を介した現像手段、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置と、前記除電手段としての除電ランプと、定着工程を備えた画像形成方法である。

【実施例】

【0098】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また以下の例において部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0099】

[実施例1]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (Mn: 約4300、MW: 約12700) 100部
(ガラス転移点Tg: 55)

カーボンブラックMA100 (三菱化学社製)

3部

10

20

30

40

50

帯電制御剤ボントロン E - 8 4 (オリエント化学社製) 1 部
カルナウバワックス 3 部

【0100】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して $4\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の粒度分布で平均粒径 $D(50) : 8\mu\text{m}$ の黒トナー粒子を得た。

【0101】

C) 表面改質酸化チタンの製造 (合成例 - 1)

市販の石原産業社 T T O - 5 1 N の製法で原料となる、四塩化チタンを水酸化ナトリウムで加水分解処理を経て焼成処理後、表面処理工程において塩化亜鉛水溶液で表面処理し、その後洗浄、乾燥処理後、粉碎仕上げの処理を施した酸化チタン (イオンクロマトグラフ分析値: 亜鉛イオン $55\mu\text{g}$) を使用し、固形分濃度 37% になるようにトルエン/メタノール溶媒 (7:1) に分散し、市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン (ダウケミカル社 Z - 6 3 3 3 C A S N o 4 2 9 - 6 0 - 7) 40 g を添加し、ビーズ径 0.5 mm ϕ のビーズミル (アイメックス社製ビーズミル機 N V M - 2 型) を用い約 2 時間解砕し平均粒子径 $0.047\mu\text{m}$ の粒子を得た (N I K K I S O マイクロトラック U P A - 1 5 0 を用いて計測) 後、630 g を計量した。

【0102】

次にシラン溶液と酸化チタン分散溶液を混ぜオイルバスに設置した 1 L の四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い 60 rpm で攪拌しながら 60 に昇温し、6 時間 ~ 7 時間反応させ温度を 80 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

処方使用量の溶剂量に対し 90 wt % の状態まで達した所で設定温度を 130 ~ 140 に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめて、減圧度を調整して上昇具合を調節した。槽内温度が 110 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R t のピークが消失している事を確認した。試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が 180 ppm となり終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 223 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し 2.0 wt % で有った。

【0103】

D) 外添剤の混合工程

実施例 1 で得た分級上がりトナー 100 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 1 で得た表面改質酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 1 のトナー組成物を得た。

【0104】

[実施例 2]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (M n : 約 6100、M W : 約 202500) 100 部
(ガラス転移点 $T_g : 65$)

シアン染料 L i n o l b l u e F G - 7 3 5 0 (東洋インキ社製) 3 部

帯電制御剤ボントロン E - 8 4 (オリエント化学社製) 1 部

カルナウバワックス 60 % ライスワックス 40 % 混合品 4 部

【0105】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、 $4\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の粒度分布で平均粒径 $D(50) : 8\mu\text{m}$ の青色トナー粒子を得た。

【0106】

10

20

30

40

50

D) 外添剤の混合工程

合成例 - 1 で得た酸化チタンを上述した分級上がりのシアントナー 100 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 1 で得た表面改質酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 2 のトナー組成物を得た。

【0107】

[実施例 3]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (Mn : 約 6100、MW : 約 202500) 100 部
(ガラス転移点 Tg : 65)

キナクリドン系マゼンタ (C . i . P i g m e n t R e d 1 2 2) 3 部

帯電制御剤ボントロン E - 8 4 (オリエント化学社製) 1 部

カルナウバワックス 60 % ライスワックス 40 % 混合品 4 部

【0108】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、4 μm ~ 20 μm の粒度分布で平均粒径 D50 : 8 μm のマゼンタトナー粒子を得た。

【0109】

D) 外添剤の混合工程

次に合成例 - 1 で得た酸化チタンを上述した分級上がりのマゼンタ - トナー 100 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 1 で得た表面改質酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 3 のトナー組成物を得た。

【0110】

[実施例 4]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (Mn : 約 4300、MW : 約 12700) 100 部
(ガラス転移点 Tg : 55)

カーボンブラック MA 100 (三菱化学社製) 3 部

帯電制御剤ボントロン E - 8 4 (オリエント化学社製) 1 部

カルナウバワックス 60 % ライスワックス 40 % 混合品 4 部

【0111】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して 4 μm ~ 20 μm の粒度分布で平均粒径 D50 : 8 μm の黒トナー粒子を得た。

