

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/018704 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 33/18 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069160
- (22) 国際出願日: 2012年7月27日(27.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-166623 2011年7月29日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐々木 修治(SASAKI Shuji) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 秀島 正章(HIDESHIMA Mas-aaki) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 園田 英明(SONODA Hideaki) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 水本 貴久(MIZUMOTO Takahisa) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(Takahashi, Hayashi and Partner Patent Attorneys, Inc.); 〒1440052 東京都大田区蒲田5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FINE SPHERICAL SILICA POWDER AND EXTERNAL TONER ADDITIVE FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGES USING FINE SPHERICAL SILICA POWDER

(54) 発明の名称: 球状シリカ微粉末及び球状シリカ微粉末を用いた静電荷像現像用トナー外添剤

(57) Abstract: Provided is an external toner additive which has an excellent spacer effect and is suitable for preparing a toner that does not cause image defects during repeated image formation and that has stable printing characteristics. Also provided is a fine spherical silica powder which is suitable for addition into such an external toner additive. The fine spherical silica powder is characterized by having an average particle diameter of from 0.090  $\mu\text{m}$  to 0.140  $\mu\text{m}$  (inclusive) as measured by a laser diffraction/scattering particle size distribution measuring apparatus, a content of particles having particle diameters of 0.150  $\mu\text{m}$  or more of from 5.0% by mass to 25.0% by mass (inclusive), and a content of particles having particle diameters of 0.300  $\mu\text{m}$  or more of 1.0% by mass or less. It is preferable that the content of particles having particle diameters of 0.050  $\mu\text{m}$  or less as measured by a laser diffraction/scattering particle size distribution measuring apparatus is 0.5% by mass or less and the content of particles having particle diameters of more than 0.050  $\mu\text{m}$  but 0.080  $\mu\text{m}$  or less as measured by a laser diffraction/scattering particle size distribution measuring apparatus is from 1.0% by mass to 15.0% by mass (inclusive).

(57) 要約: スペーサー効果に優れ、繰り返しの画像形成においても画像不良を起こさず、安定した印字特性のトナーを調製するのに好適なトナー外添剤を提供する。またそのようなトナー外添剤への添加に好適な球状シリカ微粉末を提供する。レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された平均粒子径が0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径が0.150  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は5.0質量%以上25.0質量%以下、粒子径が0.300  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は1.0質量%以下であることを特徴とする球状シリカ微粉末。レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は0.5質量%以下、粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ を超え0.080  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は1.0質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。

WO 2013/018704 A1

## 明 細 書

発明の名称：

球状シリカ微粉末及び球状シリカ微粉末を用いた静電荷像現像用トナー外添剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、球状シリカ微粉末及び球状シリカ微粉末を用いた静電荷像現像用トナー外添剤に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、デジタル複写機やレーザープリンター等に使用される静電荷像現像用トナーにおいて、その流動性改善や帯電特性の安定化のために、表面処理されたシリカ微粉体がトナー外添剤として用いられている。このシリカ微粉体に要求される特性は、湿度による帯電量の変化を少なくするため高い疎水性を有し、しかもトナー表面を均一に被覆できるように、凝集が少なく高分散であることである。シリカ微粉体の比表面積については、 $200\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末が使用されるが、繰り返しの画像形成を行っていくうちにトナー粒子表面にシリカ超微粉末が埋没し、トナーの流動性、摩擦帯電量、転写性等が低下して画像不良を引き起こすことが確認されている。

[0003] このシリカ超微粉末の埋没を低減させるため、比表面積 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比較的粒子径の大きな無機微粉末を併用する方法（特許文献1、特許文献2）がある。比較的粒子径の大きな無機微粉末はトナー同士が直接接して生じるストレスを低減させるスペーサー効果を発現する。これにより、シリカ超微粉末の埋没を抑え、トナーの長寿命化を図る方法などがとられている。

[0004] しかしながら近年、デジタル複写機やレーザープリンターの消費電力の削減の観点から、トナーを定着させる際に加える熱量を低下させる傾向にあり、そのためにトナー樹脂の小径化、低融点化が急速に進展している。それに伴い、トナー外添剤に使用するシリカ微粉のスペーサー効果に対しても更なる改善が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平5－346682号公報  
特許文献2：特開2000－81723号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、スペーサー効果に優れ、繰り返しの画像形成においても画像不良を起こさず、安定した印字特性のトナーを調製するのに好適なトナー外添剤を提供することであり、そのトナー外添剤への添加に好適な球状シリカ微粉末を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、上記の目的を達成するべく鋭意研究を進めたところ、これを達成する球状シリカ微粉末を見いだした。本発明はかかる知見に基づくものであり、以下の要旨を有する。

