

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-116570

(P2017-116570A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>G03G</b> 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	375	2H500
<b>G03G</b> 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	381	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2015-248312 (P2015-248312)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成27年12月21日 (2015.12.21)	(74) 代理人	100120259 弁理士 桂田 健志
		(72) 発明者	菅野 伊知朗 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	橋本 武 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	浜 雅之 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよびトナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿下および常温常湿下で用いた場合や長期間に亘り使用した場合においても、帯電安定性に優れ、出力画像におけるカブリの発生や濃度変動を抑制できるトナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、及び着色剤を含有するトナー粒子と無機微粒子とを含有するトナーであって、

前記無機微粒子は、アルミニウムを含有するシリカ粒子であり、

前記シリカ粒子中の前記アルミニウムの含有量が、0.2ppm以上200ppm以下であることを特徴とするトナー。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

結着樹脂、及び着色剤を含有するトナー粒子と無機微粒子とを含有するトナーであって

、前記無機微粒子は、アルミニウムを含有するシリカ粒子であり、

前記シリカ粒子中の前記アルミニウムの含有量が、0.2 ppm以上200 ppm以下であることを特徴とするトナー。

**【請求項 2】**

前記シリカ粒子は、形状係数  $S F - 1$  が135以上180未満である請求項1に記載のトナー。

**【請求項 3】**

前記シリカ粒子は、比表面積が  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である請求項1又は2に記載のトナー。

**【請求項 4】**

前記シリカ粒子は、ゾルゲル法によって製造されるシリカ粒子である請求項1～3のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 5】**

前記トナー表面の前記シリカ粒子による被覆率が、30%以上90%以下である請求項1～4のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 6】**

前記シリカ粒子のトナー表面への固着率が、50質量%以上100質量%以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 7】**

前記トナーの平均円形度が0.970未満である請求項1～6のいずれか一項に記載のトナー。

**【請求項 8】**

請求項1～7のいずれか一項に記載のトナーの製造方法であって、

前記シリカ粒子は、コロイダルシリカに、ポリ水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれるアルミニウム塩又はその重合体を添加する工程を経て製造されるシリカ粒子であることを特徴とするトナーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式に用いられるトナーおよび該トナーの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、電子写真方式のカラー画像形成装置が急速に普及されるのに従い、その用途も多種多様に広がり、従来よりも画像品質への要求も高まってきている。その出力手段の一つであるプリンターや複写機のごとく画像形成装置においても、微細な部分に至るまで、忠実に再現することが要求されてきている。

昨今では、印刷分野への進出も著しく、プリンターや複写機に代表的に用いられている電子写真方式の出力画像においても、印刷速度の向上と同時に、印刷の品質と同等以上の高精彩、高精細、粒状性等の画像品質が要求されるようになってきている。

**【0003】**

同時にプリントスピードの向上や、ランニングコストの低減、使用環境に依らない画像品質の安定性なども求められ、これら多岐にわたる要求特性を満足するトナーが要望され

10

20

30

40

50

ている。

商業印刷用途においては画像形成装置の印刷速度が生産性に直結し、オフィス用途においても業務効率を高めるという観点から、印刷速度が速い高速機の需要が高まってきている。

高速機においては、感光ドラムに対するトナーの供給能が高いことから、トナーと磁性キャリアを組み合わせた二成分系現像剤が好ましく用いられる。二成分系現像剤では、一成分系現像剤と比べて、磁性キャリアからトナーに強いストレスが加わるため、ストレスに対する耐性の高いトナーが要望されている。

#### 【0004】

また、連続的に長時間印刷を繰り返しても、安定して高画質な画像が得られる耐久性や、様々な温湿度環境下対応においても安定した画像が得られる環境安定性が求められる。

これらのことから、二成分系現像剤として高速機に用いても、十分な現像性、転写性、クリーニング性、定着性を有するトナーが要望されており、かつ耐久性や、環境安定性にも優れることが求められる。

従来から電子写真用トナーにおいては、トナーの流動性、付着性、帯電性などを調整し、良好な現像性、転写性、クリーニング性を得る目的で、種々の無機微粒子等を外添することが一般的に知られている。

#### 【0005】

しかし、このようなトナーにストレスが加わると、トナー粒子の表面から無機微粒子が遊離する場合がある。そして、遊離した無機微粒子が、ローラ形状の帯電部材（以降、「帯電ローラ」ともいう）などの部材を汚染し、帯電ローラに抵抗ムラが生じ、画像の濃度ムラといった画像欠陥が生じることがある。

