

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5606280号
(P5606280)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.	F 1
G 0 3 G 9/08 (2006. 01)	G 0 3 G 9/08 3 6 5
G 0 3 G 9/087 (2006. 01)	G 0 3 G 9/08 3 7 4
	G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 7 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2010-249893 (P2010-249893)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年11月8日 (2010. 11. 8)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-103344 (P2012-103344A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成25年11月8日 (2013. 11. 8)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

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、着色剤及び非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子Aと、
金属酸化物微粉体と
を有するトナーであって、

前記非イオン性界面活性剤が、アルキレングリコールのブロック共重合体を含有し、
前記アルキレングリコールのブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフ
ィーにより測定された数平均分子量が、1 2 0 0以上4 0 0 0 0以下であり、

前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA (p p m)とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いた前記トナーの粒子径
分布から求められる理論比表面積をB (m^2/g)としたときに、前記Aの前記Bに対す
る比の値 (A/B) が、0. 0 2×1 0⁻³ (g/m^2)以上9. 0 0×1 0⁻³ (g/m^2)以下であり、

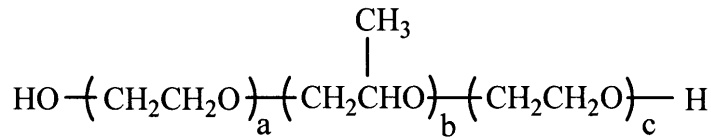
前記金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径 (D 5 0) が、0. 0 7 μm 以上2. 0
0 μm 以下である

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記アルキレングリコールのブロック共重合体は下記構造式 (1) で示される組成物で
ある請求項 1 に記載のトナー。

【化 1】



構造式 (1)

[構造式 (1) 中、a、b 及び c は整数であって、 $a > 0$ であり、 $b \geq 15$ であり、 $c \geq 0$ であり、 $a + c \geq 4$ である。]

【請求項 3】

前記金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度が、15.0 以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

10

【請求項 4】

前記金属酸化物微粉体は、吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度 28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧 80% RH における吸着過程の吸着水分量が、0.01 質量% 以上 1.50 質量% 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記金属酸化物微粉体の細孔径 1.7 nm 以上 300.0 nm 以下の範囲で測定される全細孔容積が、0.200 cm³/g 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

20

【請求項 6】

前記トナー粒子 A が、懸濁重合法により製造されたものである請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子 A が、水系媒体中で、
前記非イオン性界面活性剤を含有させる前のトナー粒子 B と、
前記非イオン性界面活性剤と
を混合して、前記非イオン性界面活性剤を前記トナー粒子 B に含有させる工程を経て製造されたものである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法またはトナージェット法等に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、複写機あるいはプリンターを、安価でかつ小型なものにしたいという要望が高まっている。上記の如き要求に対し、本体自体はより簡素な構成要素での設計をすることで低価格化を実現しようとしている。また、そのような簡素な構成要素での設計においても高画質化が求められている。つまり、トナーに要求される性能はこれまで以上に高いものが求められている。具体的には、高温高湿環境下および低温低湿環境下における長期にわたる使用においても、高い画質を安定的に提供することを本体の制御等を極力抑えた形で実現することが求められている。

40

その要求に対し、トナー粒子に粒度分布がシャープで形状が丸く、ある程度大きな粒径の無機微粒子を付着させることにより、均一な帯電性、現像性、経時での帯電安定性、ブレードクリーニング性に優れたトナーを得る方法が存在する（例えば特許文献 1）。

しかしながらプリンターの使用環境が以前よりも多岐にわたる現在、高温高湿環境下および低温低湿環境下における帯電の立ち上がり性及び帯電安定性において若干の課題を有している。また、トナーからの無機微粒子の遊離に伴う、感光体や帯電部材などの汚染に

50

関しても課題が存在している。

このような中、ポリエステルを含有し、非イオン性界面活性剤及び外添剤を含有するトナーにおいて該非イオン性界面活性剤の含有量を適量にし、ある程度小粒径の負帯電性無機微粒子とある程度大きな正帯電性有機微粒子を含有させることで定着性に優れ、カブリを改善できる方法が存在する（例えば特許文献2）。

また、樹脂粒子、着色剤粒子、ワックス粒子を凝集して生成される芯粒子を含むトナーにおいて着色剤粒子を分散させる際に、ポリマー系分散剤および非イオン性分散剤を用い、かつワックス粒子を分散させる際に、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物および非イオン性分散剤を用いることでシャープな粒度分布を有する小粒径のトナーを作製でき、耐久性、帯電安定性に優れ、定着性、耐オフセット性、貯蔵安定性、転写性に優れたトナーを得る方法が存在する（例えば特許文献3）。

10

しかしながら、トナーからの無機微粒子の遊離に伴う、感光体や帯電部材などの汚染及び高温高湿環境下および低温低湿環境下におけるカブリに関して未だ若干の課題が存在している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-266557号公報

【特許文献2】特開2008-151950号公報

【特許文献3】特開2009-075564号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の如き問題点を解決したトナーを提供することにある。すなわち、本発明は、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、結着樹脂、着色剤及び非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子Aと、金属酸化物微粉体とを有するトナーであって、前記非イオン性界面活性剤が、アルキレングリコールのブロック共重合体を含有し、前記アルキレングリコールのブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された数平均分子量が、 1200 以上 40000 以下であり、前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA (ppm)とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いた前記トナーの粒子径分布から求められる理論比表面積をB (m^2/g)としたときに、前記Aの前記Bに対する比の値 (A/B) が、 $0.02 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2)$ 以上 $9.00 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2)$ 以下であり、前記金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径 ($D50$) が、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするトナーに関する。

30

40

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】金属酸化物微粉体の疎水化度強度測定におけるメタノール滴下透過光曲線の模式図。

【発明を実施するための形態】

50

【0008】

本願発明者らは、上記課題を解決するために検討を重ねてきた。結果、下記要素を満たすことが重要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、結着樹脂、着色剤及び非イオン性界面活性剤を少なくとも含有するトナー粒子と、少なくとも金属酸化物微粉体を有するトナーであって、前記非イオン性界面活性剤は、アルキレングリコールのブロック共重合体を含有し、前記アルキレングリコールのブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された数平均分子量が1200以上40000以下であり、前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA (ppm)とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いたトナーの粒子径分布から求められる理論比表面積をB (m^2/g)としたときに、前記AのBに対する比 (A/B) が $0.02 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2)$ 以上 $9.00 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2)$ 以下であり、前記金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径 (D50) が、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするトナーである。

10

以下にその詳細について説明する。

即ち、本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤及び特定の構造を有する非イオン性界面活性剤を少なくとも含有するトナー粒子と金属酸化物微粉体を有するトナーであって、非イオン性界面活性剤の単位表面積当たりの存在量を適切な範囲にし、且つ特定の粒径の金属酸化物微粉体を用いることにより本願の効果が得られる。

効果が発現し得る理由は、必ずしも明確にはなっていないが、本発明者らは次のように考えている。以下に詳述する。

20

ある程度大きな粒径の金属酸化物微粉体はトナー粒子へ埋没しづらく、耐久性、転写性に優れる。その反面、トナー粒子表面から遊離しやすく、感光体や帯電部材の汚染が発生しやすいという問題が存在する。そこで、本発明の非イオン性界面活性剤をトナー粒子表面に適度な濃度で存在させた状態で、ある程度大きな粒径の金属酸化物微粉体を付着させると、この微粉体のトナー粒子からの遊離が抑制できた。これは以下の2つの効果が組み合わさった結果と考えられる。(1) トナー粒子表面に存在する非イオン性界面活性剤中のアルキレングリコール構造部と金属酸化物微粉体の金属原子及び金属と結合している酸素原子が相互作用し、静電的な相互作用により付着力が増したこと。(2) 非イオン性界面活性剤がブロック共重合体であることから、ブロック共重合体中の、より疎水性側のブロック構造部はトナー粒子表面へのアンカー効果を発揮すること。これら作用により、トナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材の汚染が抑制されると考えられる。そして、これら効果はブロック共重合体の数平均分子量が1200以上でなければ金属酸化物微粉体への相互作用及び、トナー粒子へのアンカー効果が十分得られない。また、有機微粒子ではなく金属酸化物微粉体でなければ本発明の効果が得られないのは主に樹脂で構成される有機微粒子と比べ、金属酸化物微粉体の方が電子の動きが活発であり、アルキレングリコール構造における酸素原子に存在する非共有電子対との相互作用が生じやすく、且つ金属原子に隣接する酸素原子とアルキレングリコール構造における酸素原子の親和性が高いためであると考えている。

30

また、金属酸化物微粉体がある程度大きな粒子径を有するためトナー粒子に埋め込まれにくく、該金属酸化物微粉体のトナー粒子からの遊離が抑制されることで長期間の使用において、トナーの表面状態が安定して維持される。このため長期間の使用においても、トナーの帯電性、流動性が維持される。更に、該金属酸化物微粉体と該非イオン性界面活性剤が所定量、トナー粒子表面に存在することで適度なリークサイトを形成するため、低温低湿環境下において、トナーが過帯電になることを抑制し、カブリが低減されと考えている。また、高温高湿環境下において、通常であれば、該非イオン性界面活性剤による吸湿でトナーの帯電性は低下するが、本発明においては、該金属酸化物微粉体がある程度大きな粒子径であることによるスペーサー効果により、トナー粒子表面に吸着した水分が別のトナー粒子に接する確率を低くする。且つトナーは適度な流動性を有するため、摩擦帯電の頻度は高いまま維持される。これらの効果により、トナーとして十分な帯電性が得ら

40

50

れ、カブリを抑制できる。以上により長期間の使用においても、高温高湿環境下および低温低湿環境下におけるカブリを抑制できると考えている。

【0009】

本発明のトナーは、トナー表面に非イオン性界面活性剤を有することで効果が発現している。ここで、トナー表面への非イオン性界面活性剤を保持させるための方法は、トナー粒子を溶媒に分散した分散液に非イオン性界面活性剤を添加混合して保持させる方法、非イオン性界面活性剤を水やメタノール水溶液などの溶媒に分散又は溶解した分散液又は溶解液にトナー粒子を分散して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に保持させる方法、メタノールなどの揮発性の高い溶剤に非イオン性界面活性剤を分散させた後、スプレーで噴霧し混合する方法など、いかなる手法で行ってもよい。しかし、非イオン性界面活性剤はトナー表面にできるだけ均一に分散していることが好ましい。そのためには、本発明に用いられるトナー粒子は、トナー粒子を溶媒（水系媒体等）に分散した分散液に非イオン性界面活性剤を添加混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程、又は、非イオン性界面活性剤を水やメタノール水溶液などの溶媒（水系媒体等）に分散又は溶解した分散液又は溶解液にトナー粒子を分散して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程等、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させたものであることが好ましい。また、この方法であれば非イオン性界面活性剤を用いずにトナー粒子を製造した後に、非イオン性界面活性剤を含有する上記水系媒体を用い、該水系媒体中に含まれる非イオン性界面活性剤の濃度や処理回数を制御することにより、トナー粒子表面の非イオン性界面活性剤の存在量を制御することも可能である。

また、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を鑑みれば、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トナー粒子を得ることが好ましい。

さらに、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経るためには、非イオン性界面活性剤の添加タイミングは、トナー粒子造粒前よりトナー粒子造粒後であることが好ましい。この添加タイミングの採用は、特定量の非イオン性界面活性剤を、トナー粒子内部ではなくトナー粒子表面に存在させることを容易にし、結果、金属酸化物微粉体の遊離の抑制効果を効率よく引き出すことが可能となる。また、この添加タイミングの採用は、トナーが帯電した際にトナー粒子内部に含有された非イオン性界面活性剤による帯電の減衰が抑制されるため、トナーの帯電性に係る効果がより大きくなり好ましい。