(1) レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された平均粒子径が0.090 $\mu$ m以上0.140 $\mu$ m以下であり、粒子径が0.150 $\mu$ m以上の粒子含有率は5.0質量%以上25.0質量%以下、粒子径が0.300 $\mu$ m以上の粒子含有率は1.0質量%以下であることを特徴とする球状シリカ微粉末。

(2) レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された粒子径が0.050 $\mu$ m以下の粒子含有率は0.5質量%以下、粒子径が0.050 $\mu$ mを超え0.080 $\mu$ m以下の粒子含有率は1.0質量%以上15.0質量%以下であることを特徴とする前記(1)に記載の球状シリカ微粉末。

(3) 顕微鏡法による投影面積円相当径が0.100 $\mu$ m以上の粒子において、平均球形度は0.88以上であり、球形度が0.85以下の粒子個数割合は15%以下、球形度が0.80以下の粒子個数割合は8%以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の球状シリカ微粉末。

(4)  $\text{Na}^+$ 濃度が10 ppm以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度が5 ppm以下であることを特徴とする前記(1)から(3)のいずれか一項に記載の球状シリカ微粉末。

(5) 前記(1)から(4)のいずれか一項に記載の球状シリカ微粉末に表面処理が施されて得られる球状シリカ微粉末。

(6) 表面処理剤として、ヘキサメチルジシラザンを用いることを特徴とする前記(5)に記載の球状シリカ微粉末。

(7) 前記(5)又は(6)に記載の球状シリカ微粉末を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー外添剤。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、スペーサー効果に優れ、繰り返しの画像形成においても画像不良を起こさず、安定した印字特性のトナーを調製するのに好適なトナー外添剤が提供される。また前記トナー外添剤への添加に好適な球状シリカ微粉末が提供される。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の球状シリカ微粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された平均粒子径が $0.090\mu\text{m}$ 以上 $0.140\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。粒子径 $0.090\mu\text{m}$ 以上 $0.140\mu\text{m}$ 以下の粒子は球状シリカ微粉末の主構成粒子群となる領域である。平均粒子径が $0.090\mu\text{m}$ 未満であると、トナー外添剤として使用した場合、トナー樹脂に埋没する球状シリカ微粉末が多くなり、スペーサー効果が不十分となる。一方、平均粒子径が $0.140\mu\text{m}$ を超えると、トナー樹脂表面中の球状シリカ微粉末が少なくなり、やはりスペーサー効果が不十分となる。好ましい平均粒子径は $0.095\mu\text{m}$ 以上 $0.135\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.100\mu\text{m}$ 以上 $0.130\mu\text{m}$ 以下である。

[0010] 本発明の球状シリカ微粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された粒子径が $0.150\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は5.0質量%以上25

． 0質量%以下、粒子径が0.300  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は1.0質量%以下であることが必要である。粒子径が0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は、流動性付与のためにトナー表面に添加される200~500  $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ超微粉末の埋没防止として働くのに対し、粒子径が0.150  $\mu\text{m}$ 以上の粒子は、本発明の球状シリカ微粉末の主構成粒子群である粒子径が0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の埋没防止として働く。これによりトナー外添剤に使用した際のスペーサー効果が一層向上し、経時安定性を向上させることが可能となる。粒子径0.150  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率が5.0質量%未満であると0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の埋没を十分に防止できず、経時安定性の向上効果が不十分となる。一方、粒子径0.150  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率が25.0質量%超、及び／又は粒子径0.300  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率が1.0質量%超であると、トナー樹脂表面の球状シリカ微粉末被覆率が低くなり、結果としてトナーの帯電特性に悪影響を及ぼすおそれがある。粒子径が0.150  $\mu\text{m}$ 以上の球状シリカ微粉末の好ましい粒子含有率は6.5質量%以上20.0質量%以下、更に好ましくは8.0質量%以上15.0質量%以下である。また、粒子径0.300  $\mu\text{m}$ 以上の球状シリカ微粉末の好ましい粒子含有率は0.8質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。