また、無機微粒子が脱離したトナー粒子の影響で、トナーの流動性が低下し、トナーの帯電量分布が広がってしまい、トナーの現像性が損なわれて、非画像部へのカブリが生じることがある。

#### 【0006】

二成分系現像剤では、現像器内の攪拌により磁性キャリアから強いストレスを受ける。そのため、トナー粒子の表面からの無機微粒子の遊離が起りやすい傾向にあり、特に高速機で、長時間、連続して印刷を行うと、帯電付与部材汚染による画像欠陥が顕在化しやすい。

そこで帯電安定性及び帯電付与部材の耐汚染性を向上させる手法の一つとして、様々なシリカ粒子をトナー表面に外添することによる検討が近年行われてきている。

例えば特許文献1には、トナー粒子に比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ粒子を添加し、熱により表面処理を施すことで非画像部へのカブリを抑制したトナーが開示されている。また、特許文献2や特許文献3には、非球形のシリカ粒子をトナー粒子に添加し、転写性の向上や画像欠陥を抑制したトナーが開示されている。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2012-163623号公報

【特許文献2】特開2013-190646号公報

【特許文献3】特開2014-77930号公報

##### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

しかしながら、高速印刷時や長期間に亘り使用した場合においては、現像器内の攪拌により磁性キャリアから強いストレスがトナーにかかるため、環境による湿度の影響や部材汚染等によるトナーの帯電安定性の低下という問題に対しては改善の余地があった。この問題を解決するために、さらなるトナーの改良が要求される。

本発明は、上記の課題を解決したトナーを提供することにある。具体的には、高速印刷

10

20

30

40

50

時や長期間に亘り高温高湿環境下および常温常湿環境下で使用した場合においても、帯電安定性に優れ、カブリや濃度ムラが改善された画像を出力できるトナーおよび該トナーの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

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、結着樹脂、着色剤を含有するトナー粒子と無機微粒子を含有するトナーであって、

前記無機微粒子は、アルミニウムを含有するシリカ粒子であり、

前記シリカ粒子中の前記アルミニウムの含有量が、0.2 ppm以上200 ppm以下であることを特徴とするトナーに関する。

10

【0010】

また、本発明の他の態様は、前記トナーの製造方法であって、

前記シリカ粒子は、コロイダルシリカにポリ水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれるアルミニウム塩又はその重合体を添加する工程を経て製造されるシリカ粒子であることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高速印刷時や長期間に亘り高温高湿環境下および常温常湿環境下で使用した場合においても、カブリや濃度変動を抑制された画像を得られるトナーを提供することができる。また、上記の特性を有するトナーの製造方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のトナーに対して熱により表面処理を行う表面処理装置の一例。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のトナーは、結着樹脂、及び着色剤を含有するトナー粒子と無機微粒子とを含有するトナーであって、

前記無機微粒子は、アルミニウムを含有するシリカ粒子であり、

前記シリカ粒子中の前記アルミニウムの含有量が、0.2 ppm以上200 ppm以下であることを特徴とする。

30

本発明者らは、無機微粒子がアルミニウムを含有したシリカ粒子であること、かつアルミニウムの含有量が特定の範囲にあることで、帯電安定性に優れたトナーとなることを見出した。

【0014】

これはシリカ粒子中に存在するアルミニウムがプラスの電荷を帯びているため、前記シリカ粒子が、マイナスの電荷を帯びているトナー粒子表面と接触することで前記シリカ粒子が誘電体となって電荷の分極が生じ、トナーの帯電性が向上したと考えられる。さらにアルミニウムはシリカの内部に安定して存在できるため、トナーの帯電性を高いまま維持することが可能になったと推測している。

40

本発明のトナーに用いられるシリカ粒子は、アルミニウムを含有し、その含有量が0.2 ppm以上200 ppm以下であることが必要であり、0.5 ppm以上100 ppm以下であることが好ましい。アルミニウムの含有量が該範囲にあることで、トナーの帯電安定性を向上させることができる。

【0015】

シリカ粒子中のアルミニウムの含有量が0.2 ppm未満の場合、シリカ粒子中の電気的中和が不完全な状態となるため、本発明で期待する効果は発現しにくい。また、シリカ粒子中のアルミニウムの含有量が200 ppmを超える場合、シリカ粒子中にプラスの電荷が過剰な状態となるため、シリカ粒子中の電荷バランスが大きく崩れるために、カブリ