【0112】

C) 表面改質酸化チタンの製造 (合成例 - 2)

石原産業試作品 MPT 881 水可溶性成分が 0.35 wt % の酸化チタンを塩化亜鉛水溶液 20 % 水溶液に上述 MPT 881 酸化チタン固形分濃度 37 % になるように分散し、ビーズ径 0.5 mm φ のビーズミル (アイメックス社製ビーズミル機 NVM - 2 型) を用い約 1 時間で凝集体をソフト解砕し表面処理を行った。この時の平均粒子径 0.047 μm の粒子を得た (NIKKISO マイクロトラック UPA - 150 を用いて計測) 後、630 g を計量した。

表面処理済み試料を横河電機社製 IC - 7000P のイオンクロマトグラフ法を用い、陽イオンではカラム ICS - C15、プレカラム ICS - C16 カラム温度 40、試料量は 50 μL、溶解液は HNO₃ (5 mM)、除去液は同濃度の水酸化 Na を用い、一方、陰イオン測定ではカラム ICS - A23、プレカラム ICS - A26 カラム温度 40、試料量は 50 μL、溶解液は Na₂CO₃ (2.5 mM) / NaHNO₃ (1.2 mM)、除去液は 15 mM の硫酸を用い流量は 1.0 ml / min で測定した結果、亜鉛イオンは 83.25 μg であった。その減圧乾燥処理し、これを試料とし使用した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 3 】

次に市販のパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物 F 4 4 6 (大日本インキ化学工業社製) 4 0 g をシラン溶液として酸化チタン分散液に混ぜオイルバスに設置した 1 L の四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い 6 0 r p m で攪拌しながら 6 0 に昇温し、6 時間 ~ 7 時間反応させ温度を 8 0 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

処方使用量の溶剂量に対し 9 0 w t % の状態まで達した所で設定温度を 1 3 0 ~ 1 4 0 として昇温し槽内温度の上昇具合を確かめて、減圧度を調整して上昇具合を調節した。槽内温度が 1 1 0 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラ化反応で生じた R t のピークが焼失している事を確認した。試料を採取しガスクロ分析の溶剂量、特にメタノール量が 1 8 0 p p m となり終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 2 2 3 g を採取した。このときの酸化チタンに付着したフッ素の付着量は酸化チタンに対し 1 . 2 w t % であった。

【 0 1 1 4 】

D) 外添剤の混合工程

実施例 4 で得た分級上がりトナー 1 0 0 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 2 で得た表面改質酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 4 のトナー組成物を得た

【 0 1 1 5 】

[実施例 5]

実施例 2 で得た混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、4 μ m ~ 2 0 μ m の粒度分布で平均粒径 D 5 0 : 8 μ m の青色トナー粒子を得た、この分級上がり青トナー 1 0 0 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 2 で得た表面改質酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 5 のトナー組成物を得た。

【 0 1 1 6 】

[実施例 6]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (M n : 約 4 3 0 0 、 M W : 約 1 2 7 0 0)	1 0 0 部
(ガラス転移点 T g : 5 5)	
カーボンブラック M A 1 0 0 (三菱化学社製)	3 部
帯電制御剤 ポントロン E - 8 4 (オリエント化学社製)	1 部
カルナウバワックス 6 0 % ライスワックス 4 0 % 混合品	4 部

【 0 1 1 7 】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して 4 μ m ~ 2 0 μ m の粒度分布で平均粒径 D 5 0 : 8 μ m の黒トナー粒子を得た

【 0 1 1 8 】

C) 表面改質酸化チタンの製造 (合成例 - 3)

石原産業試作品 MPT881 水可溶性成分が 0 . 3 5 w t % の酸化チタンを硫酸亜鉛水溶液 15 % 水溶液に上述 MPT881 酸化チタン固形分濃度が 3 0 % になるように分散し、ビ - ズ径 0 . 5 m m ϕ のビーズミル (アイメックス社製ビーズミル機 N V M - 2 型) を用い約 0.5 時間で凝集体をソフト解砕し表面処理を行った。この時の平均粒子径 0 . 0 4 7 μ m の粒子を得た (N I K K I S O マイクロトラック U P A - 1 5 0 を用いて計測) 後、6 0 0 g を計量した。