[0011] 本発明の球状シリカ微粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は0.5質量%以下、粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ を超え0.080  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は1.0質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ を超え0.080  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は、本発明の主構成粒子群である粒子径0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下の粒子と、流動性付与のためにトナー表面に添加される200~500  $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ超微粉末との中間的な粒子径を成す。そのため、それぞれの粒子の隙間に容易に入り込み、経時安定性が向上する。粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は0.5質量%以下、粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ を超え0.080  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は1.0

質量%以上15.0質量%以下であるところの効果が優れている。

粒子径が0.050 $\mu\text{m}$ を超え0.080 $\mu\text{m}$ 以下の球状シリカ微粉末の好ましい粒子含有率は1.5質量%以上12.5質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以上10.0質量%以下である。

本発明の球状シリカ微粉末と200~500 $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ超微粉末を併用した時の流動性付与機能、あるいはスパーサー機能といったそれぞれの粉末の所望の特性をバランスよく得るためには、粒子径が0.050 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は0.5質量%以下であることが好ましい。

[0012] 本発明の球状シリカ微粉末のレーザー回折散乱式粒度分布は、ベックマンコールター社製「LS-230」を用いて測定することができる。測定に際しては、溶媒には水を用い、前処理として2分間、トミー精工社製「超音波発生器UD-200（超微量チップTP-040装着）」を用いて200Wの出力をかけて分散処理する。また、PIDS（Polarization Intensity Differential Scattering）濃度を45~55質量%に調整する。粒度分布の解析は0.04~2000 $\mu\text{m}$ の範囲を粒子径チャンネルが $\log(\mu\text{m})=0.04$ の幅で116分割にして行った。水の屈折率には1.33を用い、球状シリカ微粉末の屈折率には1.50を用いた。なお、測定した粒度分布において、累積質量が50%となる粒子が平均粒子径である。

[0013] 本発明の球状シリカ微粉末は、顕微鏡法による投影面積円相当径0.100 $\mu\text{m}$ 以上の粒子が、平均球形度0.88以上、球形度0.85以下の粒子個数割合が15%以下、0.80以下の粒子個数割合が8%以下であることが好ましい。球形度が低い粒子は、ストラクチャー構造を有している場合や凝集体を形成している場合が多く、球形度が低くなるほどその傾向は顕著になる。

顕微鏡法による投影面積円相当径が0.100 $\mu\text{m}$ 以上の粒子において、平均球形度は0.88以上であり、球形度が0.85以下の粒子個数割合は15%以下、球形度が0.80以下の粒子個数割合は8%以下であれば、ト

ナー表面への均一な外添被覆とスペーサー効果が優れている。

顕微鏡法による投影面積円相当径が $0.100\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均球形度は好ましくは $0.90$ 以上であり、更に好ましくは $0.92$ 以上である。また、球形度が $0.85$ 以下の粒子個数割合は $13\%$ 以下、球形度が $0.80$ 以下の粒子個数割合は $6.5\%$ 以下であることが好ましく、球形度が $0.85$ 以下の粒子個数割合は $10\%$ 以下、球形度が $0.80$ 以下の粒子個数割合は $5\%$ 以下であることが更に好ましい。

[0014] 本発明の球状シリカ微粉末の球形度は、下記方法で測定することができる。走査型電子顕微鏡（例えば日本電子社製「JSM-6301F型」）、透過型電子顕微鏡（例えば日本電子社製「JEM-2000FX型」）等にて撮影した粒子像を画像解析装置（例えばマウンテック社製「MacView」）に取り込み、写真から粒子の投影面積（A）と周囲長（PM）から測定する。周囲長（PM）に対応する真円の面積を（B）とすると、その粒子の球形度は $A/B$ となるので、試料の周囲長（PM）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM=2\pi r$ 、 $B=\pi r^2$ であるから、 $B=\pi\times(PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、 $\text{球形度}=A/B=A\times 4\pi/(PM)^2$ となる。このようにして得られた任意の投影面積円相当径 $0.100\mu\text{m}$ 以上の粒子200個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とした。また、これらの粒子200個中の球形度が $0.85$ 以下、あるいは $0.80$ 以下の粒子個数からそれぞれの粒子個数割合を計算した。