一方、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程におけるトナー粒子の固液分離方法は、濾過、遠心分離、デカントなど既知のいずれの方法を使用しても構わない。また、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程の後に、洗浄工程を実施することも好適な態様である。当該洗浄工程においても、どのような方法を用いても構わないがベルト式フィルタープレスなどを用いて、非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子を洗浄する方法が好ましい。当該洗浄工程を採用することで、トナー粒子表面の非イオン性界面活性剤の存在量が容易に制御可能となる。

【0010】

本発明の効果を発現するために必要なトナーの単位表面積あたりの非イオン性界面活性剤の量を説明する。その条件は、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量と、トナーの粒子径分布から求められる理論比表面積とで求めることができる。具体的には、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量を A (ppm) とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いたトナーの粒子径分布から求められる理論比表面積を B (m^2/g) としたときに、 A/B が 0.02×10^{-3} (g/m^2) 以上 9.00×10^{-3} (g/m^2) 以下である。当該 (A/B) は、 0.40×10^{-3} (g/m^2) 以上 2.00×10^{-3} (g/m^2) 以下であることが好ましい。

これは、トナー表面に存在する界面活性剤量の近似であり、本発明で必要な界面活性剤量を表現したものである。なお、本発明においては、トナー表面の非イオン性界面活性剤

量を議論するため、非イオン性界面活性剤の抽出には、樹脂であるトナーを膨潤、あるいはトナー内部まで浸透することのほとんど無い、親水性の強いメタノールを用いた。抽出条件等の詳細は後述する。

上記 (A/B) が、 $0.02 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 未満である場合には、トナー表面中に十分な量の非イオン性界面活性剤が存在しないため、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供するという本発明の効果が発現しにくい。一方、 (A/B) が、 $9.00 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ より大きくなる場合には、過剰すぎる界面活性剤により、トナーの吸湿性が上がり、金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用をトナー表面に吸着した水分子が阻害するため本発明の効果が発現しない。また、トナーを長期保管した場合には、トナーがブロッキングを起こし易くなる傾向にある。これは、トナー内部の樹脂成分と非イオン性界面活性剤が相互作用を起こすことで可塑化が起こり、トナー表面へ可塑化された樹脂が染み出し易くなることに起因する。

【0011】

<トナー表面から抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量 (A) の測定>

トナー表面から抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量は $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴) 測定を用い、以下のようにして求める。

まず、サンプルビンにメタノール 50 ml とトナー 5 g を精秤し、よく混合した後、発振周波数 42 kHz、電氣的出力 125 W の卓上型超音波洗浄器 (商品名「B2510J-MTH」、ブランソン社製) にて超音波を 30 分間照射する。その後、ポア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製) を用いて濾過を行う。濾液からエバポレーターによりメタノールを除去したのち 10 mg のトリメチルシラン (TMS) 入り重クロロホルム (1% TMS) で溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ で分析する。

あらかじめトナー中に含有している界面活性剤と同一の界面活性剤を用いて得られた、TMS 強度基準の検量線を用いて、トナー表面から抽出された非イオン性界面活性剤の抽出量 (A) を算出する。尚、検量線は TMS 強度と 3.0 ~ 5.0 ppm 付近のオキシアルキレン基の水素由来のピーク強度比から作成する。

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

装置 : FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400 MHz

パルス条件 : 5.0 μs

周波数範囲 : 10500 Hz

積算回数 : 1024 回

測定温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$

【0012】

<トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積 (B) の測定>

トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積 (B) は、以下のようにして算出する。

測定装置としては、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製) を用いる。測定条件の設定及び測定方法は、後述のトナーの重量平均粒子径 (D4) 及び個数平均粒子径 (D1) の測定における測定条件の設定及び測定方法 (6) までと同様とする。

当該測定方法 (6) により得られた測定データを装置付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製) にて解析を行い、以下のように理論比表面積を算出する。まず、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値 (算術平均)」画面において、次の 16 チャンネルの結果を算出させる。具体的には、測定されたトナーサンプルの粒

子径分布（個数統計値）の測定結果において、以下の16チャンネルに分割して各レンジの範囲内の粒子径の個数%を算出させる。

【0013】

CH	レンジ	個数 D I F %	
1	1. 587 ~ 2. 000 μm	N ₁	
2	2. 000 ~ 2. 520 μm	N ₂	
3	2. 520 ~ 3. 175 μm	N ₃	
4	3. 175 ~ 4. 000 μm	N ₄	
5	4. 000 ~ 5. 040 μm	N ₅	10
6	5. 040 ~ 6. 350 μm	N ₆	
7	6. 350 ~ 8. 000 μm	N ₇	
8	8. 000 ~ 10. 079 μm	N ₈	
9	10. 079 ~ 12. 699 μm	N ₉	
10	12. 699 ~ 16. 000 μm	N ₁₀	
11	16. 000 ~ 20. 159 μm	N ₁₁	
12	20. 159 ~ 25. 398 μm	N ₁₂	
13	25. 398 ~ 32. 000 μm	N ₁₃	
14	32. 000 ~ 40. 317 μm	N ₁₄	
15	40. 317 ~ 50. 797 μm	N ₁₅	20
16	50. 797 ~ 64. 000 μm	N ₁₆	

【0014】

次に各レンジの粒子径範囲の粒子は、全て各レンジの丁度中間の粒子径の、比重1. 00 (g/cm³) の真球粒子と仮定して（例えば1. 587 ~ 2. 000 μm のレンジの粒子は全て1. 7935 μm と仮定する）各レンジの粒子の粒子1個当たりの表面積と各レンジの粒子の個数%から、測定したトナーの理論比表面積 (m²/g) を算出する。つまり、あるレンジの中間の粒子径の半径をR_n (m)、そのレンジの個数%をN_n (個数%) として、該当する全レンジについて計算していくと、トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積 (B) は以下のように算出される。

$$\text{理論比表面積 (B : m}^2\text{/g)} = \{ \sum (4 \pi R_n^2 \times N_n) \} / [\sum \{ (4/3) \pi R_n^3 \times N_n \times 1.00 \times 10^{-6} \}]$$

(n = 1 ~ 16)

【0015】

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、アルキレングリコールのブロック共重合体を含む、アルキレングリコールのブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された数平均分子量が1200以上40000以下であり、好ましくは2000以上30000以下であり、より好ましくは2000以上22000以下、特に好ましくは3000以上18000以下である。

上記数平均分子量 (M_n) が1200未満である場合、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供するという本発明の効果が発現しにくい。一方、数平均分子量 (M_n) が40000を超えると該ブロック共重合体の粘度が高くなり、トナー表面に均一に分散されにくくなり、効果にムラが生じるため好ましくない。

【0016】

<非イオン性界面活性剤におけるアルキレングリコールのブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) の算出>

本発明における、非イオン性界面活性剤におけるアルキレングリコールのブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) に

より、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、非イオン性界面活性剤（アルキレングリコールのブロック共重合体）をテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定しアルキレングリコールのブロック共重合体の数平均分子量（Mn）を求める。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 ml/min

オープン温度：40.0℃

試料注入量：0.10 ml

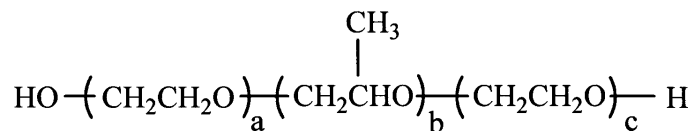
試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0017】

本発明において、上記アルキレングリコールのブロック共重合体は下記構造式（1）で示される組成物であることが好ましい。

【0018】

【化1】



構造式（1）

〔構造式中、a、b及びcは整数であって、 $a > 0$ 、 $b \geq 15$ 、 $c \geq 0$ 、 $a + c \geq 4$ である。〕

【0019】

上記のように、アルキレングリコールのブロック共重合体は構造式（1）で示されるポリプロピレングリコール（PPG）のエチレンオキサイド付加物（PEG-PPG-PEG型）であることが好ましい。上記組成物であるとポリエチレングリコール（PEG）鎖が金属酸化物微粉体との親和性が高く、また、ポリプロピレングリコール（PPG）鎖がトナー粒子表面との親和性が良いため、該アルキレングリコールのブロック共重合体がトナー表面から遊離することなく長期間の使用においても非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体の相互作用が持続する。仮に、アルキレングリコールのブロック共重合体の構造がポリエチレングリコールのプロピレンオキサイド付加物（つまり、構造式（1）とはPEG鎖とPPG鎖が逆〔PPG-PEG-PPG型〕）の場合はこの効果が弱いため望ましくない。これは、ポリプロピレングリコール（PPG）鎖は剛直性が強く、且つポリエチレングリコール（PEG）鎖と比較して疎水性を有するため、トナー表面へのアンカーとなる。そのため、中心部に位置するポリエチレングリコール鎖は両サイドの剛直かつアンカー効果の大きなポリプロピレングリコール鎖によりポリエチレングリコール鎖が動きにくく、柔軟性が弱まる。その結果、金属酸化物微粉体と接触しにくいため、相互作用が弱まるからである。その結果、アルキレングリコールのブロック共重合体は構造式（1）で示されるポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物であるとトナーの帯電性、転写性に優れることとなる。

上記構造式（1）中のエチレンオキサイドの総付加モル数を示す「 $a + c$ 」は4以上であることが好ましく、8以上600以下であることがより好ましく、10以上550以下であることがさらに好ましい。「 $a + c$ 」が4より小さい場合は、金属酸化物微粉体表面

10

20

30

40

50

への相互作用が弱くなる傾向にある。

また、ポリプロピレングリコール（PPG）鎖の数平均分子量（ M_n ）は1000以上3600以下が好ましくこの範囲であるとトナー粒子表面への付着力と金属酸化物微粉体への付着力（相互作用）のバランスが良い。1000より小さい場合は疎水性が弱まり、トナー粒子表面への親和性が弱くなるため、アンカー効果が得られ難くなる傾向にある。逆に3600を超えると分子の剛直性が増し、柔軟性が低下するため、トナー粒子表面の曲面に対しての該アルキレングリコールのブロック共重合体の密着性が低下する。ポリプロピレングリコール（PPG）鎖の数平均分子量のより好ましい範囲は2000以上3400以下であり、トナー粒子表面への親和性がより安定し、且つ適度な剛直性を有することとなる。そのため耐ストレス性の点でも望ましい。

10

すなわち、上記構造式（1）中のプロピレンオキシドの付加モル数を示す「b」は15以上64以下であることが好ましく、32以上60以下であることがより好ましい。

また、ポリエチレングリコール構造及びポリプロピレングリコール構造の比率としてはポリプロピレングリコール構造／（ポリエチレングリコール構造＋ポリプロピレングリコール構造）が0.045mol%以上0.400mol%以下であることが好ましい。これはポリプロピレングリコール構造部が疎水部、ポリエチレングリコール構造部が親水部とした場合、アルキレングリコールのブロック共重合体の親疎水性のバランスが良いためである。ポリプロピレングリコール構造／（ポリエチレングリコール構造＋ポリプロピレングリコール構造）の比率が0.045mol%以上であると非イオン性界面活性剤の剛直性が優れるため耐ストレス性の点で望ましい。

20

一方、ポリプロピレングリコール構造／（ポリエチレングリコール構造＋ポリプロピレングリコール構造）の比率が0.400mol%以下であると非イオン性界面活性剤の分子鎖が適度な柔軟性を有し、且つポリプロピレングリコール構造による立体障害も金属酸化物微粉体との相互作用に影響を与えず、望ましい。

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤の添加量の凡の目安は、トナー粒子100質量部に対し0.05質量部以上0.50質量部以下が好ましく、より好ましくは0.10質量部以上0.40質量部以下であり、さらに好ましくは0.15質量部以上0.35質量部以下である。

【0020】

＜アルキレングリコールのブロック共重合体における付加モル数の算出＞

30

本発明における、構造式（1）で示されるアルキレングリコールのブロック共重合体におけるエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加モル数は $^1\text{H-NMR}$ 測定とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって算出する。

エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加モル数は、まず、アルキレングリコールのブロック共重合体10mgを精秤し、10mgのトリメチルシラン（TMS）入り重クロロホルム（1%TMS）で溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ で分析する。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける3.5ppm以上3.7ppm以下付近のオキシエチレン基の酸素原子に隣接したエチレン基の水素（各4H相当）シグナルや3.4ppm以上3.5ppm以下付近のオキシプロピレン基の酸素原子に隣接したメチン基の水素（各1H相当）シグナルや1.1ppm以上1.2ppm以下付近のオキシプロピレン基のメチン基に隣接するメチル基の水素（各3H相当）シグナルのピーク強度比を確認することによってエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの組成比を算出する。

40

（ $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）スペクトルの測定）

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：1024回

測定温度：60℃

次に、アルキレングリコールのブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）をゲルパーミ

50

エーシオンクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定する。ゲルパーミエーシオンクロマトグラフィー（GPC）による測定条件は、上述の通りである。測定された数平均分子量（ M_n ）と前述の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより算出されたエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの組成比から付加モル数を算出する。

【0021】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は、当該技術分野で荷電制御性を有する金属酸化物の微粉体として用いられているものであれば特に限定されないが、酸化錫、チタニア、酸化亜鉛、シリカ、アルミナなどの金属酸化物の微粉体が好適に例示できる。これらのうち、チタニア及びアルミナがより好ましく、アルミナが特に好ましい。

これら金属酸化物微粉体の製造方法は、限定されず、公知の方法を用いることができる。アルミナの場合、気相法等を用いて公知の条件で製造することができる。また、チタニアについても、湿式法等を用いて公知の条件で製造することができる。これら金属酸化物微粉体を疎水化処理する場合、そ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。

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が、 $0.07\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下である。これは、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $0.07\mu\text{m}$ 未満であると、金属酸化物微粉体がトナー表面に埋め込まれやすく、長期使用においてトナーの耐久性、転写性の低下を招きやすい。一方、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（ D_{50} ）が $2.00\mu\text{m}$ を超える場合は、本発明の非イオン性界面活性剤を用い、金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用の効果を以ってしても金属酸化物微粉体がトナー表面から遊離しやすくなる。

金属酸化物微粉体の含有量としては、トナー粒子100質量部に対し、 0.02 質量部以上 2.00 質量部以下が好ましく、 0.02 質量部以上 0.80 質量部以下であることがより好ましい。金属酸化物微粉体の含有量が、トナー粒子100質量部に対し、 0.02 質量部未満であると本発明の効果が低下する傾向にあり、 2.00 質量部を超える場合は、金属酸化物微粉体のトナー粒子表面からの遊離を抑制する能力が低下する傾向にある。

【0022】

<金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（ D_{50} ）の測定方法>

本発明で用いられる金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（ D_{50} ）の測定は、JIS Z 8825-1（2001年）に準じて測定されるが、具体的には以下の通りである。測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「LA-920」（堀場製作所社製）を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、LA-920に付属の専用ソフト「HORI BA LA-920 for Windows（登録商標）WET（LA-920）Ver. 2.02」を用いる。また、測定溶媒としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水を用いる。

測定手順は、以下の通りである。

（1）バッチ式セルホルダーをLA-920に取り付ける。

（2）所定量のイオン交換水をバッチ式セルに入れ、バッチ式セルをバッチ式セルホルダーにセットする。

（3）専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を攪拌する。

（4）「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、ファイル「110A000I」（相対屈折率1.10）を選択する。

（5）「表示条件設定」画面において、粒子径基準を体積基準とする。

（6）1時間以上の暖気運転を行なった後、光軸の調整、光軸の微調整、ブランク測定を行なう。

(7) ガラス製の100ml平底ビーカーに約60mlのイオン交換水を入れる。この中に分散剤として、「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(8) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

(9) 前記(7)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(10) 前記(9)のビーカー内の水溶液に超音波を照射した状態で、約1mgの金属酸化物微粉体を少量ずつ前記ビーカー内の水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、この際に金属酸化物微粉体が固まりとなって液面に浮く場合があるが、その場合はビーカーを揺り動かすことで固まりを水中に沈めてから60秒間の超音波分散を行なう。また、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

(11) 前記(10)で調製した金属酸化物微粉体が分散した水溶液を、気泡が入らないように注意しながら直ちにバッチ式セルに少量ずつ添加して、タングステンランプの透過率が90%以上95%以下となるように調整する。そして、粒度分布の測定を行う。得られた体積基準の粒度分布のデータを元に、体積基準のメジアン径(D50)を算出する。

【0023】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体はメタノール滴定法により測定される疎水化度が、35.0以下であることが好ましく、15.0以下であることがより好ましい。これは、金属酸化物微粉体の表面性がメタノールに馴染みやすい性質を有していることを意味する。つまり、メタノールを用いてトナーから抽出される非イオン性界面活性剤と性質が似ていることになる。従って、双方の物質の親和性が高いため、非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体の相互作用がより強まることになる。また、金属酸化物微粉体の疎水化度が上記範囲を満たす場合、低温低湿環境下においてチャージアップを抑制する傾向にあり、画像濃度に優れる。

本発明における疎水化度の測定は、粉体濡れ性試験機WET-100P((株)レスカ社製)を用い、下記の条件及び手順で測定したメタノール滴下透過光強度曲線を利用する。

まず、水を50ml、フラスコに入れて透過光強度(T)を測定する。このときの透過光強度(T)を100、全く光が透過しない状態の透過光強度(T)を0として、透過光強度の測定を行う。但し、本発明に用いられるような、金属酸化物微粉体を測定する場合、サンプルによってはメタノールに完全に濡れた懸濁状態においても透過光を検出して完全に透過光強度が0にならない場合も発生しうる。本発明においては、厳密に制御する必要があるので、上記ケースを考慮して、完全に懸濁し且つ透過光曲線の接線の傾きが-0.02(T/vol%)以上になった時の透過光強度(T)を0と定義する。そして、透過光強度(T)が0になった時のメタノール濃度(vol%)を金属酸化物微粉体の疎水化度とする。

透過光強度(T)の測定は以下の手順に従って行う。

水(メタノール濃度0%)を50ml入れたビーカーに、マグネティックスターラーをいれる。そして、金属酸化物微粉体を0.30g精秤し、それを上記ビーカーに金属酸化物微粉体が浮遊する状態で入れる。

次に、攪拌速度300rpm(5回転/秒)でマグネティックスターラーによって攪拌を開始し、この測定用サンプル液中に、ガラス管によって1.4ml/minの添加速度でメタノールを連続的に加えながら波長780nmの光の透過光強度を測定し、図1に示

したようなメタノール滴下透過光曲線を作成する。

尚、この測定において、ビーカーとしては直径5 cmの円形で、1.75 mmのガラス製のものを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ25 mm、最大径8 mmの紡錘形でありテフロン（登録商標）コーティングを施されたものを用いる。

上記条件では、濡れ性の初期メタノール濃度を0%に設定しているが、透過光強度が100から下がり始める点（金属酸化物微粉体が濡れ始める点）のメタノール濃度がかなりの高濃度である場合は、測定開始濃度を適宜選択し、本発明のT(0)となるメタノール濃度を正確に求める。

なお、本発明における水／メタノール混合溶媒におけるメタノール濃度(vol%)の定義は、測定装置の簡便上、下記式に従う。

メタノール濃度(vol%) = [メタノールの体積(vol) / {メタノールの体積(vol) + 水の体積(vol)}] × 100

例えば、メタノール濃度65(vol%)の溶液を60 ml調整する場合は、メスシリンダーを用いて純水21 mlを計量し、別のメスシリンダーを用いてメタノールを39 ml計量したものを足し合わせたものと定義される。

また、金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度は、金属酸化物微粉体の製造条件（例えば温度など）を調整し、金属酸化物微粉体表面に存在する水酸基の量を調整する方法、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤など各種カップリング剤を用いて表面処理する方法、並びに、シリコンオイルなどのオイルで表面処理する方法を用いることで上記範囲に調整することが可能である。

【0024】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は、吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧80%RHにおける吸着過程の吸着水分量が、0.01質量%以上4.00質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上1.50質量%以下であることがより好ましい。これは、金属酸化物微粉体の吸着水分量が0.01質量%未満であると低温低湿環境下においてトナーがチャージアップしやすくなる傾向にある。一方、金属酸化物微粉体の吸着水分量が、4.00質量%を超える場合は、金属酸化物微粉体に吸着する水分の影響が大きくなり、非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体の相互作用を弱める傾向にある。

本発明において、金属酸化物微粉体の吸着水分量は、吸着平衡測定装置（JTトーシ社製「EAM-02」）によって測定したものである。これは、対象とする気体（本発明の場合は水）のみが存在する条件下で固-気平衡に到達させ、この時の固体質量と蒸気圧を測定する装置である。

実際の吸・脱着の等温線の測定は、以下に示す乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気から、吸・脱着の等温線の測定まで、全てコンピューターによって自動的に行われる。測定の概略は、JTトーシ株式会社発行の操作マニュアルに記載されており、以下の通りである。なお、本発明においては溶媒液として水を用いる。

まず、吸着管内の試料容器に金属酸化物微粉体を約5 g充てん後、恒温槽温度、試料部温度を28℃に設定する。その後、空気弁V1（主バルブ）、V2（排気バルブ）を開き真空排気部を作動させ、真空容器内を0.01 mmHg程度に真空引きすることにより、試料の乾燥を行う。試料の質量変化がなくなった時点の質量を「乾物質量」とする。

溶媒液としての水中には空気が溶解しているため、脱気を行う必要がある。まず、水を液だめに入れ、真空排気部を作動させ、空気弁V2、V3（液だめバルブ）を交互に開閉し、溶存している空気を除去する。上記操作を数回繰り返し、水中に気泡が見られなくなった時点で脱気終了とする。

乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気に続いて、真空容器内を真空下に保持したまま空気弁V1、V2を閉じ、空気弁V3を開くことによって、液だめから水蒸気を導入し、空気弁を閉める。次いで、空気弁V1を開くことによって、溶媒蒸気を真空容器内に導入し、その圧力を圧力センサーにより測定する。真空容器内の圧力が設定圧力に達しない場合は、上記操作を繰り返すことにより真空容器内の圧力を設定圧力にする。平衡に達する

と、真空容器内の圧力と質量が一定になるので、その時の圧力と温度、及び試料質量を平衡データとして測定する。

以上のように操作して、水蒸気の圧力を変更することにより、吸・脱着の等温線を測定することができる。実際の測定においては、予め、吸着量を測定する相対蒸気圧を設定する。設定圧として、例えば、５％、１０％、３０％、５０％、７０％、８０％、９０％、９５％とした場合、本発明における「吸着過程」とは、５％から順に水分吸着量を測定し等温線を測定していく過程であり、「脱着過程」とは、吸着過程に引き続き行う、吸着過程とは逆に９５％から相対蒸気圧を下げていきながら吸着水分量を測定していく過程を示す。

本装置では、圧力の設定は相対蒸気圧（％ＲＨ）で行い、吸・脱着の等温線は、吸着水分量（質量％）と相対蒸気圧（％ＲＨ）で表示される。吸着水分量と相対蒸気圧の計算式を以下に示す。

$$M = \{ (W_k - W_c) / W_c \} \times 100$$

$$P_k = (Q / Q_0) \times 100$$

（ここで、 M は吸着水分量（質量％）、 P_k は相対蒸気圧（％ＲＨ）、 W_k （ｍｇ）は試料質量、 W_c （ｍｇ）は試料の乾物質質量、 Q_0 （ｍｍＨｇ）は、吸・脱着平衡時の温度 T_k （℃）からAntoineの式により求められる水の飽和蒸気圧、 Q （ｍｍＨｇ）は平衡データとして測定した圧力、をそれぞれ示す。）