表面処理済み試料を横河電機社製 I C - 7 0 0 0 P のイオンクロマトグラフ法を用い、陽イオンではカラム I C S - C 1 5 、プレカラム I C S - C 1 6 カラム温度 4 0 、試料量は 5 0 μ L 、溶解液は H N O ₃ (5 m M) 、除去液は同濃度の水酸化 N a を用い、一方、陰イオン測定ではカラム I C S - A 2 3 、プレカラム I C S - A 2 6 カラム温度 4 0 、

10

20

30

40

50

試料量は $50 \mu\text{L}$ 、溶解液は Na_2CO_3 (2.5 mM) / NaHNO_3 (1.2 mM)、除去液は 15 mM の硫酸を用い流量は 1.0 mL/min で測定した結果、亜鉛イオンは $63.02 \mu\text{g}$ であった。その減圧乾燥処理し、これを試料とし使用した。

【0119】

次に上述の酸化チタンを固形分濃度 37% になるようにトルエン/メタノール混合溶媒 ($7:1$) に分散し、更に市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン (東レ社 Z-6333) 及びメチルトリメトキシシラン (東レ Z-6366) を等量比で 40 g をシラン溶液とし酸化チタン分散溶液に混ぜる、ビーズ径 0.5 mm のビーズミル (アイメックス社製ビーズミル機 NVM-2 型) を用い約 2 時間解砕し平均粒子径 $0.047 \mu\text{m}$ の粒子を得た (NIIKKISO マイクロトラック UPA-150 を用いて計測) 後、 630 g を計量した。

次にオイルバスに設置し 1 L の四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い 60 rpm で攪拌しながら 60 に昇温し、 6 時間～ 7 時間反応させ温度を 80 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しメタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

【0120】

処方使用量の溶剂量に対し $90 \text{ wt}\%$ の状態まで達した所で設定温度を $130 \sim 140$ に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめて、減圧度を調整して上昇具合を調節した。槽内温度が 110 を超えたら減圧は止め約 6 時間焼成した。この時に試料をサンプリングしシラノール化反応で生じた R_t のピークが焼失している事を確認した。焼成終点の判断は試料採取しガスクロ分析の溶剂量、メタノール量が 190 ppm 以下になれば終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品 221 g を採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し $2.0 \text{ wt}\%$ で有った。

【0121】

D) 外添剤の混合工程

実施例 6 で得た分級上がりトナー 100 部に対し市販の二酸化珪素 (R972: 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 3 で得た表面改質酸化チタン 4 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 6 のトナー組成物を得た。

【0122】

[実施例 7]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (Mn: 約 6100 、MW: 約 202500) 100 部
(ガラス転移点 T_g : 65)

イエロー染料 (C. i. Pigment Yellow 180) 3 部

帯電制御剤ボントロン E-84 (オリエント化学社製) 1 部

カルナウバワックス 60% ライスワックス 40% 混合品 4 部

【0123】

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、 $4 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の粒度分布で平均粒径 D_{50} : $8 \mu\text{m}$ の分級上がりのイエロートナー粒子を得た。

【0124】

D) 外添剤の混合工程

この分級上がりトナー 100 部に対し市販の二酸化珪素 (R972: 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - 3 で得た表面改質酸化チタン 3 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例 7 のトナー組成物を得た。

【0125】

[実施例 8]

実施例 1 に用いた分級上がりトナー 100 部に対し二酸化珪素 (R972: 日本アエロ

ジル株式会社製) 2部と合成例 - 3で得た表面改質酸化チタン3部をヘンシェルミキサーで高速混合し、実施例8の黒色トナー組成物を得た。

【0126】

[比較例1]

酸化チタンの製造(合成例 - 4)

(亜鉛イオン処理が該当しない酸化チタンの処理)

湿式法で作られた市販のテイカ社製酸化チタン(MTシリーズ、水可溶性成分0.31%)を使用し、固形分濃度37%になるようにトルエン/メタノール溶媒(7:1)に分散し、さらに市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン(ダウケミカル社Z-6333CAS No 429-60-7)40gを添加し、ビーズ径0.5mmφのビーズミル(アイメックス社製ビーズミル機NVM-2型)を用い約2時間解砕し平均粒子径0.047μmの粒子を得た(NIKKISOマイクロトラックUPA-150を用いて計測)後、630gを計量した。