[0015] 本発明の球状シリカ微粉末は、 $\text{Na}^+$ 濃度が $10\text{ppm}$ 以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度が $5\text{ppm}$ 以下であることが好ましい。 $\text{Na}^+$ 濃度が $10\text{ppm}$ 超、及び/又は $\text{Cl}^-$ 濃度が $5\text{ppm}$ を超えて含有すると、トナー、あるいはトナー外添剤の帯電性が悪化する場合や帯電量の制御が困難になる場合があり、現像性、転写性を悪化させるおそれがある。

好ましくは $\text{Na}^+$ 濃度が $8\text{ppm}$ 以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度が $4\text{ppm}$ 以下、更に好ましくは $\text{Na}^+$ 濃度が $5\text{ppm}$ 以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度が $3\text{ppm}$ 以下である。

[0016] 本発明の球状シリカ微粉末の $\text{Na}^+$ 濃度は原子吸光分析法、 $\text{Cl}^-$ 濃度はイ

オンクロマトグラフ法を用いて、下記のような手順で測定することができる。

(1)  $\text{Na}^+$ 濃度の測定：試料10gとイオン交換水70mlをポリエチレン製容器に入れ1分間振とう後、乾燥器に入れて95℃にて20時間放置後冷却する。蒸発した分の水を追加し定量とする。その後、遠心分離を行い、上澄み液をビーカーに取り供試液とする。これとは別に、前記操作の試料評量を除いた全操作を行って空試験用供試液とする。原子吸光光度計を用い、供試液の一部の吸光度を測定する。予め作成しておいた検量線から $\text{Na}^+$ 濃度を求め、含有率を算出する。空試験用供試液についても同様の測定を行い、結果を補正する。原子吸光光度計を例示すれば、島津製作所社製「AA-6800」である。検量線を作成するのに用いる標準液を例示すれば、関東化学社製原子吸光用 $\text{Na}$ 標準液（濃度1000ppm）である。なお、測定の際のフレームには空気-アセチレンフレームを用い、波長589.0nmにおける吸光度を測定して定量した。

(2)  $\text{Cl}^-$ 濃度の測定：試料10gとイオン交換水70mlをポリエチレン製容器に入れ1分間振とう後、乾燥器に入れて95℃にて20時間放置後冷却する。蒸発した分の水を追加し定量とする。その後、遠心分離を行い、上澄み液をビーカーに取り供試液とする。これとは別に前記操作の試料評量を除いた全操作を行って空試験用供試液とする。供試液の一部をイオンクロマトグラフで測定する。予め作成しておいた検量線から $\text{Cl}^-$ 濃度を求め、含有率を算出する。空試験用供試液についても同様の測定を行い、結果を補正する。イオンクロマトグラフを例示すれば、DIONEX社製「ICS-1500」である。検量線を作成するのに用いる標準液を例示すれば、関東化学社製イオンクロマト用 $\text{Cl}^-$ 標準液（濃度1000ppm）である。

[0017] 球状シリカ微粉末の製造方法は、本発明の球状シリカ微粉末の球形度、 $\text{Na}^+$ 濃度、 $\text{Cl}^-$ 濃度を実現するために、金属シリコンの酸化反応法が好ましい。例えば金属シリコンを化学炎や電気炉等で形成された高温場に投じて酸化反応させながら球状化する方法（例えば特許第1568168号明細書）

、金属シリコン粒子スラリーを火炎中に噴霧して酸化反応させながら球状化する方法（例えば特開2000-247626号公報）などによって製造することができる。使用する金属シリコンのNa<sup>+</sup>濃度は10ppm以下、Cl<sup>-</sup>濃度は5ppm以下であることが好ましい。

[0018] 本発明の球状シリカ微粉末の粒度を得るためには、上記方法などで製造した球状シリカ微粉末を分級しても良い。分級方法としては、重力分級、慣性分級などの乾式分級、沈降分級や水力分級などの湿式分級、篩による篩分け分級など公知の方法を用いれば良い。

[0019] 本発明の球状シリカ微粉末をトナー外添剤に含有させる場合には、表面処理が施されていることが好ましい。本発明で使用される表面処理剤としては、アルキルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシリル化剤、チタネート系カップリング剤、フッ素系シランカップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス、アミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等である。これらの中でも、表面処理後の疎水性の高さから、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。また、これらの表面処理剤の1種類を単独で、あるいは、2種類以上の場合には混合するか、または、順次段階的に表面処理して、用途に応じて要求される表面処理特性を達成することができる。