また、上記吸着水分量の調整方法としては、金属酸化物微粉体の製造条件（例えば温度など）を調整し、金属酸化物微粉体表面に存在する水酸基の量を調整する方法、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤など各種カップリング剤を用いて表面処理する方法、並びに、シリコンオイルなどのオイルで表面処理する方法がある。また、金属酸化物微粉体の粒子径や形状を製造方法や製造条件で変化させることで吸着水分量の調整が可能である。

【００２５】

本発明で用いられる金属酸化物微粉体は、メタノール滴定法により測定される疎水化度が１５．０以下で、且つ、上記吸着水分量が０．０１質量％以上１．５０質量％以下であることがより好ましい。ここで、金属酸化物微粉体は疎水化処理剤により疎水化処理されていないものが好ましい。これは、非イオン性界面活性剤と該金属酸化物微粉体の相互作用において疎水化処理剤により当該相互作用に関係する電子及び電子の分布が干渉を受けないためと思われる。つまり、金属酸化物微粉体は水酸基などの極性基が少なく吸着水分量の少ない、疎水化処理剤により疎水化処理されていない金属酸化物微粉体であることが好ましい。

【００２６】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体の細孔径１．７ｎｍ以上３００．０ｎｍ以下の範囲で測定される全細孔容積は、０．２００ｃｍ^３／ｇ以下であることが好ましく、０．０７０ｃｍ^３／ｇ以上０．２００ｃｍ^３／ｇ以下であることがより好ましい。これは、トナー粒子表面への金属酸化物微粉体の接触面積が広いため、トナー粒子表面に存在する非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体とが接触しやすく、相互作用が強まるためと考えられる。つまり、金属酸化物微粉体表面の凸部と凹部のうち、凸部のみがトナー粒子表面に存在する非イオン性界面活性剤と接触することになるためである。結果としてカブリ、フィリングに優れる。

金属酸化物微粉体の細孔径１．７ｎｍ以上３００．０ｎｍ以下の範囲で測定される全細孔容積は、細孔分布測定装置Ｔｒｉｓｔａｒ ３０００（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させるガス吸着法により測定したものである。測定の概略は、島津製作所社発行の操作マニュアルに記載されており、以下の通りである。

細孔分布の測定前には、試料管にサンプル約１ｇを入れ、１００℃で２４時間真空引きを行う。真空引き終了後、サンプル質量を精秤し、サンプルを得る。得られたサンプルを、上記細孔分布測定装置を用いて、ＢＪＨ脱着法により細孔径１．７ｎｍ以上３００．０ｎｍ以下の範囲における全細孔容積を求める。細孔分布の評価には測定データ情報に最も

10

20

30

40

50

近い全細孔容積を指標として用いるのが好ましい。

また、上記全細孔容積は、金属酸化物微粉体の製造方法（気相法、湿式法など）や製造条件（気相法の場合、LPG、酸素、窒素などガスの流量や原料の金属粉末の供給量など）を制御することで上記範囲に調整することが可能である。

【0027】

本発明で用いられるトナー粒子が、トナー粒子造粒後に、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経て製造されたものであり、用いられる非イオン性界面活性剤が上記構造式（1）で示される組成物であり、且つ、用いられる金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度が35.0以下であり、用いられる金属酸化物微粉体の吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧80%RHにおける吸着過程の吸着水分量が0.01質量%乃至4.00質量%以下であると、以下の効果が得られる。

これは、上記（A/B）における非イオン性界面活性剤の抽出量（A）は、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の量であり、メタノールとの親和性が高い非イオン性界面活性剤の量を表すものと考える。且つ、金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度が35.0以下ということは、金属酸化物微粉体もメタノールとの親和性が高いことになる。正確な理由は不明であるが、このように共にメタノールとの親和性が高い非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体とがトナー粒子表面で接することでより強固な相互作用を起こすこととなると考えられる。通常、非イオン性界面活性剤はイオン性界面活性剤ほどではないにせよ、吸湿しやすい物質である。また、疎水化度の低い金属酸化物微粉体は吸湿性が高い。そのため、いくら強固に相互作用しやすい組み合わせとはいえ吸着水分量が多すぎると、相互作用が阻害され易い。そのため、該相互作用が十分に発現するには非イオン性界面活性剤が、構造式（1）で示される組成物であり、且つ、金属酸化物微粉体の上記吸着水分量が0.01質量%以上4.00質量%以下であることがより好ましい態様であるが本発明により解明された。

正確な理由は不明であるが、メタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤（構造式（1）で示される組成物）とメタノールとの親和性が高いが吸着水分量の低い金属酸化物微粉体の組み合わせによる相互作用（似た性質のもの同士のため強固な相互作用が生じる）により、水分吸着サイトをキャップするためか、トナー粒子表面での水分吸着が抑制される。また、互いの酸素原子に存在する非共有電子対などの作用も加わり、帯電がリークしにくく、且つチャージアップも抑制される。そのため高温高湿環境下でのカブリの発生がより低減され、低温低湿環境下でのチャージアップ抑制により画像濃度により優れることになる。この効果は金属酸化物微粉体がアルミナである場合に特に顕著に発現する。これは、上記非イオン性界面活性剤（構造式（1）で示される組成物）との組み合わせにおいてアルミナの電子の状態や抵抗などが影響していると考えられる。結果として規制不良、ベタ画像均一性により優れる。

【0028】

更に、本発明で用いられるトナー粒子が、トナー粒子造粒後に、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経て製造されたものであり、非イオン性界面活性剤が、上記構造式（1）で示される組成物であり、非イオン性界面活性剤におけるアルキレングリコールのブロック共重合体のポリプロピレングリコール構造の数平均分子量が1000以上3600以下であり、ポリプロピレングリコール構造及びポリエチレングリコール構造の比率が、ポリプロピレングリコール構造／（ポリエチレングリコール構造＋ポリプロピレングリコール構造）が0.045mol%以上0.400mol%以下であり、上記（A/B）が $0.40 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 以上 $2.00 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 以下であり、金属酸化物微粉体がアルミナであり、金属酸化物微粉体の上記疎水化度が15.0以下であり、金属酸化物微粉体の上記吸着水分量が0.01質量%以上1.50質量%以下であり、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が0.07μm以上1.00μm以下であると

更に低温低湿環境下でのブロッチが抑制されるという効果が得られる。これは、トナー粒子と金属酸化物微粉体の付着状態が最適化され、トナーの帯電性のみならず、トナーの流動性をも最適化されるため、低温低湿環境下でのブロッチに関しても抑制されることになると考えられる。この時、トナー粒子からの非イオン性界面活性剤及び、金属酸化物微粉体の遊離が抑制されるため、長期間の使用においても効果が特に持続することとなる。

特に、潜像担持体にゴムブレードなどを当接して転写残トナーを回収する画像形成方法および装置での使用の場合においてクリーニング性への影響が顕著である。クリーニング不良発生の原因の1つは、粒子径の小さいトナーが過剰帯電し、クリーニングブレードによる規制をすり抜けることである。それに対し、上記条件を満たした、ある特定の付着性、極性、電子分布を有した非イオン性界面活性剤を特定の濃度で用いると帯電性の粒子径依存性を抑制し、粒子径の大きいものと小さいものの帯電性の差をある程度抑える効果を発現し、且つ適度な流動性を付与するためクリーニング不良の発生を抑制するので望ましい。

10

【0029】

本発明のトナーは、重量平均粒径(D4)が3.0 μm 以上9.0 μm 以下であることが好ましい。これは重量平均粒径が3.0 μm 未満であるとトナーの比表面積が大きいため長期使用において耐久性や耐熱性において問題が発生しやすい傾向にある。一方、重量平均粒径(D4)が9.0 μm を超える場合はトナーの画像の解像度の点で劣る傾向にある。

【0030】

20

<トナーの重量平均粒径(D4)、及び個数平均粒径(D1)の測定>

トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

30

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。

40

具体的な測定法は以下の通りである。

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

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電

50

気的输出120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

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

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

10

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

（７）測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径（D4）、個数平均粒径（D1）を算出する。尚、専用ソフトでグラフ／体積%と設定したときの、「分析／体積統計値（算術平均）」画面の「平均径」が重量平均粒径（D4）で、グラフ／個数%と設定したときの、「分析／個数統計値（算術平均）」画面の「平均径」が個数平均粒径（D1）である。

【0031】

20

以下、本発明のトナーの製造方法について説明する。

本発明に用いられるトナー粒子を製造する方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、マイクロカプセル製法のような界面重合法、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法、分散重合法、有機溶剤中に原材料を溶解・分散させたものを水系媒体中において造粒を行いトナー化する懸濁造粒法などが挙げられる。中でも、懸濁重合法によるトナー粒子の製造が好ましい。これは、製造工程が単純であるため容易に目的のトナー粒子を得られるためである。特に、会合重合法や懸濁造粒法と比較して、トナーの造粒時、凝集工程時に余計なイオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤を使用する必要が無く、そのため本発明の効果の障害が無いから望ましいからである。また、懸濁造粒法と比較して有機溶剤を用いることによる脱溶剤工程時の溶剤のトナー表面への染み出しによる本発明の効果の障害が無いから望ましいからである。また、乳化重合法と比較して水溶性重合開始剤を使用することで水溶性重合開始剤の残渣やポリマー末端に存在することになる水溶性重合開始剤にある極性の強い官能基の影響による本発明の効果の障害が無いから望ましいからである。結果として帯電性に優れたトナーが得られることとなる。また、帯電の立ち上がりに優れ、初期画像濃度に優れる。

30

以下、懸濁重合法を例示して、トナー粒子の製造方法を説明するが、これに限定されない。懸濁重合法を用いたトナー粒子は、重合性単量体、及び着色剤、並びに必要な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、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、該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ることによってトナー粒子は製造される。上記トナー粒子を構成する結着樹脂としては、特に限定されないが、トナー用樹脂として一般的に用いられているスチレンーアクリル共重合体、スチレンーメタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレンー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。

40

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； α -（ 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

50

、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рил、メタクリル酸ステアрил、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。

また、懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る方法においては、重合性単量体の重合反応を阻害無く行わせしめるという観点からも、極性樹脂を同時に添加することが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、スチレンと不飽和カルボン酸エステル等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸或はメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸無水物、又はニトロ系単量体等の重合体若しくはこれらの単量体とスチレン系単量体等との共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、重合性単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。これらの極性重合体及び／又は共重合体の添加量としては、重合性単量体に対して0.1～30質量％が好ましく、0.5～20質量％であると特に好ましい。また、該極性樹脂としては環境安定性の観点および金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用を阻害しない観点から酸価が5.0（mg KOH/g）以上30.0（mg KOH/g）以下であることが好ましい。

本発明のトナーに極性樹脂としてポリエステル樹脂を含有させる場合、ポリエステル樹脂の製造方法としては、例えば、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、エステル交換反応で製造される。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

【0032】

上記極性樹脂の酸価は以下のようにして測定できる。

試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価という。樹脂の酸価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

（1）試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール（95vol%）90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム7gを5mlの水に溶かし、エチルアルコール（95vol%）を加えて1lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/l塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1モル/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

（2）操作

（A）本試験

粉碎した樹脂の試料2.0gを200mlの三角フラスコに精秤し、トルエン／エタノール（2：1）の混合溶液100mlを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

（B）空試験

試料を用いない（すなわちトルエン／エタノール（2：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

（3）得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A：酸価（mg KOH/g）、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（ml）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料（g）である。

【0033】

本発明のトナーは、着色剤を含有する。黒色着色剤としては、カーボンブラック、以下に示すイエロー、マゼンタ及びシアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

イエロー着色剤としては、顔料系としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。イエロー着色剤として公知の染料を用いても構わない。

マゼンタ着色剤としては、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、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、ペリレン化合物が用いられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。

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。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