10

【0127】

次にシラン溶液と酸化チタン溶媒を混ぜオイルバスに設置した1Lの四つ口フラスコに移す、攪拌機を用い60rpmで攪拌しながら60に昇温し、6時間~7時間反応させ温度を80加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。

処方使用量の溶剂量に対し90wt%の状態まで達した所で設定温度を80~90に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめ、上昇が鈍い場合は減圧してもよい、槽内温度が90を超えたら減圧は止め約6時間焼成した。この時に試料をサンプリングし、シラノール化反応で生じたRtのピークの完全な消失に至らなく、残存した。試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が180ppmとなり終点となる。酸化チタンの表面処理済品213gを採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し0.11wt%であった。

20

【0128】

得られた表面処理酸化チタンの吸光度を測定したところ、300nmでの透過率が25%、600nmでの透過率が97%であった。この試料を撥水性及び疎水化度を測定した。

30

次に、酸化チタンを用い実施例1の分級上がりトナー同様の外添剤を混合工程で市販の二酸化珪素(R972日本アエロジル株式会社製)2部と得た酸化チタン3部をヘンシェルミキサーで高速混合し、比較例1の黒色トナー組成物を得た。

【0129】

[比較例2]

上記した酸化チタンの合成例 - D(反応溶媒にメタノールと水の混合溶媒使用)の酸化チタンを用い、実施例1同様のトナー製造処方で製造した分級上がりのトナー粒子に外添剤とし、市販の二酸化珪素(R972日本アエロジル株式会社製)2部と共に得た酸化チタン3部を混合工程のヘンシェルミキサーで高速混合し比較例2のトナーを得た。また、比較例2で用いた合成例 - Dの酸化チタン粒子を撥水性及び疎水化度を測定した。

40

【0130】

[比較例3]

上記した酸化チタンの合成例 - E(フッ素元素を有するヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランとアミノ基を有するカップリング剤)に準じて実施した。

得られた試料を微量採取し島津製作所GAS CHROMATOGRAPH GC-14で分析した結果、シラン化合物と思われる未反応物の残留成分が検出された。

次に、比較例1記載のトナー製造処方で製造した分級上がりのトナー粒子に外添剤として、市販の二酸化珪素(R972日本アエロジル株式会社製)2部と共に、得た酸化チタン3部を混合工程のヘンシェルミキサーで高速混合し比較例3のトナーを得た。また、比較例3で用いた合成例 - Eの酸化チタン粒子を撥水性及び疎水化度を測定した。

50

【 0 1 3 1 】

[比較例 4] (特開 2 0 0 4 - 2 4 5 9 4 8 号公報記載の合成例 2 に準じて実施)

湿式法で作られた水可溶性成分が 0 . 3 5 % 含まれている一次平均粒径が 0 . 0 1 5 μ m の酸化チタン (テイカ社製 M T - 1 5 0 A) 3 0 0 g を、イソブチルメトキシシラン 2 5 g を溶解したトルエン溶液に添加し攪拌分散した。その後溶媒をドライアップしジェットミル粉碎し、カップリング剤処理酸化チタンを得た。

次に、比較例 1 記載のトナー製造処方で製造した分級上がりのトナー粒子に外添剤とし、市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 日本アエロジル株式会社製) 2 部と共に、前記比較例 D で得た酸化チタン 3 部を混合工程のヘンシェルミキサーで高速混合し、比較例 4 のトナーを得た。また、比較例 4 で用いた酸化チタン粒子を撥水性及び疎水化度を測定した。

10

【 0 1 3 2 】

[比較例 5]

実施例 2 で用いたトナー製造処方を用い混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、4 μ m ~ 2 0 μ m の粒度分布で平均粒径 D 5 0 : 8 μ m の青色トナー粒子を得た。

分級上がりのシアントナー 1 0 0 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 日本アエロジル株式会社製) 2 部と比較例 1 で得た酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、比較例 5 のトナー組成物を得た。

【 0 1 3 3 】

[比較例 6]

20

実施例 2 で用いたトナー製造処方を用い混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、4 μ m ~ 2 0 μ m の粒度分布で平均粒径 D 5 0 : 8 μ m の青色トナー粒子を得た。