[0020] 球状シリカ粉末原料の表面処理法は、例えば、球状シリカ粉末原料を浮遊させた状態で表面処理剤の原液を噴霧する方法、または表面処理剤をガス化させ球状シリカ微粉末に接触させる方法などがある。また、ヘキサメチルシラザンなどのシリル化剤で疎水化表面処理する場合は、まず水を噴霧、混合してシラノール基を活性化させた後に疎水化表面処理を行っても良い。

[0021] 本発明の球状シリカ微粉末は、疎水化度が60%以上であることが好ましい。疎水化度が60%未満では、高湿度環境下におけるトナーの帯電量が変化したり、トナー粒子同士が凝集して流動性が低下したりする。好ましくは65%以上、更に好ましくは70%以上である。疎水化度は以下の方法により測定することができる。すなわち、イオン交換水50ml、試料0.2g

をビーカーに入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながらビュレットからメタノールを滴下する。ビーカー内のメタノール濃度が増加するにつれ粉体は徐々に沈降していき、その全量が沈んだ終点におけるメタノールとイオン交換水の混合溶液中のメタノールの容量%を疎水化度(%)とする。

[0022] この表面処理された球状シリカ微粉末のトナーへの配合量は、通常、トナー100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、さらに好ましくは0.5~5質量部である。配合量が少なすぎると、トナーへの付着量が少なく十分なスペーサー効果が得られず、多すぎるとトナーの帯電性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0023] 本発明の球状シリカ微粉末を含有するトナー外添剤のシリカ粉末には、本発明の球状シリカ微粉末が単独で使用されるものとは限らず、例えば、流動性付与効果の高い200~500m<sup>2</sup>/g程度の超微粉末シリカと併用して使用することもできる。

[0024] 本発明の球状シリカ微粉末を含有するトナー外添剤が添加される静電荷像現像用トナーとしては、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される公知のものが使用できる。また、必要に応じて帯電制御剤が添加されていてもよい。

[0025] 本発明の球状シリカ微粉末を含有するトナー外添剤が添加された静電荷像現像用トナーは、一成分現像剤として使用でき、また、それをキャリアと混合して二成分現像剤として使用することもできる。二成分現像剤として使用する場合には、上記トナー外添剤は予めトナー粒子に添加せず、トナーとキャリアの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。キャリアとしては、鉄粉等、あるいはそれらの表面に樹脂コーティングされた公知のものが使用される。

## 実施例

[0026] 以下、本発明について、実施例及び比較例により、更に詳細に説明する。

実施例1~13 比較例1~8

球状シリカ微粉末は、燃焼炉の頂部に内炎と外炎が形成できる二重管構造の

LPG-酸素混合型バーナーが設置され、下部に捕集系ラインが直結される装置を用いて製造した。上記バーナーの中心部には更にスラリー噴霧用の二流体ノズルが設置され、その中心部から、金属シリコン粉末（平均粒径  $9.8 \mu\text{m}$ 、 $\text{Na}^+$ 濃度： $0.2 \text{ppm}$ 、 $\text{Cl}^-$ 濃度： $0.4 \text{ppm}$ ）と水からなるスラリーを  $20.0 \text{kg}/\text{Hr}$  のフィード量で噴射した。周囲からは酸素を供給した。火炎の形成は二重管バーナーの出口に数十個の細孔を設け、そこからLPGと酸素の混合ガスを噴射することによって行った。二流体ノズルから噴射され火炎を通過して生成した球状シリカ微粉末は、ブロワによって捕集ラインを空気輸送させ、バグフィルターで捕集した。なお、球状シリカ微粉末の球形度の調整は、金属シリコン粉末と水を混合した金属シリコン粉末の水スラリー濃度を、 $30 \sim 70$  質量%の範囲で調整することによって行った。