本発明のトナーにおいてはワックスを含有しても良い。その場合、ワックスの少なくとも1つは、融点（温度20乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する温度）が30℃以上120℃以下であることが好ましい、より好ましくは50℃以上100℃以下、更に好ましくは50℃以上80℃以下である。また、室温で固体の固体ワックスが好ましく、特に融点50℃以上80℃以下の固体ワックスがトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。

ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス、ケトン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など公知のワックスを用いることが可能である。本発明のトナーにおいて、ワックスの含有量は、5質量部以上30質量部以下が好ましく、5質量部以上20質量部以下がより好ましく、8質量部以上15質量部以下が更に好ましい。ワックスの添加量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合では耐ブロッキング効果が低下し耐オフセット効果にも影響を与えやすくなる。なお、上記の如き物性を求めるにあたって、ワックスのトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。一例を挙げると、所定量のトナーをトルエンにてソックスレー抽出し、得られたトルエン可溶分から溶剤を除去した後、クロロホルム不溶分を得る。その後、IR法などにより同定分析をする。また、定量に関しては、DSCなどにより定量分析を行う。

本発明のトナーは、公知の荷電制御剤を使用しても良い。荷電制御剤の含有量は、トナー中の結着樹脂100質量部当たり、0.01質量部以上20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

本発明のトナーにおいては、本発明の効果を阻害しない範囲で各種特性付与を目的として公知の様々な無機、有機の外添剤を用いることが可能である。用いる外添剤としては、本発明に用いられる金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径より小さいことが好ましい。この外添剤の粒径とは、走査型電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその個数平均粒径を意味する。

これら外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対し、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.02質量部以上3.00質量部以下である。これらの外添剤は単独で用いても、複数併用しても良い。これらの外添剤は疎水化処理されていることが好ましい。

疎水化処理の方法としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など各種カップリング剤を用いることが可能であるが、シリコンオイルで疎水化度を高くすることで、高湿下での外添剤（特に、無機微粉体）の水分吸着を抑制し、更には規制部材や帯電部材などの汚染が抑制されるため高品位の画像が得られ好ましい。シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボン酸変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロロフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられるが、上記のものに限定されるわけではない。上記シリコンオイルは温度25℃における粘度が $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものが好ましい。 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では熱が加わることにより一部発揮し、帯電特性が劣化しやすい。 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合では、処理作業上取扱いが困難となる。シリコンオイル処理の方法としては、公知技術が使用できる。例えば、ケイ酸微粉体とシリコンオイルとを混合機を用い、混合する。ケイ酸微粉体中にシリコンオイルを、噴霧器を用い噴霧する。或いは溶剤中にシリコンオイルを溶解させた後、ケイ酸微粉体を混合する方法が挙げられる。処理方法としてはこれに限定されるものではない。

10

【実施例】

【0034】

以下、発明を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。なお、以下の実施例等における「部」は「質量部」である。

20

まず、本発明で用いるポリアルキレングリコール（PAG）について述べる。

<ポリアルキレングリコール1の製造方法>

ポリプロピレングリコール2000（35モル付加物、キシダ化学株式会社）2000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド13000g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール1を得た。得られたポリアルキレングリコール1の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール2の製造方法>

ポリプロピレングリコール1000（18モル付加物、キシダ化学株式会社）1000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド9000g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール2を得た。得られたポリアルキレングリコール2の物性を表1に示す。

30

<ポリアルキレングリコール3の製造方法>

ポリプロピレングリコール1000（18モル付加物、キシダ化学株式会社）1000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド1500g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール3を得た。得られたポリアルキレングリコール3の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール4の製造方法>

ポリプロピレングリコール1000（18モル付加物、キシダ化学株式会社）1000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド24000g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール4を得た。得られたポリアルキレングリコール4の物性を表1に示す。

40

<ポリアルキレングリコール5の製造方法>

ポリプロピレングリコール1000（18モル付加物、キシダ化学株式会社）1000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド500g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール5を得た。得られたポリアルキレングリコール5の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール6の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド22000g加え付加反応させることでポリアルキレングリコ

50

ール6を得た。得られたポリアルキレングリコール6の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール7の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド4000 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール7を得た。得られたポリアルキレングリコール7の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール8の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド3000 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール8を得た。得られたポリアルキレングリコール8の物性を表1に示す。

10

<ポリアルキレングリコール9の製造方法>

ポリプロピレングリコール4000（70モル付加物、キシダ化学株式会社）4000 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド11000 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール9を得た。得られたポリアルキレングリコール9の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール10の製造方法>

ポリプロピレングリコール400（7モル付加物、キシダ化学株式会社）400 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド1100 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール10を得た。得られたポリアルキレングリコール10の物性を表1に示す。

20

<ポリアルキレングリコール11の製造方法>

ポリエチレングリコール1540（34モル付加物、キシダ化学株式会社）1500 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でプロピレンオキサイド1200 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール11を得た。得られたポリアルキレングリコール11の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール12の製造方法>

ポリエチレングリコール400（9モル付加物、キシダ化学株式会社）400 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でプロピレンオキサイド300 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール12を得た。得られたポリアルキレングリコール12の物性を表1に示す。

30

<ポリアルキレングリコール13の製造方法>

プロピレンオキサイド2000 g およびエチレンオキサイド13000 g 加え、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温し、反応させることでポリアルキレングリコール13を得た。得られたポリアルキレングリコール13の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール14の製造方法>

ポリプロピレングリコール400（7モル付加物、キシダ化学株式会社）400 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド400 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール14を得た。得られたポリアルキレングリコール14の物性を表1に示す。

40

<ポリアルキレングリコール15の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド29000 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコール15を得た。得られたポリアルキレングリコール15の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール16の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000 g、水酸化ナトリウム1 gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド35000 g 加え付加反応させることでポリアルキレングリコ

50

ール16を得た。得られたポリアルキレングリコール16の物性を表1に示す。

<ポリアルキレングリコール17の製造方法>

ポリプロピレングリコール3000（53モル付加物、キシダ化学株式会社）3000g、水酸化ナトリウム1gを入れた容器を攪拌しながら150℃に加温する。その後、加圧下でエチレンオキサイド39000g加え付加反応させることでポリアルキレングリコール17を得た。得られたポリアルキレングリコール17の物性を表1に示す。

【0035】

【表1】

	構造	a+c	b	PAG 平均分子量	PPG 平均分子量	b/(a+b+c)
ポリアルキレングリコール1	PEG-PPG-PEG	295	35	15000	2000	0.106
ポリアルキレングリコール2	PEG-PPG-PEG	205	18	10000	1000	0.079
ポリアルキレングリコール3	PEG-PPG-PEG	34	18	2500	1000	0.339
ポリアルキレングリコール4	PEG-PPG-PEG	545	18	25000	1000	0.031
ポリアルキレングリコール5	PEG-PPG-PEG	11	18	1500	1000	0.606
ポリアルキレングリコール6	PEG-PPG-PEG	500	53	25000	3000	0.095
ポリアルキレングリコール7	PEG-PPG-PEG	91	53	7000	3000	0.367
ポリアルキレングリコール8	PEG-PPG-PEG	68	53	6000	3000	0.436
ポリアルキレングリコール9	PEG-PPG-PEG	250	70	15000	4000	0.219
ポリアルキレングリコール10	PEG-PPG-PEG	25	7	1500	400	0.219
ポリアルキレングリコール11	PPG-PEG-PPG	-	-	2700	1200	-
ポリアルキレングリコール12	PPG-PEG-PPG	-	-	700	300	-
ポリアルキレングリコール13	PPG-PEGランダム	-	-	15000	2000	-
ポリアルキレングリコール14	PEG-PPG-PEG	9	7	800	400	0.367
ポリアルキレングリコール15	PEG-PPG-PEG	659	53	32000	3000	0.074
ポリアルキレングリコール16	PEG-PPG-PEG	795	53	38000	3000	0.063
ポリアルキレングリコール17	PEG-PPG-PEG	886	53	42000	3000	0.056

表中、「a」、「b」及び「c」は、上記構造式（1）に記載の付加モル数を意味する。また、PAGは、ポリアルキレングリコールを、PPGは、ポリプロピレングリコールを意味する。

【0036】

<疎水性シリカ1の製造>

シリカ（AEROSIL 200CF、日本アエロジル製）をヘキサメチルジシラザン10質量部で処理し、その後更にクロロフェニルシリコーンオイル20質量部で処理して疎水性シリカ1を得た。一次粒子の個数平均粒径は12nm、疎水化度は97であった。

<疎水性酸化チタン1の製造>

酸化チタン（P25、日本アエロジル製）をトルエン中でγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20質量部で処理した後濾過、乾燥して疎水性酸化チタン1を得た。一次粒子の個数平均粒径は25nm、疎水化度は60であった。

【0037】

<金属酸化物微粉体1の製造例>

燃焼器に酸素を $180\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 、LPG（Liquefied petroleum gas）を $2.0\text{Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成した。次ぎにアルミニウム粉末（平均粒径約 $60\mu\text{m}$ 供給量 $18\text{kg}/\text{Hr}$ ）をアルミ粉末供給装置から窒素ガス（供給量 $1.8\text{Nm}^3/\text{Hr}$ ）と共に燃焼器を通して反応炉へ供給した。反応炉内でアルミ粉末は火炎により燃焼して酸化されて金属酸化物微粉体1を得た。

<金属酸化物微粉体2の製造例>

アルミニウム粉末の供給量を $6\text{kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体2を得た。

<金属酸化物微粉体3の製造例>

窒素ガスの流量を $1.9\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $29\text{kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体3を得た。

<金属酸化物微粉体4の製造例>

窒素ガスの流量を $2.0\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $40\text{kg}/\text{Hr}$ と

する以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 4 を得た。

<金属酸化物微粉体 5 の製造例>

窒素ガスの流量を $2.3 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $70 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 5 を得た。

<金属酸化物微粉体 6 の製造例>

100 質量部の金属酸化物微粉体 1 をヘンシェルミキサーに入れ、 100°C で、回転速度 1600 rpm で攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン（東レダウコーニング社製シランカップリング剤 Z-6079（商品名））とトルエンとの質量比 1 : 1 の混合液 1.0 質量部を、エアスプレーを用いて霧化しつつ、金属酸化物微粉体 1 に吹き付け、金属酸化物微粉体 1 の疎水化表面処理を行った。更に上記処理混合物を回転速度 1500 rpm で 15 分間攪拌した後、 120°C で 3 時間乾燥することで金属酸化物微粉体 6 を得た。

10

<金属酸化物微粉体 7 の製造例>

トルエンとの質量比 1 : 1 の混合液を 2.2 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 7 を得た。

<金属酸化物微粉体 8 の製造例>

トルエンとの質量比 1 : 1 の混合液を 3.0 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 8 を得た。

<金属酸化物微粉体 9 の製造例>

トルエンとの質量比 1 : 1 の混合液を 3.9 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 9 を得た。

20

<金属酸化物微粉体 10 の製造例>

トルエンとの質量比 1 : 1 の混合液を 4.8 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 10 を得た。

<金属酸化物微粉体 11 の製造例>

LPG (Liquefied petroleum gas) を $1.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、次に、アルミニウム粉末（平均粒径約 $60 \mu\text{m}$ 供給量 $18 \text{ kg}/\text{Hr}$ ）だったものを、金属酸化物微粉体 1（供給量 $10 \text{ kg}/\text{Hr}$ ）とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 11 を得た。

<金属酸化物微粉体 12 の製造例>

30

酸素流量を $60 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素ガスの流量を $2.3 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $5 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 12 を得た

<金属酸化物微粉体 13 の製造例>

トルエンとの質量比 1 : 1 の混合液を 32.0 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 13 を得た。