分級上がりのシアントナー 1 0 0 部に対し市販の二酸化珪素 (R 9 7 2 日本アエロジル株式会社製) 2 部と合成例 - E で得た酸化チタン 2 部をヘンシェルミキサーで高速混合し、比較例 6 のトナー組成物を得た。

【 0 1 3 4 】

[比較例 7]

A) トナー粒子の製造処方

ポリエステル樹脂 (M n : 約 4 3 0 0 、 M W : 約 1 2 7 0 0) 1 0 0 部

30

(ガラス転移点 T g : 5 5)

カーボンブラック M A 1 0 0 (三菱化学社製) 3 部

帯電制御剤 ポントロン E - 8 4 (オリエント化学社製) 1 部

カルナウバワックス 3 部

B) トナー粒子の製造方法

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して 4 μ m ~ 2 0 μ m の粒度分布で平均粒径 D (5 0) : 8 μ m の黒トナー粒子を得た。

【 0 1 3 5 】

C) 酸化チタンの製造 (合成例 - 5)

40

市販のトリフルオロプロピルトリメトキシシラン (ダウケミカル社 Z - 6 3 3 3 C A S N o 4 2 9 - 6 0 - 7) 4 0 g をエタノール溶媒 2 0 0 g に溶解する、湿式法で作られた市販のテイカ社製酸化チタン (M T シリーズ、水可溶性成分 0 . 3 1 %) を使用し、二酸化チタンを固形分濃度 3 7 % になるようにトルエン溶媒に分散し、ビ - ズ径 0 . 5 m m ϕ のビーズミル (アイメックス社製ビーズミル機 N V M - 2 型) を用い約 2 時間解砕し平均粒子径 0 . 0 4 7 μ m の粒子を得た (N I K K I S O マイクロトラック U P A - 1 5 0 を用いて計測) 後、6 3 0 g を計量した。

さらに設置した 1 L の四つ口フラスコに移し、攪拌機を用い 6 0 r p m で攪拌しながら 6 0 に昇温し、6 時間 ~ 7 時間反応させ温度を 8 0 加温する。この時に四つ口フラスコの口から冷却管を介しエタノール、トルエン量を採取し溶媒量を計算する。試料を採取

50

しガスクロで溶媒や、シランカップリング剤の未反応残量や、シラノール化の進行状態を判断する。 処方使用量の溶剂量に対し90wt%の状態まで達した所で設定温度を80～90 に昇温し槽内温度の上昇具合を確かめ、上昇が鈍い場合は減圧してもよい、槽内温度が90 を超えたら減圧は止め約6時間焼成した。この時に試料をサンプリングし、シラノール化反応で生じたRtのピークの完全な消失に至らなく、残存した。試料を採取しガスクロマトグラフ分析の溶剂量、特にメタノール量が180ppmとなり終点となる。試料酸化チタンの表面処理済品215gを採取した。このときのトリフルオロメトキシシランの付着量は酸化チタンに対し0.08wt%であった。

D) 外添剤の混合工程 比較例1で得た分級上がりトナー100部に対し市販の二酸化珪素(R972:日本アエロジル株式会社製)2部と合成例-5で得た酸化チタン2部をヘンシェルミキサーで高速混合し、比較例7のトナー組成物を得た。

【0136】

上記で得られた実施例及び比較例のトナーを評価した。

評価方法は次の通りである。

市販のデジタルカラープリンター(リコー社製IPSIO Color 8500)にセットし画像評価を実施した。

尚、LL環境とは10 15%RH、HH環境とは30 80%RHの環境を言う。

また、帯電量に就いては複写機の現像ローラ上トナーの帯電量を吸引法で測定した。

【0137】

(評価項目)

いずれの項目も7%画像面積の画像チャートを10000枚ランニング出力した後に以下に述べる評価を行った。従って初期画像濃度とは10000枚ランニング後の画像濃度をいう。

【0138】

1) 画像濃度

ベタ画像をリコー社製6000ペーパーに画像出力後、画像濃度をX-Rite(X-Rite社製)により測定。これを4色単独に行い平均を求めた。この値が、1.0以上1.4未満の場合は×、1.4以上1.8未満の場合は○、1.8以上2.2未満の場合はとした。

2) 異常画像(フィルミング)