[0027] 捕集した球状シリカ微粉末は、イソプロピルアルコールを用いて水簸分級を行った。上澄み液中の球状シリカ微粉末、あるいは沈殿している球状シリカ微粉末を回収し、 $120^\circ\text{C}$ 、12時間乾燥させた。それらを適宜配合し、所望の球状シリカ微粉末A~Uを得た。球状シリカ微粉末A~Uのレーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された平均粒子径、粒子径  $0.150 \mu\text{m}$  以上の粒子含有率、粒子径  $0.300 \mu\text{m}$  以上の粒子含有率、粒子径  $0.050 \mu\text{m}$  以下の粒子含有率、粒子径  $0.050 \mu\text{m}$  を超え  $0.080 \mu\text{m}$  以下の粒子含有率、顕微鏡法による投影面積円相当径  $0.100 \mu\text{m}$  以上の粒子の平均球形度、球形度  $0.85$  以下の粒子個数割合、 $0.80$  以下の粒子個数割合を表1および表2に示す。粒子の投影面積円相当径、球形度の解析には、日本電子社製走査型顕微鏡JSM-6301F型で撮影した倍率10000倍、解像度  $2048 \times 1536$  の画像をパソコンに取り込み、マウンテック社製MacView Ver. 4の画像解析装置を用いて行った。粒子選択ツールには簡単取り込みツールを用い解析を行った。なお、得られた球状シリカ微粉末の $\text{Na}^+$ 濃度はいずれも  $5 \text{ppm}$  以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度はいずれも  $3 \text{ppm}$  以下であった。

[0028] 球状シリカ微粉末A～Uそれぞれ100gを流動層（中央化工機社製「振動流動層装置VUA-15型」）に仕込み、N<sub>2</sub>ガスで流動させたところに水2gを噴霧して5分間流動混合させた後、ヘキサメチルジシラザン（信越化学工業社製「HMDS-3」）を4g噴霧し、30分間流動混合した。流動混合後、130℃に昇温し、窒素ガスを通気しながら生成したアンモニアを除去し、疎水性の球状シリカ微粉末を得た。得られた球状シリカ微粉末の疎水化度はいずれも70%以上であった。

[0029] ヘキサメチルジシラザンで表面処理が施された球状シリカ微粉末の、トナー外添剤としての特性を評価するために、圧縮度、圧縮度変化率、外添剤被覆率を以下の方法に従って測定した。それらの結果を表1および表2に示す。

[0030] (1) 圧縮度

球状シリカ微粉末A～Uに表面処理が施された粉末5gと、平均粒子径5 $\mu$ mの架橋アクリル樹脂粉（綜研化学社製商品名「MX-500」）500g、流動性付与のため市販のフェームドシリカ200m<sup>2</sup>/g品5gをヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製「FM-10B型」）に入れ、1000rpmで3分間混合し疑似トナーを作製した。この疑似トナーの圧縮度を、パウダテスター（ホソカワミクロン社製「PT-E型」）を用いて評価した。圧縮度は下記式によって算出される。

$$\text{圧縮度} = (\text{固め見掛け比重} - \text{ゆるみ見掛け比重}) / \text{固め見掛け比重} \times 100 (\%)$$

なお、ゆるみ見掛け比重は、100mlのカップに疑似トナーを入れ、タッピングをしない状態で測定した比重であり、固め見掛け比重は、100mlのカップに疑似トナーを入れ、1秒に1回の速さで180回タッピング後に測定した見掛け比重である。この圧縮度の値が小さいほど、流動性が良好であることを表す。

[0031] (2) 圧縮度変化率

ヘンシェルミキサーの混合時間を3分から30分に変更して圧縮度測定を

行い、圧縮度変化率を下記式から算出した。

圧縮度変化率 = 混合時間 30 分の時の圧縮度 / 混合時間 3 分の時の圧縮度  
この圧縮度変化率が 1 に近い、すなわち圧縮度の変化が小さいほど、経時安定性が良好であることを表す。経時安定性が良好であれば、外添剤として使用した際に、安定した印字特性のトナーを調製することができる。

[0032] (3) 外添剤被覆率

球状シリカ微粉末 A ~ U に表面処理が施された粉末 15 g と、平均粒子径 5  $\mu$ m の架橋アクリル樹脂粉（綜研化学社製商品名「MX-500」）500 g をヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製「FM-10B型」）に入れ、1000 rpm で 3 分間混合し、疑似トナーを作製した。この混合試料をカーボンペーストで試料台に固定後、オスミウムコーティングを行い、電子顕微鏡（日本電子社製「JSM-6301F型」）観察を行った。倍率 15000 倍、解像度 2048 × 1536 の画像をパソコンに取り込み、画像解析装置（マウンテック社製「MacView Ver. 4」）を用いて架橋アクリル樹脂粉の投影面積と球状シリカ微粉末の投影面積を測定した。なお、粒子選択ツールには簡単取り込みツールを用い解析を行い、下記式から疑似トナー 1 個当たりの外添剤被覆率を求めた。