<金属酸化物微粉体 14 の製造例>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水酸化チタンを上澄み液の電気伝導度が $1150 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄してスラリーを得た。次に、水酸化ナトリウム水溶液を加えてスラリーの pH を 9.0 に調整し、30 分間攪拌した。攪拌終了後に塩酸を加え、pH を 7 に調整した後、上澄み液の電気伝導度を $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄した。この後、塩酸を添加して pH を 1.5 に調整し、 TiO_2 として $120 \text{ g}/\text{l}$ のアナターゼ型の結晶構造を有するチタニアゾル 1 L を得た。 ZrO_2 として $250 \text{ g}/\text{l}$ のオキシ塩化ジルコニウム水溶液を 22.0 ml 添加後、1 時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH を 7.2 に調整した。上澄み液の電気伝導度が $120 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄した後、濾過、乾燥した。この乾燥物を 800°C で 1 時間焼成して金属酸化物微粉体 14 を得た。

40

<金属酸化物微粉体 15 の製造例>

酸素流量を $50 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、LPG (Liquefied petroleum gas) を $1.7 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素

50

ガスの流量を $15.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $10 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体15を得た。

<金属酸化物微粉体16の製造例>

窒素ガスの流量を $2.6 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $100 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体16を得た。

<金属酸化物微粉体17の製造例>

酸素流量を $30 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素ガスの流量を $2.8 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $3 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体17を得た。

<金属酸化物微粉体18の製造例>

酸素流量を $15 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素ガスの流量を $3.3 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $1.5 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体18を得た。

<金属酸化物微粉体19の製造例>

LPG (Liquefied petroleum gas) を $1.8 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給する以外は金属酸化物微粉体17の製造例と同様にして金属酸化物微粉体19を得た。

上記金属酸化物微粉体1乃至19の物性値を表2に示す。

【0038】

【表2】

	メジアン径(D50) (μm)	疎水化度 (%)	吸着水分量 (質量%)	全細孔容積 (cm^3/g)	金属 酸化物
金属酸化物微粉体1	0.70	1.0	0.30	0.110	アルミナ
金属酸化物微粉体2	0.10	1.0	0.30	0.110	アルミナ
金属酸化物微粉体3	0.95	1.0	0.30	0.110	アルミナ
金属酸化物微粉体4	1.20	1.0	0.30	0.108	アルミナ
金属酸化物微粉体5	1.85	1.0	0.30	0.105	アルミナ
金属酸化物微粉体6	0.70	8.0	0.30	0.100	アルミナ
金属酸化物微粉体7	0.70	14.0	0.30	0.100	アルミナ
金属酸化物微粉体8	0.70	18.0	0.20	0.100	アルミナ
金属酸化物微粉体9	0.70	32.0	0.10	0.090	アルミナ
金属酸化物微粉体10	0.70	40.0	0.05	0.090	アルミナ
金属酸化物微粉体11	0.70	1.0	0.05	0.110	アルミナ
金属酸化物微粉体12	0.70	0.1	1.35	0.150	アルミナ
金属酸化物微粉体13	0.70	65.0	0.004	0.080	アルミナ
金属酸化物微粉体14	0.10	1.0	3.50	0.250	チタニア
金属酸化物微粉体15	0.05	55.0	0.004	0.100	アルミナ
金属酸化物微粉体16	2.50	1.0	0.30	0.070	アルミナ
金属酸化物微粉体17	0.70	1.0	1.35	0.180	アルミナ
金属酸化物微粉体18	0.70	1.0	1.35	0.250	アルミナ
金属酸化物微粉体19	0.70	1.0	1.85	0.185	アルミナ

【0039】

<トナー製造例1>

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム15.3質量部ならびに10%塩酸を4.9質量部投入し、 N_2 パージしながら 65°C で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8.5質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

- ・スチレン 48質量部
- ・着色剤 7質量部
- (C. I. ピグメントレッド 122/C. I. ピグメントレッド 57=1/1)
- ・荷電制御剤（オリエント：ボントロンE-88） 0.20質量部
- ・荷電制御剤（オリエント：ボントロンE-89） 0.20質量部

続いて上記材料をアトライター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径 1.7 mm のジルコニア粒子を用いて、220 rpm で 5 時間分散させて、重合性単量体組成物を得た。

上記重合性単量体組成物に、

- ・ スチレン 16 質量部
 - ・ n-ブチルアクリレート 20 質量部
 - ・ 非晶性ポリエステル樹脂 (Mw = 10000、酸価 = 10.0) 2.5 質量部
 - ・ 合成ワックス 12 質量部
- (シューマン・サゾール社製、商品名 = 「サゾール SPRAY 30」、融点 = 98℃)
- 、を加えた。

10

別容器中で上記材料を 69℃ に保温し、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤 t-ヘキシルパーオキシピバレート（日本油脂社製、商品名「パーヘキシル PV」、分子量：202、10 時間半減期温度：53.2℃）2.5 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ パージ下において、TK 式ホモミキサーにて 10000 rpm で 5 分間攪拌し、pH 5.5 で造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ 65℃ で 6 時間、さらに 90℃ に昇温し、6 時間反応させた。重合反応終了後、反応容器を冷却し、トナー粒子 1 の分散液を得た。

その後、イオン交換水 10 質量部に、非イオン性界面活性剤 1 を 0.200 質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子 1 の分散液に加え、さらに 1 時間攪拌を続けトナー粒子 1 の表面処理を行った。

20

上記分散液を加圧濾過器にて、0.4 MPa の圧力で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤 1 で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4 MPa の圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

得られたマゼンタ着色トナー粒子 100 質量部に、まず疎水性酸化チタン 1 を 0.3 質量部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合し、次に疎水性シリカ 1 を 1.5 質量部、金属酸化物微粉体 1 を 0.30 質量部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合し、外添剤を有するトナー 1 を得た。得られたトナー 1 の組成や物性等については表 3 に示す。

30

【0040】

<トナー製造例 2～25、30～33、37、38、39、40、41、44、及び 45>

表 3 に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例 1 と同様にして外添剤を有するトナー 2～25、30～33、37、38、39、40、41、44、及び 45 を得た。得られたトナー 2～25、30～33、37、38、39、40、41、44、及び 45 の物性等については表 3 に記載した。

【0041】

<トナー製造例 26、及び 27>

40

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを 20.3 質量部、10% 塩酸を 6.5 質量部、塩化カルシウムを 11.5 質量部に変更し、表 3 に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例 1 と同様にして外添剤を有するトナー 26、及び 27 を得た。得られたトナー 26、及び 27 の物性等については表 3 に記載した。

<トナー製造例 28、及び 29>

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを 10.3 質量部、10% 塩酸を 3.3 質量部、塩化カルシウムを 6.5 質量部に変更し、表 3 に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例 1 と同様にして外添剤を有するトナー 28、及び 29 を得た。得られたトナー 2

50

8、及び29の物性等については表3に記載した。

【0042】

<トナー製造例34>

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物660質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物100質量部、テレフタル酸290質量部およびテトラブトキシチタネート2.5質量部を入れ、常圧下、220℃で12時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で6.5時間反応した後、190℃まで冷却して、これに32質量部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフォロンジイソシアネート180質量部と2時間反応を行い、イソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267質量部とイソホロンジアミン14質量部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量65000のウレア変性ポリエステル樹脂(A)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物624質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物100質量部、テレフタル酸138質量部、イソフタル酸138質量部、及びテトラブトキシチタネート2.5質量部を入れ、常圧下、230℃で5時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5.5時間反応して、ピーク分子量6300の変性されていないポリエステル樹脂(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(A)250質量部と変性されていないポリエステル樹脂(a)730質量部とスチレン20質量部とを酢酸エチル溶剤2000質量部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液を得た。

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液240質量部、C. I. ピグメントレッド122顔料4質量部、3,5-ジエターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロンE88(オリエント化学工業社製)〕を1.0質量部、離型剤〔精製カルナウバワックス1粉末(日本ワックス(株)製)〕〔融点=83℃〕を15質量部、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート(日本油脂社製、商品名「パーシクロND」、分子量:313、10時間半減期温度:41.4℃、活性酸素量:3.58%)1.0質量部を入れ、55℃にてTK式ホモミキサーで、12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706質量部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.17質量部を入れ均一に溶解した。ついで55℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し3時間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去した。水系媒体を冷却し、トナー粒子1の分散液を得た。その後、イオン交換水10質量部に、非イオン性界面活性剤1を0.200質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子1の分散液中に加え、さらに1時間攪拌を続けトナー粒子1の表面処理を行った。

上記分散液を加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤1で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

得られたマゼンタ着色トナー粒子100質量部に、まず疎水性酸化チタン1を0.3質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、次に疎水性シリカ1を1.5質量部、金属酸化物微粉体1を0.30質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、外添剤を有するトナー34を得た。得られたトナー34の物性等については表3に示す。

【0043】

<トナー製造例35>

<樹脂粒子分散液1の調製>

10

20

30

40

50

- ・ スチレン 7.5 質量部
- ・ n-ブチルアクリレート 2.5 質量部
- ・ アクリル酸 3 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）2.2 質量部をイオン交換水120 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム1.5 質量部を溶解したイオン交換水10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート（日本油脂社製、商品名「パーシクロND-40E」、分子量：313、10 時間半減期温度：41.4℃、活性酸素量：2.05%）2.5 質量部を5 分間ゆっくり攪拌しながら更に添加した。その後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が0.29 μmである樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液1を調製した。

10

<樹脂粒子分散液2の調製>

- ・ スチレン 7.3 質量部
- ・ n-ブチルアクリレート 2.5 質量部
- ・ ジビニルベンゼン 0.25 質量部
- ・ アクリル酸 3 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）2.2 質量部をイオン交換水120 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム1.9 質量部を溶解したイオン交換水10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が0.31 μmである樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液2を調製した。

20

<着色剤粒子分散液1の調製>

- ・ C. I. ピグメントレッド122 2.0 質量部
- ・ アニオン性界面活性剤 3 質量部
- （第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）
- ・ イオン交換水 7.8 質量部

30

以上を混合し、サンドグライNDERミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液1における粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-700）を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の平均粒径は、0.2 μmであり、また1 μmを超える粗大粒子は観察されなかった。

<離型剤粒子分散液の調製>

- ・ 離型剤 5.0 質量部
- 〔精製カルナウバワックス1粉末（日本ワックス（株）製）〕（融点＝83℃）
- ・ アニオン性界面活性剤 7 質量部
- （第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）
- ・ イオン交換水 200 質量部

40

以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が0.5 μmである離型剤を分散させてなる離型剤粒子分散液を調製した。

<帯電制御粒子分散液の調製>

- ・ ジーアルキルサリチル酸の金属化合物 5 質量部
- （帯電制御剤、ボントロンE-88、オリエント化学工業社製）
- ・ アニオン性界面活性剤 3 質量部
- （第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）

50

・イオン交換水

78質量部

以上を混合し、サンドグライNDERミルを用いて分散した。この帯電制御粒子分散液における粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-700）を用いて測定したところ、含まれる帯電制御粒子の平均粒径は、 $0.2\mu\text{m}$ であり、また $1\mu\text{m}$ を超える粗大粒子は観察されなかった。

＜混合液調製＞

・樹脂粒子分散液1

380質量部

・着色剤粒子分散液1

40質量部

・離型剤粒子分散液

70質量部

以上を、攪拌装置、冷却管、温度計を装着した1リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液を1N-水酸化カリウムを用いて $\text{pH}=5.2$ に調整した。

＜凝集粒子形成＞

この混合液に凝集剤として、8%塩化ナトリウム水溶液150質量部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 55°C まで加熱した。この温度の時、樹脂粒子分散液2を3質量部と帯電制御粒子分散液を10質量部とを加えた。 55°C で2時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約 $3.3\mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

＜融着工程＞

その後、ここにアニオン製界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）3質量部を追加した後、ステンレス製フラスコ中で磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 95°C まで加熱し、12.5時間保持した。そして、水系媒体を冷却し、トナー粒子の分散液を得た。その後、イオン交換水10質量部に、非イオン性界面活性剤1を0.200質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子1の分散液に加え、さらに1時間攪拌を続けトナー粒子1の表面処理を行った。