10000枚後のベタ画像面について白ヌケの発生の有無を評価し肉眼で検出できるレベルを発生と判定した。

評価方法は次の通りとした。

： 100枚サンプリングした中で発生がない

○： 2%以上～10%未満の割合で発生

； 10%以上～20%未満の割合で発生

×： 20%以上

【0139】

3) 細線再現性

600dpiの細線画像をリコー社製タイプ6000ペーパーに出力させ、細線のにじみ度合いを段階見本と比較した。×、○の順にランクが良くなる。これを4色重ねて行った。

【0140】

4) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター(X-Rite社製)により測定。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れは良く、×、○の順にランクが良くなる。

【0141】

5) 酸化チタン撥水性

供試トナー用外添剤0.02gを計量後、50mlのビーカーに25 25mlのイオ

10

20

30

40

50

ン交換水を計量し、水面が揺れない程度に静止する。計量した酸化チタン微粉体を液面の中央に投入し、投入後、浮上した時間から浸漬に至までの時間を測定する。投入初期は何れも液面に浮いた状態を保つが、時間と共に水が粒子に浸透し液中に浸漬し白濁する。

判定基準を以下の通りとした。

〔評価基準〕

- ×：浮上時間が1分未満で浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が1分以上10分未満で浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が10分以上60分以内に浮上物が浸漬し白濁する場合
- ：浮上時間が1時間を超える場合

この判定に際し酸化チタンの浮上の確認は目視で判定し、大多数の粒子（全体の90%）が浸漬した時点を浮上なしと判定し基準とする

10

【0142】

6)疎水化度の評価法

供試酸化チタン粉体0.2gを計量する。一方、容量250mlの三角フラスコ内にイオン交換水を50ml計量し、前記酸化チタンの微粉体を入れ、スターラーで液面が揺れない程度に攪拌しながらメタノールをビュレットから滴下し酸化チタンが表面から液中に湿潤侵入し液中全体が白色調に懸濁するメタノール量を滴定し、メタノール量と水量の混合液量のメタノール量を百分率で表す。

実施例及び比較例のトナーの評価結果を表1及び表2、並びに図1に示した。

また、実施例及び比較例のトナーにおけるフッ素原子含有量を表3に示した。

20

【0143】

実施例のトナーを市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIColor 8500）にセットし画像を形成した。得られた画像は鮮明であり地汚れなど異常は見られなかった。現像ローラを目視で観察したところローラ上のトナー薄層は均一であった。現像ローラ上の帯電量を吸引法により測定したところ、ブラックトナーは $-22.5 \mu\text{C/g}$ 、イエロー現像剤は $-23 \mu\text{C/g}$ 、マゼンタ現像剤は $-23 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤は $-22.2 \mu\text{C/g}$ であった。27~80%RHの高温高湿条件下、10~15%RHの低温低湿条件下で同様に作像したが、変化は見られず良好な画像が形成された。常温、低温低湿、高温高湿、常温と連続して各環境下でフルカラー画像による合計4万枚までの耐久性試験を行ったところ、定着画像に著しい変化は見られず、4万枚目の画像も地汚れもなく鮮明な画像であった。現像ローラを目視で観察したところ、ローラ上のトナー薄層に著しい変化は見られず、この時の現像剤の帯電量はイエロー現像剤 $-22.5 \mu\text{C/g}$ 、マゼンタ現像剤 $-21.2 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤 $-20.3 \mu\text{C/g}$ 、ブラック現像剤 $-22.8 \mu\text{C/g}$ と安定していた。現像ローラ、ブレード、感光体を目視観察したがフィルミングは見られなかった。

30

【0144】

比較例のトナーをMM環境下で市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIColor 8500）にセットし画像を形成した。得られた初期画像は鮮明であり地汚れなど異常は見られなかった。その後1万枚のランニング終了時に現像ローラを目視で観察したところローラ上のトナー薄層は均一であった。現像ローラ上の帯電量を吸引法により測定したところ、 $-18.2 \mu\text{C/g} \sim -14.1 \mu\text{C/g}$ であった。27~80%RHの高温高湿条件下で画像を形成したところ、ぼそつきのある画像になってしまった。また10~15%RHの低温低湿条件下で同様に作像したところ、IDの低いかすれた画像が得られた。常温、低温低湿、高温高湿、常温と連続して各環境下でフルカラー画像による耐久性試験を行ったところ、地汚れ、チリ、画像上にスジなどの異常が発生した。この時点で現像ローラを目視で観察したところ、ローラ上のトナー薄層に周方向にスジが発生していた。現像剤の帯電量を測定したところイエローからブラックと劣化していた。即ち、比較例のトナーは環境変動での影響を受け、帯電量が減衰し易くフィルミングが発生する。