疑似トナー 1 個当たりの外添剤被覆率 = (1 個の架橋アクリル樹脂粉表面に付着する球状シリカ微粉末の合計投影面積 / 1 個の架橋アクリル樹脂粉の投影面積) × 100 (%)

疑似トナー 20 個について外添剤被覆率を計算し、その平均値を平均外添剤被覆率とした。

[0033]

[表1]

項 目	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
球状シリカ微粉末の記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.120	0.115	0.098	0.110	0.104	0.128	0.130	0.091	0.094	0.134
粒子径0.150 $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率(質量%)	12.1	14.3	7.0	8.2	7.7	19.7	15.3	5.6	6.8	20.9
粒子径0.300 $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率(質量%)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.6	0.4	0.0	0.1	0.8
粒子径0.050 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率(質量%)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.7	0.0
粒子径0.050 $\mu\text{m}$ を超え0.080 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率(質量%)	5.6	2.3	11.7	10.2	12.2	9.7	1.8	13.9	15.6	1.8
0.100 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均球形状度	0.95	0.91	0.91	0.90	0.96	0.88	0.86	0.93	0.87	0.92
球形状度0.85以下の粒子個数割合(%)	7.5	12.5	6.5	9.0	4.5	13.5	13.5	8.0	15.5	7.0
球形状度0.80以下の粒子個数割合(%)	3.0	6.5	4.5	6.0	1.5	8.0	6.5	4.0	9.0	3.0
圧縮度(%)	20	22	25	22	24	24	26	27	29	24
圧縮度変化率	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
平均外添剤被覆率(%)	20	20	21	20	22	16	19	22	21	14

[0034]

[表2]

項 目	実施例						比較例							
	11	12	13	1	2	3	4	5	6	7	8			
	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U			
球状シリカ微粉末の記号														
平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.136	0.092	0.137	0.087	0.144	0.093	0.138	0.136	0.086	0.116	0.142			
粒子径0.150 $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率(質量%)	22.5	5.3	24.2	4.2	27.1	4.6	24.6	26.3	6.9	25.2	21.3			
粒子径0.300 $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率(質量%)	0.5	0.2	0.9	0.0	1.3	0.1	1.1	0.9	0.3	1.1	0.2			
粒子径0.050 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率(質量%)	0.0	0.6	0.0	0.6	0.0	0.4	0.1	0.0	0.4	0.8	0.1			
粒子径0.050 $\mu\text{m}$ を超え0.080 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率(質量%)	0.8	14.8	1.1	16.0	0.6	14.2	0.7	1.3	13.8	16.8	1.1			
0.100 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均球形度	0.90	0.89	0.89	0.93	0.90	0.87	0.93	0.89	0.91	0.88	0.91			
球形度0.85以下の粒子個数割合(%)	11.0	14.0	12.5	5.5	11.0	16.0	6.5	13.5	11.5	16.5	12.0			
球形度0.80以下の粒子個数割合(%)	4.5	7.5	5.5	2.5	4.5	8.5	4.0	6.5	6.0	9.0	6.5			
圧縮度(%)	29	29	28	37	35	35	30	31	35	37	31			
圧縮度変化率	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
平均外添剤被覆率(%)	13	20	13	23	7	21	8	9	22	9	10			

[0035] 実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明によれば、スペーサー効果に優れ、繰り返しの画像形成においても画像不良を起こさず、安定した印字特性のトナーを調製するのに好適なトナー外添剤が提供される。また前記トナー外添剤への添加に好適な球状シリカ微粉末が提供される。