上記分散液を加圧濾過器にて、 0.4Mpa の圧力下で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤1で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、 0.4Mpa の圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

得られたマゼンタ着色トナー粒子100質量部に、まず疎水性酸化チタン1を0.3質量部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合し、次に疎水性シリカ1を1.5質量部、金属酸化物微粉体1を0.30質量部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合し、外添剤を有するトナー35を得た。得られたトナー35の物性等については表3に示す。

【0044】

＜トナー製造例36＞

重合性単量体組成物に非イオン性界面活性剤1を0.35質量部添加し、反応終了後、トナー粒子分散液に非イオン性界面活性剤水溶液で処理せず濾過、乾燥した以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー36を得た。得られたトナー36の物性等については表3に記載した。

＜トナー製造例42＞

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを9.3質量部、10%塩酸を2.8質量部、塩化カルシウムを5.8質量部に変更し、表3に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー42を得た。得られたトナー42の物性等については表3に記載した。

＜トナー製造例43＞

反応終了後、トナー粒子分散液に非イオン性界面活性剤水溶液で処理せず濾過、乾燥した以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー43を得た。得られたトナー43の物性等については表3に記載した。

【0045】

<実施例 1 ～ 3 6>

トナー 1 ～ 3 6 を、それぞれ下記評価機を用いて、下記に示す各種画像評価を行った。
評価結果は表 4 ～ 7 に示す。

<比較例 1 ～ 9>

トナー 3 7 ～ 4 5 を、それぞれ下記評価機を用いて、下記に示す各種画像評価を行った。
評価結果は表 4 ～ 7 に示す。

【0046】

各種画像評価は以下のようにして評価を行った。

<カブリ>

カブリの測定は、画像形成装置として後述の評価機を用い、常温常湿環境下（N／N：温度 2 5 . 0 ℃、湿度 6 0 % R H）、高温高湿環境下（H／H：温度 3 2 . 5 ℃、湿度 8 5 % R H）および低温低湿環境下（L／L：温度 1 0 ℃、湿度 1 0 % R H）にて印字率 1 % にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 1 3 0 0 0 枚印字後に各環境下において 6 日間放置し、その後の 1 枚目の画像サンプルのカブリ量を東京電色社製の R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S を使用して測定し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。カブリ量が 2 % 以下を実用上問題無しとした。耐久試験に用いた転写材としては A 4 サイズの C L C 用紙（キヤノン製、 80 g/m^2 ）を用いた。

カブリ量（%）＝（プリントアウト前の白色度）－（プリント後の記録材の非画像形成部（白地部）の白色度）

<ブロッチ>

ブロッチは常温常湿環境下（N／N：温度 2 3 . 5 ℃、湿度 6 0 % R H）、低温低湿環境下（L／L：温度 1 0 ℃、湿度 1 0 % R H）にて後述の評価機を用い、印字率 1 % にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 1 3 0 0 0 枚印字後、各環境下に 6 日間放置し、その後 1 枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としては A 4 サイズの C L C 用紙（キヤノン製、 80 g/m^2 ）を用いた。

A：全く発生せず

B：画像上に極軽微に存在するが、実用上問題無し

C：画像上に軽微に存在するが、実用上問題無し

D：画像上に存在し、実用上問題あり

<画像濃度低下>

画像濃度低下は常温常湿環境下（N／N：温度 2 3 . 5 ℃、湿度 6 0 % R H）、高温高湿環境下（H／H：温度 3 2 . 5 ℃、湿度 8 0 % R H）にて後述の評価機を用い、印字率 1 % にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 5 0 0 0 枚目及び 8 0 0 0 枚目の画像サンプルについて東京電色社製の R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S を使用して濃度を測定し、その濃度差を評価した。転写材としては A 4 サイズの C L C 用紙（キヤノン製、 80 g/m^2 ）を用いた。

A：濃度低下が 0 . 0 2 以下

B：濃度低下が 0 . 0 3 以上 0 . 0 6 以下

C：濃度低下が 0 . 0 7 以上 0 . 1 0 以下

D：濃度低下が 0 . 1 1 以上

<ベタ画像均一性>

ベタ画像均一性は常温常湿環境下（N／N：温度 2 3 . 5 ℃、湿度 6 0 % R H）、低温低湿環境下（L／L：温度 1 5 ℃、湿度 1 0 % R H）にて後述の評価機を用い、印字率 1 % にて連続印字で耐久試験を行い、1 0 枚目と 4 0 0 0 枚目の画像を印字した直後および 4 0 0 0 枚印字後 7 日間各環境下に放置した後に、それぞれ全面ベタチャートを 1 枚印字し、画像評価を行った。転写材としては A 4 サイズの C L C 用紙（キヤノン製、 80 g/m^2 ）を用いた。

画像サンプルについて以下のように評価した

A：全面均一にトナーが転写され着色されている

B：画像先端から50mm以降において濃度の薄い個所が部分的に存在する

C：画像先端から50mm以降においてトナーが紙に転写されておらず紙の地肌が露出している箇所が存在する

<初期画像濃度>

初期画像濃度は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度15℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、印字率1%にて連続印字で耐久試験を行い、耐久試験前および耐久試験10枚目、100枚目の画像を印字した直後において、それぞれ全面ベタチャートを用い1枚印字し、各画像の画像濃度を測定した。画像サンプルの濃度については東京電色社製のREFLECT METER MODEL TC-6DSを使用して濃度を測定した。画像濃度が1.20以上の場合を実

10

A：濃度1.30以上

B：濃度1.20以上1.29以下

C：濃度1.10以上1.19以下

<定着性>

定着性は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度15℃、湿度10%RH）、極低温低湿環境下（SL/L：温度0℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、マシンおよびトナーを充填したカートリッジが環境になじんだ状態（該環境下に24時間放置後）から電源を入れウェイトアップ直後に200μm幅の横線パターン（横幅200μm、間隔200μm）をプリントアウトし、50枚目のプリント画像を定着性の評価に用いた。定着性の評価は画像をシルボン紙で5往復100g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率（%）の平均で評価した。

20

評価には表面平滑度10〔sec〕以下のボンド紙を用いた。以下に評価基準を示す。

A：濃度低下率3%未満

B：濃度低下率3%以上5%未満

C：濃度低下率5%以上10%未満

D：濃度低下率10%以上15%未満

E：濃度低下率15%以上20%未満

30

<耐オフセット性>

耐オフセット性は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、高温高湿環境下（H/H：温度32.5℃、湿度80%RH）にて後述の評価機を用い、マシンおよびトナーを充填したカートリッジが環境になじんだ状態（該環境下に24時間放置後）から電源を入れウェイトアップ直後に全面ベタ画像を100枚プリントアウトし、その画像サンプルについて評価を行った。評価にはOHPフィルム（CG3700、住友スリーエム株式会社製）を用いた。以下に評価基準を示す。

A：オフセットは全く発生せず

B：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数1枚）

C：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数2枚）

40

D：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数3～4枚）

E：オフセットが発生し、実用上問題あり

<現像担持体やトナー層規制部材へのトナーの融着や固着>

現像担持体やトナー層規制部材へのトナーの融着や固着は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、高温高湿環境下（H/H：温度32.5℃、湿度80%RH）にて後述の評価機を用い、印字率1%にて2枚印刷する度に1分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久8000枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。

A：画像上に全く発生せず

B：画像上に軽微に発生したが実用上問題無し（端部に1～3本の軽微なスジ）

50

C：画像上に発生し、実用上問題あり（端部に4本以上のスジ）

<金属酸化物微粉体による潜像担持体に対する汚染（フィルミング）>

金属酸化物微粉体による潜像担持体への汚染は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、低温低湿環境下（L／L：温度15℃、湿度10％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて連続印字にて耐久試験を行い、初期から耐久2000枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。

A：全く発生せず

B：軽微に発生したが実用上問題無し

C：発生し、実用上問題あり

10

<クリーニング不良>

クリーニング不良は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、低温低湿環境下（L／L：温度15℃、湿度10％RH）、極低温低湿環境下（SL／L：温度0℃、湿度10％RH）にて後述の評価機を用い、印字率2％で連続4000枚プリントアウトし、クリーニング性と画質を目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。（クリーニングが良好なものはA、不良なもの、即ち、ブレードの弾性が低下し、トナーがすり抜けることにより画像に黒い横スジが極軽微に発生したが、実用上問題の無いものはB、軽微に発生したが、実用上問題の無いものはC、発生し、実用上問題のあるものはDで示した。）

<転写効率>

20

転写効率は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、高温高湿環境下（H／H：温度32.5℃、湿度80％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて2枚印刷する度に1分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久13000枚印字後、各環境下において3日間放置した後において潜像担持体から中間転写体（1次転写）への転写効率を測定した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。転写効率の算出方法は以下の通りである。

[転写効率]

10cm²のベタ画像を感光体上に形成し、感光体上のトナーの量（W1）と、転写後の紙上のトナーの量（W2）を用い、両者の比：W2／W1×100（％）より算出した。

30

A：92％以上

B：88％以上92％未満

C：84％以上88％未満

D：84％未満

<トナーのブロッキング性評価>

トナーのブロッキング性評価は、10gのトナーを100mlのポリカップに量り取り50℃の恒温層の中へ3日間放置した後、200メッシュ（目開き）の篩性により評価した。測定装置としては、デジタル振動計（DIGITAL VIBRATION METER MODEL 1332 SHOWA SOKKI CORPORATION製）を有するパウダーテスター（細川ミクロン社製）を用いた。

40

測定法としては、セットした200メッシュふるい（目開き75μm）上にブロッキング評価用のトナーをのせ、デジタル振動計の変位の値を0.50mm（peak-to-peak）になるように調整し、30秒間振動を加えた。その後、各ふるい上に残ったトナーの凝集塊の状態からブロッキング性を評価した。

A：メッシュ上のトナー残量が0.5g以下であり、流動性に優れている

B：メッシュ上のトナー残量が0.5g以上1.0g以下であり、小さな凝集物がいくつか見られる

C：メッシュ上のトナー残量が1.0g以上2.5g以下であり、凝集塊があっても容易にほぐれる

D：メッシュ上のトナー残量が2.5g以上または、凝集塊があり容易にほぐすことが出

50

来ない

＜画像ムラ／規制不良＞

画像ムラ／規制不良は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、高温高湿環境下（H／H：温度32.5℃、湿度80％RH）および低温低湿環境下（L／L：温度10℃、湿度10％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて連続印字で8000枚印字後、2日間各環境下にて放置し、その後の1枚目のベタ黒画像について評価を行った。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。評価画像としては、全面に100％濃度のベタ黒画像を印字している画像を用いた。画像サンプルについて以下のように評価した。

A：トナー担持体上にも画像上にも規制不良の痕跡は全く無い

10

B：トナー層規制部材とトナー担持体の規制が不良でトナー担持体上に規制しきれなかったトナーが存在するが、画像上の欠陥は軽微であり、実用上問題ない

C：画像上に欠陥が存在し、実用上問題あり

（評価機）

市販のLBP-2710（キヤノン株式会社製）のプロセススピードを220mm/sに改造したものをを用い、その市販のマゼンタカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、本発明のトナーを260g充填し、その他のシアン、イエロー、ブラックのカートリッジについては製品トナーを抜いて各ステーションに挿入して、評価を行った。

