

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 26 年 10 月 9 日 (2014.10.9)

【公開番号】特開 2013-47754 (P2013-47754A)

【公開日】平成 25 年 3 月 7 日 (2013.3.7)

【年通号数】公開・登録公報 2013-012

【出願番号】特願 2011-186357 (P2011-186357)

【国際特許分類】

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 7 5

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 7 4

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 8 月 27 日 (2014.8.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子 A を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該シリカ粒子 A は、一次粒子の個数平均粒径が 60 nm 以上、300 nm 以下であって、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に固着されており、

下式 (I) から求められるトナー粒子表面の該シリカ粒子 A による理論被覆率を A (%) とし、X 線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子 A による被覆率を B (%) とし、該シリカ粒子 A の一次粒子の個数平均粒径を  $D_A$  としたときに、

該シリカ粒子 A の露出高さ、 $[D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}]$  が、30 nm 以上であり、該被覆率 B が、5% 以上、45% 以下であることを特徴とするトナー。

式 (I) 理論被覆率  $[A] = (3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times A) \times C$

〔式中、 $D_4$  はトナーの重量平均粒径、 $t$  はトナーの真密度、 $D_A$  はシリカ粒子 A の一次粒子の個数平均粒径、 $A$  はシリカ粒子 A の真密度、 $[C]$  はトナー粒子 100 質量部に対するシリカ粒子 A の添加量 [質量部] を表す。〕

【請求項 2】

前記結着樹脂がポリエステル樹脂を含み、前記ワックスが融点 60 以上 110 以下の炭化水素ワックスを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記シリカ粒子 A の BET 比表面積を  $BET_A$  ( $m^2/g$ )、真密度を  $\rho_A$  ( $g/cm^3$ ) としたときに、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー。

式 (1)  $0.85 \leq BET_A / [6 / (D_A \times \rho_A)] \leq 1.50$

【請求項 4】

前記トナーは、さらに一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上、50 nm 以下の、シリカ粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも一方の粒子を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

上記の課題は、下記の構成のトナーにより解決することができる。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子 A を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子 A は、一次粒子の個数平均粒径が 60 nm 以上、300 nm 以下であり、該シリカ粒子 A は、熱風による表面処理により該トナー粒子の表面に固着されており、下式 (I) から求められるトナー表面の該シリカ粒子 A の理論被覆率を A (%)、X 線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子 A の被覆率を B (%)、該シリカ粒子 A の一次粒子の個数平均粒径を  $D_A$  とした時に、シリカの露出高さ ( $D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}$ ) が 30 nm 以上であり、該シリカ粒子 A 被覆率 A が 5 % 以上 45 % 以下であることを特徴とするトナー。

式 (I) 理論被覆率  $[A] = (3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times \rho_A) \times C$

〔式中、 $D_4$  はトナーの重量平均粒径、 $t$  はトナーの真密度、 $D_A$  はシリカ粒子 A の一次粒子の個数平均粒径、 $\rho_A$  はシリカ粒子 A の真密度、 $[C]$  はトナー粒子 100 質量部に対するシリカ粒子 A の添加量 [質量部] を表わす。〕

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子 A を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子 A は、一次粒子の個数平均粒径が 60 nm 以上、300 nm 以下であって、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に固着されており、トナー粒子表面の該シリカ粒子 A による理論被覆率を A (%) とし、X 線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子 A による被覆率を B (%) とし、該シリカ粒子 A の一次粒子の個数平均粒径を  $D_A$  としたときに、該シリカ粒子 A の露出高さ、 $[D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}]$  が、30 nm 以上であり、該被覆率 B が、5 % 以上、45 % 以下であることを特徴とする。

発明者らは、転写性を改善するために、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナー粒子を熱風による表面処理で球形化したトナーにおいて、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性をも改善できないか、検討を行った。

その結果、結着樹脂、着色剤、及びワックスに、一次粒子の個数平均粒径が 60 nm 以上、300 nm 以下のシリカ粒子 (以下単に、シリカ粒子 A ともいう) を添加したトナー粒子を、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に特定の形態で固着させることで、耐久性が向上すること (例えば、画像濃度が維持されること) を見出した。

従来、トナーとキャリアからなる二成分系現像剤が、現像機内の攪拌により混合され、流動性が低下してくると、現像剤担持体上の現像剤の載り量が低下し、その結果、画像濃度が低下することがあった。