#### **産業上の利用可能性**

[0036] 本発明の球状シリカ微粉末は、複写機やレーザープリンター等に使用される電子写真用トナーの外添剤として利用される。

## 請求の範囲

- [請求項1] レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された平均粒子径が0.090  $\mu\text{m}$ 以上0.140  $\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径が0.150  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は5.0質量%以上25.0質量%以下、粒子径が0.300  $\mu\text{m}$ 以上の粒子含有率は1.0質量%以下であることを特徴とする球状シリカ微粉末。
- [請求項2] レーザー回折散乱式粒度分布測定機にて測定された粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は0.5質量%以下、粒子径が0.050  $\mu\text{m}$ を超え0.080  $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は1.0質量%以上15.0質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の球状シリカ微粉末。
- [請求項3] 顕微鏡法による投影面積円相当径が0.100  $\mu\text{m}$ 以上の粒子において、平均球形度は0.88以上であり、球形度が0.85以下の粒子個数割合は15%以下、球形度が0.80以下の粒子個数割合は8%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の球状シリカ微粉末。
- [請求項4]  $\text{Na}^+$ 濃度が10 ppm以下、 $\text{Cl}^-$ 濃度が5 ppm以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の球状シリカ微粉末。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項に記載の球状シリカ微粉末に表面処理が施されて得られる球状シリカ微粉末。
- [請求項6] 表面処理剤として、ヘキサメチルジシラザンを用いることを特徴とする請求項5に記載の球状シリカ微粉末。
- [請求項7] 請求項5又は6に記載の球状シリカ微粉末を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー外添剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2012/069160
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C01B33/18(2006.01) i, G03G9/08(2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C01B33/00-39/54, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 WPI, CiNii, JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-206414 A (Tokuyama Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2005-119929 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 May 2005 (12.05.2005), claims (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 August, 2012 (10.08.12)	Date of mailing of the international search report 28 August, 2012 (28.08.12)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069160

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-193401 A (Degussa AG.), 27 July 2006 (27.07.2006), examples & US 2006/0154994 A1      & EP 1681265 A2 & DE 102005001410 A      & DE 502005010410 D & KR 10-2006-0082377 A   & CN 1803606 A & AT 485239 T              & ES 2353505 T	1-7
A	JP 2004-217515 A (Tokuyama Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims & US 2006/0150527 A1      & EP 1591419 A1 & WO 2004/060802 A1      & TW 260307 B & KR 10-2005-0091754 A   & CN 1756720 A	1-7
A	JP 2005-338810 A (Canon Inc.), 08 December 2005 (08.12.2005), claims & US 2005/0238392 A1      & EP 1628171 A1 & KR 10-2006-0046700 A   & CN 1690871 A	1-7
A	JP 2009-520667 A (Evonik Degussa GmbH), 28 May 2009 (28.05.2009), claims & US 2009/0298982 A1      & EP 1801166 A1 & WO 2007/071553 A1      & CN 1986404 A & CN 101346439 A	1-7
A	JP 5-346682 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 27 December 1993 (27.12.1993), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2000-81723 A (Canon Inc.), 21 March 2000 (21.03.2000), claims & US 6287739 B1              & EP 971273 A1 & DE 69924677 D	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B33/00-39/54, G03G9/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, CiNii, JSTPlus/JST7580(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-206414 A (株式会社トクヤマ) 2006.08.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-119929 A (電気化学工業株式会社) 2005.05.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.08.2012	国際調査報告の発送日 28.08.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 2927

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-193401 A (デグサ アクチエンゲゼルシャフト) 2006.07.27, 実施例 & US 2006/0154994 A1 & EP 1681265 A2 & DE 102005001410 A & DE 502005010410 D & KR 10-2006-0082377 A & CN 1803606 A & AT 485239 T & ES 2353505 T	1-7
A	JP 2004-217515 A (株式会社トクヤマ) 2004.08.05, 特許請求の範囲 & US 2006/0150527 A1 & EP 1591419 A1 & WO 2004/060802 A1 & TW 260307 B & KR 10-2005-0091754 A & CN 1756720 A	1-7
A	JP 2005-338810 A (キヤノン株式会社) 2005.12.08, 特許請求の範囲 & US 2005/0238392 A1 & EP 1628171 A1 & KR 10-2006-0046700 A & CN 1690871 A	1-7
A	JP 2009-520667 A (エボニック デグサ ゲーエムベーハー) 2009.05.28, 特許請求の範囲 & US 2009/0298982 A1 & EP 1801166 A1 & WO 2007/071553 A1 & CN 1986404 A & CN 101346439 A	1-7
A	JP 5-346682 A (三菱化成株式会社) 1993.12.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-81723 A (キヤノン株式会社) 2000.03.21, 特許請求の範囲 & US 6287739 B1 & EP 971273 A1 & DE 69924677 D	1-7