20

【0047】

【表 3】

トナーNo.	非イオン性界面活性剤		重量平均径(D4) (μm)	A/B ($\times 10^{-3} \cdot \text{g}/\text{m}^2$)	金属酸化物微粉体	
	種類	使用量(イオン交換水10質量部に対する部数)			種類	含有量
1	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	1	0.30
2	非イオン性界面活性剤2	0.100	6.2	0.50	1	0.20
3	非イオン性界面活性剤7	0.400	6.2	1.90	1	0.10
4	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	2	0.10
5	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	3	0.10
6	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	4	0.30
7	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	5	0.30
8	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	6	0.05
9	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	7	0.05
10	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	8	0.30
11	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	9	0.30
12	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	10	0.30
13	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	11	0.30
14	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	12	0.30
15	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	19	0.30
16	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	16	0.30
17	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	17	0.30
18	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	18	0.30
19	非イオン性界面活性剤3	0.220	6.2	1.00	1	0.30
20	非イオン性界面活性剤6	0.180	6.2	1.00	1	0.30
21	非イオン性界面活性剤15	0.190	6.2	1.00	1	0.30
22	非イオン性界面活性剤16	0.190	6.2	1.00	1	0.30
23	非イオン性界面活性剤9	0.150	6.2	1.00	1	0.30
24	非イオン性界面活性剤10	0.250	6.2	1.00	1	0.30
25	非イオン性界面活性剤8	0.900	6.2	3.50	1	0.30
26	非イオン性界面活性剤4	0.030	4.2	0.05	1	0.30
27	非イオン性界面活性剤4	0.030	4.2	0.05	1	0.30
28	非イオン性界面活性剤5	2.400	8.9	8.20	1	0.80
29	非イオン性界面活性剤5	2.400	8.9	8.20	1	1.20
30	非イオン性界面活性剤11	0.210	6.2	1.00	7	0.50
31	非イオン性界面活性剤11	0.210	6.2	1.00	10	0.30
32	非イオン性界面活性剤11	0.210	6.2	5.00	13	0.50
33	非イオン性界面活性剤11	0.210	6.2	1.00	14	0.30
34	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	1	0.30
35	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	1	0.30
36	非イオン性界面活性剤1	(*)	6.2	1.00	1	0.30
37	非イオン性界面活性剤13	0.190	6.2	1.00	1	0.30
38	非イオン性界面活性剤14	0.180	6.2	1.00	1	0.30
39	非イオン性界面活性剤17	0.200	6.2	1.00	1	0.30
40	非イオン性界面活性剤1	0.003	6.2	0.01	1	0.30
41	非イオン性界面活性剤1	3.000	6.2	10.00	1	0.30
42	非イオン性界面活性剤12	4.000	9.5	20.00	1	0.30
43	—	—	6.2	—	1	0.30
44	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	15	0.30
45	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1.00	16	0.30

(*) 添加タイミングが違うため記載せず。

【0048】

【表 4】

	トナー名	カブリ			プロッチ		濃度低下			
		N/N			L/L		N/N		H/H	
		N/N	H/H	L/L	N/N	L/L	5000枚目	8000枚目	5000枚目	8000枚目
実施例1	トナー1	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例2	トナー2	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例3	トナー3	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例4	トナー4	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例5	トナー5	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例6	トナー6	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例7	トナー7	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例8	トナー8	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例9	トナー9	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例10	トナー10	0.4	0.4	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例11	トナー11	0.4	0.4	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例12	トナー12	0.4	0.6	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例13	トナー13	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例14	トナー14	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例15	トナー15	0.3	0.6	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例16	トナー16	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例17	トナー17	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例18	トナー18	0.2	0.3	0.3	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例19	トナー19	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例20	トナー20	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例21	トナー21	0.2	0.5	0.3	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例22	トナー22	0.2	0.5	0.3	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例23	トナー23	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例24	トナー24	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例25	トナー25	0.2	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例26	トナー26	0.2	0.4	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例27	トナー27	0.2	0.5	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例28	トナー28	0.2	0.3	0.5	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例29	トナー29	0.2	0.3	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例30	トナー30	0.8	1.2	1.0	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
実施例31	トナー31	1.0	1.5	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)
実施例32	トナー32	1.0	1.5	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)
実施例33	トナー33	1.0	2.0	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
実施例34	トナー34	0.3	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例35	トナー35	0.3	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例36	トナー36	0.2	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
比較例1	トナー37	2.5	3.0	2.5	A	D	A(0.01)	B(0.04)	C(0.08)	D(0.12)
比較例2	トナー38	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
比較例3	トナー39	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
比較例4	トナー40	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
比較例5	トナー41	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
比較例6	トナー42	2.0	2.5	2.5	A	C	A(0.01)	B(0.04)	B(0.04)	C(0.08)
比較例7	トナー43	2.5	3.0	2.5	A	D	A(0.01)	B(0.04)	C(0.08)	D(0.12)
比較例8	トナー44	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	C(0.08)
比較例9	トナー45	1.5	3.0	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)

【0049】

10

20

30

【表 5】

	トナー名	ベタ画像均一性					
		N/N			L/L		
		10枚目	4000枚目	4000枚印字後7日放置	10枚目	4000枚目	4000枚印字後7日放置
実施例1	トナー1	A	A	A	A	A	A
実施例2	トナー2	A	A	A	A	A	A
実施例3	トナー3	A	A	A	A	A	A
実施例4	トナー4	A	A	A	A	A	A
実施例5	トナー5	A	A	A	A	A	A
実施例6	トナー6	A	A	A	A	A	A
実施例7	トナー7	A	A	A	A	A	A
実施例8	トナー8	A	A	A	A	A	A
実施例9	トナー9	A	A	A	A	A	A
実施例10	トナー10	A	A	A	A	A	B
実施例11	トナー11	A	A	A	A	A	B
実施例12	トナー12	A	A	A	A	B	B
実施例13	トナー13	A	A	A	A	A	A
実施例14	トナー14	A	A	A	A	A	A
実施例15	トナー15	A	A	A	A	A	A
実施例16	トナー16	A	A	A	A	A	A
実施例17	トナー17	A	A	A	A	A	A
実施例18	トナー18	A	A	A	A	A	A
実施例19	トナー19	A	A	A	A	A	A
実施例20	トナー20	A	A	A	A	A	A
実施例21	トナー21	A	A	A	A	A	A
実施例22	トナー22	A	A	A	A	A	A
実施例23	トナー23	A	A	A	A	A	A
実施例24	トナー24	A	A	A	A	A	A
実施例25	トナー25	A	A	A	A	A	A
実施例26	トナー26	A	A	A	A	A	A
実施例27	トナー27	A	A	A	A	A	A
実施例28	トナー28	A	A	A	A	A	A
実施例29	トナー29	A	A	A	A	A	A
実施例30	トナー30	A	A	A	A	B	B
実施例31	トナー31	A	A	A	A	B	B
実施例32	トナー32	A	A	A	A	B	B
実施例33	トナー33	A	A	A	A	B	B
実施例34	トナー34	A	A	A	A	A	A
実施例35	トナー35	A	A	A	A	A	A
実施例36	トナー36	A	A	A	A	A	A
比較例1	トナー37	A	A	B	B	B	C
比較例2	トナー38	A	A	A	A	B	B
比較例3	トナー39	A	A	A	A	B	B
比較例4	トナー40	A	A	A	A	B	B
比較例5	トナー41	A	A	A	A	B	B
比較例6	トナー42	A	A	A	A	B	C
比較例7	トナー43	A	A	B	B	B	C
比較例8	トナー44	A	A	A	A	B	C
比較例9	トナー45	A	A	A	A	B	B

【0050】

10

20

30

【表 6】

	トナー名	画像ムラ/規制不良			初期画像濃度				現像剤担持体やトナー層規制部材 へのトナーの融着や固着		フィルミング	
					N/N		L/L					
		N/N	H/H	L/L	10枚目	100枚目	10枚目	100枚目	N/N	H/H	N/N	L/L
実施例1	トナー1	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例2	トナー2	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例3	トナー3	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例4	トナー4	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例5	トナー5	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例6	トナー6	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例7	トナー7	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例8	トナー8	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例9	トナー9	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例10	トナー10	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例11	トナー11	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例12	トナー12	A	A	B	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例13	トナー13	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例14	トナー14	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例15	トナー15	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例16	トナー16	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例17	トナー17	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例18	トナー18	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例19	トナー19	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例20	トナー20	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例21	トナー21	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例22	トナー22	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例23	トナー23	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例24	トナー24	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例25	トナー25	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例26	トナー26	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例27	トナー27	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例28	トナー28	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例29	トナー29	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例30	トナー30	A	A	B	1.31	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例31	トナー31	A	A	B	1.31	1.32	1.22	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例32	トナー32	A	A	B	1.31	1.32	1.22	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例33	トナー33	A	A	B	1.31	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例34	トナー34	A	A	A	1.31	1.32	1.25	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例35	トナー35	A	A	A	1.31	1.32	1.25	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例36	トナー36	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.31	A(0本)	A(0本)	A	A
比較例1	トナー37	A	A	C	1.30	1.32	1.15	1.23	A(0本)	C(6本)	C	C
比較例2	トナー38	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例3	トナー39	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例4	トナー40	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例5	トナー41	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例6	トナー42	A	A	C	1.30	1.32	1.15	1.23	A(0本)	C(6本)	B	C
比較例7	トナー43	A	A	C	1.30	1.32	1.15	1.23	A(0本)	C(6本)	C	C
比較例8	トナー44	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	B
比較例9	トナー45	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	B(3本)	C	C

【0051】

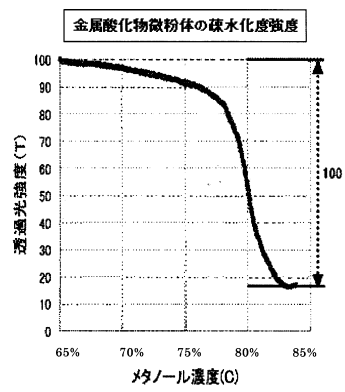
【表 7】

	トナー名	転写効率		定着性			耐オフセット性		クリーニング不良			ブロッキング性
		N/N	H/H	N/N	L/L	SL/L	N/N	H/H	N/N	L/L	SL/L	
実施例 1	トナー-1	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 2	トナー-2	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 3	トナー-3	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 4	トナー-4	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 5	トナー-5	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 6	トナー-6	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 7	トナー-7	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 8	トナー-8	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 9	トナー-9	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 10	トナー-10	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 11	トナー-11	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 12	トナー-12	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 13	トナー-13	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 14	トナー-14	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 15	トナー-15	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 16	トナー-16	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 17	トナー-17	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 18	トナー-18	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 19	トナー-19	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 20	トナー-20	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 21	トナー-21	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 22	トナー-22	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 23	トナー-23	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 24	トナー-24	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 25	トナー-25	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 26	トナー-26	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 27	トナー-27	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 28	トナー-28	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 29	トナー-29	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例 30	トナー-30	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例 31	トナー-31	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例 32	トナー-32	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例 33	トナー-33	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例 34	トナー-34	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 35	トナー-35	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例 36	トナー-36	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	B(0.8g)
比較例 1	トナー-37	93%	80%	A(2%)	A(2%)	B(4%)	A	A	A	B	D	A(0.4g)
比較例 2	トナー-38	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例 3	トナー-39	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例 4	トナー-40	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例 5	トナー-41	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	B(0.9g)
比較例 6	トナー-42	93%	80%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	B	D	B(0.9g)
比較例 7	トナー-43	93%	80%	A(2%)	A(2%)	B(4%)	A	A	A	B	D	A(0.4g)
比較例 8	トナー-44	93%	80%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	D	A(0.4g)
比較例 9	トナー-45	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	D	A(0.4g)

10

20

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 橋本 康弘
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 野中 克之
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 磯野 直也
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 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 桂 大侍
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 高松 大

- (56)参考文献 特開2000-267341 (JP, A)
特開2008-224881 (JP, A)
特開2007-163747 (JP, A)
特開2008-151950 (JP, A)
特開2005-070574 (JP, A)
特開2010-237551 (JP, A)
特開2004-315802 (JP, A)
特開2007-238932 (JP, A)
特開2008-145489 (JP, A)
特開2008-145490 (JP, A)
特開昭57-148751 (JP, A)
特開平08-179553 (JP, A)
米国特許出願公開第2007/0141495 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08
G03G 9/087