また、シリカ粒子がトナー粒子表面に単に存在するだけでは、トナー粒子から脱離したシリカ粒子が、キャリアやスリーブ等の部材を汚染し、トナーの帯電量が変化し、画像濃度が変化する場合があった。

それに対し、シリカ粒子 A をトナー粒子表面に固着させたトナーの場合、画像濃度の低

下を防止できることを見出した。

その理由は明確ではないが、発明者らは、シリカ粒子Aがトナー粒子間に入り込み、スパーサーとして作用することで、現像機内でトナーが長期間攪拌された場合においても、トナーの流動性の低下を抑制し、結果、画像濃度が維持されるためと考えている。

一方、シリカ粒子Aを熱風による表面処理によりトナー粒子表面に固着させることで、トナーからのシリカ粒子の脱離を低減し、画像濃度の変化を抑制することができた。

発明者らはそのメカニズムの検討をすすめ、上記効果は、一次粒子の個数平均粒径が60nm以上、300nm以下のシリカ粒子をトナー粒子表面に単に固着させるだけでは発現せず、該シリカ粒子のトナー粒子からの露出高さ、および、露出面積をコントロールすることで、初めて上記効果が発現することを見出した。

具体的には、該シリカ粒子のトナー粒子からの露出高さが、30nm以上であることが必要である。また、該露出高さは、35nm以上であることが好ましい。

該露出高さの測定方法としては、従来から、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察する等の手法が考案されているが、トナーの耐久性には、シリカ粒子1つ1つの露出具合ではなく、トナー粒子の全体としてのシリカ露出高さ、及び、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる被覆率(%)が関与していることを突き止めた。

該被覆率の具体的な測定手法は、以下のとおりである。

X線光電子分光分析(ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis))により、トナー粒子表面のシリカ粒子Aの被覆率[B](%)を算出した。

これに対し、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論被覆率[A](%)は、下式(I)から求められる。

式(I) 理論被覆率[A] =  $(3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times A) \times C$   
〔式中、 $D_4$ はトナーの重量平均粒径、 $t$ はトナーの真密度、 $D_A$ はシリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径、 $A$ はシリカ粒子Aの真密度、[C]はトナー粒子100質量部に対するシリカ粒子Aの添加量[質量部]を表わす。〕

ここで、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論被覆率[A]と実際の上記被覆率[B]の比を算出することで、トナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さを算出することができる。(図1参照)

具体的には、シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径を $D_A$ とした時、シリカ粒子A1個あたりの理論投影面積は、 $D_A^2 / 4$ となる。

それに対し、シリカ粒子Aの実際にトナー粒子表面に露出している部分の直径を $D_B$ とすると、実際のシリカ粒子A1個あたりの露出面積は、 $D_B^2 / 4$ となる。

この時、シリカ粒子A1個あたりの理論投影面積と、実際の露出面積の関係は、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論露出率[A]と実際の被覆率[B]に対し、

$A : B = D_A^2 / 4 : D_B^2 / 4$ という関係になる。

この式を解くと、 $D_B = D_A (B / A)^{1/2}$ となる。

この $D_B$ と $D_A$ と三平方の定理を用いることで、トナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さは、 $[D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}]$ と算出される。

トナー粒子が球形化されるような条件で、熱風を用いてトナー粒子の表面処理を行った場合、シリカ粒子Aの半分程度までは迅速に埋没することが熱風処理後のトナー粒子表面のSEM観察によりわかっている。

その理由は明確ではないが、シリカ粒子Aが半分以上露出した状況というのは、トナー粒子の表面積が大きい状態になる。熱風を用いた表面処理時に、トナー粒子には、表面自由エネルギーを低下させるために、表面積はできる限り小さくならうとする力が働く。これにより、トナー粒子は球形化されるのだが、シリカ粒子Aが完全に露出した状態から半分まで埋没するときには、表面積が大きく減少する。このため、シリカ粒子Aは、半分までの埋没は迅速に起こる。

このことにより、トナー粒子が球形化されるような条件で、熱風による表面処理を行った場合、シリカ粒子Aが半分以上埋没していることから、上記の手法によりシリカ粒子

A の露出高さを算出した。