40

【0145】

50

【表 1】

実施例 比較例 No.	酸化チタン粉体の特性				トナーの特性		
	水可溶性 成分量 (質量%)	Znイオン含有量 ($\mu\text{C/g}$)	撥水性	疎水化度	帯電性($\mu\text{C/g}$)		地肌汚れ 度合い
					LL環境	HH環境	
実施例-1	0.31	55	◎	63	-23.5	-22.1	○
実施例-2	0.31	55	◎	63	-22.7	-21.8	○
実施例-3	0.31	55	◎	63	-23.5	-21.6	○
実施例-4	0.35	83	◎	63	-30.9	-22.5	○
実施例-5	0.35	83	◎	63	-23.5	-22.6	○
実施例-6	0.41	63	◎	67	-22.4	-20.5	○
実施例-7	0.41	63	◎	67	-23.7	-21.9	○
実施例-8	0.41	63	◎	67	-22.6	-20.6	○
比較例-1	0.15	-	△	81	-22.1	-10.2	△
比較例-2	0.15	-	×	15	-23.5	-6.8	×
比較例-3	0.11	-	△	68	-21.6	-15.5	△
比較例-4	0.36	-	×	62	-19.7	-14.8	△
比較例-5	-	-	-	-	-18.5	-15.2	△
比較例-6	-	-	-	-	-17.1	-12.8	×
比較例-7	0.31	-	○	63	-23.2	-21.2	△

【 0 1 4 6 】

【表 2】

実施例 比較例 No.	トナー評価							
	画像濃度				異常画像(フィルミング)			
	初期画像		30000枚		初期画像		30000枚	
	LL	HH	LL	HH	LL	HH	LLフィルミングの 有無	HH
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	○	なし	◎
実施例 2	◎	○	◎	◎	◎	◎	なし	○
実施例 3	◎	◎	◎	○	◎	◎	なし	○
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	なし	○
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	なし	◎
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	なし	○
実施例 7	○	○	○	○	◎	○	なし	◎
実施例 8	○	◎	◎	○	◎	○	なし	○
比較例 1	◎	○	○	○	○	△	発生	△
比較例 2	○	×	×	×	○	×	発生	×
比較例 3	◎	○	○	△	○	×	発生	×
比較例 4	○	○	○	△	○	×	発生	△
比較例 5	○	△	○	△	○	×	発生	×
比較例 6	◎	△	○	×	○	×	発生	×
比較例 7	◎	◎	◎	○	○	○	発生	△

【 0 1 4 7 】

【表 3】

	二酸化チタンの フッ素原子含有量 (質量%)	品質	二酸化チタンの フッ素原子含有量 (質量%)
実施例-1	0.9	比較例-1	0.1125
実施例-2	0.9	比較例-2	0.045
実施例-3	0.9	比較例-3	0.09
実施例-4	0.54	比較例-4	—
実施例-5	0.54	比較例-5	0.045
実施例-6	0.9	比較例-6	0.09
実施例-7	0.9	比較例-7	0.036
実施例-8	0.9		

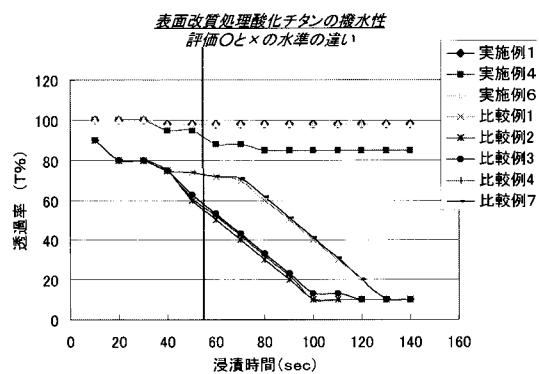
10

【図面の簡単な説明】

【0148】

【図1】透過率と浸漬時間との関係を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	G 0 3 G 9/08 3 8 1	
	G 0 3 G 9/08 3 7 5	

(72)発明者 植田 英之

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AB04 CA08 CA14 CA26 CB07 CB13 EA05
FA01