50

や飛散の程度を低下させてしまう可能性がある。

【0016】

また本発明のトナーに用いられるシリカ粒子は、上記アルミニウムをシリカの凝集剤として用い、ゾルゲル法によって製造される二次凝集シリカ粒子であることが好ましい。本発明のシリカ粒子を用いることにより、トナーが受ける外部ストレスを抑制することが可能である。それにより、耐久中におけるトナー表面へのシリカ粒子の埋没を抑制し、トナーの帯電安定性を向上させることが可能である。

【0017】

前記シリカ粒子は、コロイダルシリカに、ポリ水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれるアルミニウム塩又はその重合体を添加する工程を経て製造されるシリカ粒子であることが好ましい。これらの中でも、コロイダルシリカに、ポリ塩化アルミニウム又はその重合体を添加する工程を経て製造されるシリカ粒子であることが、ポリ塩化アルミニウムが凝集効果が高く、帯電性を向上させるという観点からより好ましい。

10

【0018】

本発明のトナーに用いられるシリカ粒子は形状係数 $SF - 1$ が135以上180未満であることが好ましく、150以上165未満であることがより好ましい。

形状係数 $SF - 1$ が135以上であると、キャリアやその他の帯電付与部材との接触によるストレスが大きすぎず、安定した帯電性を維持することができ、カブリや画像濃度変化が生じることが少ない。一方で、形状係数 $SF - 1$ が180未満であると、シリカ粒子とトナー粒子表面との接触面積が十分であり、帯電性が向上しやすく、画像の濃度変化が起こりにくい。シリカ粒子の形状係数 $SF - 1$ は、凝集剤として用いるアルミニウムの種類や添加量によって調整することができる。

20

【0019】

本発明のトナーに用いられるシリカ粒子は、比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合、トナー粒子表面とシリカ粒子との固着強度が十分となる。そのため、二成分系現像剤として用いた場合にシリカ粒子の遊離を抑えることができ、帯電ローラが汚染されたことに起因する帯電付与能の低下による画像欠陥の発生を抑えることができる。一方で、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合、シリカ粒子の比表面積が大きすぎず、トナー粒子表面にシリカ粒子が埋め込まれすぎないため、キャリアやその他の帯電付与部材との接触によるストレスが大きすぎない。そのため、安定した帯電性を維持でき、カブリや画像濃度変化が生じにくい。シリカ粒子の比表面積は、湿式の製造方法においては、凝集剤として用いるアルミニウムの種類や添加量及び処理剤の種類や添加量によって調整することができる。乾式の製造方法においては、可燃性ガスと酸素の量及び流量の制御によって調整することができる。

30

【0020】

本発明のトナーは、該トナー表面の該シリカ粒子による被覆率が、30%以上90%以下であることが好ましく、50%以上80%以下であることがより好ましい。

被覆率が30%以上の場合、トナー表面に存在するシリカ粒子の個数が十分であるため、湿度の影響を受けにくく、安定した帯電性を維持でき、カブリや画像濃度変化が生じることが少ない。一方で、被覆率が90%以下の場合、トナー表面に存在するシリカ粒子の個数が過剰ではないため、トナーとキャリアの間に働く摩擦力が小さくなりすぎたりしない。そのため、帯電性の向上効果が発現しやすい。被覆率は、シリカ粒子の添加量及びトナー粒子とシリカ粒子の混合時間の制御により調整することができる。

40

【0021】

本発明のトナーは、該シリカ粒子のトナー表面への固着率が、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

50

固着率が50%以上の場合、トナー表面からシリカ粒子が脱離しにくく、帯電ローラが汚染されにくい。このため帯電付与能の低下に起因する画像欠陥が発生しにくい。固着率は、トナー粒子とシリカ粒子の混合条件及び表面処理温度の制御によって調整することができる。

#### 【0022】

本発明のトナーは平均円形度が0.970未満であることが好ましく、0.967未満であることがより好ましい。

平均円形度が0.970未満の場合、トナー表面とキャリア表面との空間が十分であり、トナー補給時にトナーとキャリアが混ざりやすく、帯電性の立ち上がり十分となるため、画像濃度の変化が起こりにくくなる。トナーの平均円形度は、表面処理温度の制御によって調整することができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0023】

以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例に基づいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、本発明は何らこれに限定されるものではない

#### 【0024】

#### [結着樹脂]

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、特に限定されず、下記の重合体又は樹脂を用いることが可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂などが使用

20

30

これらの中で、低温定着性、及び帯電性制御に優れるという観点から、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0025】

本発明で好ましく用いられるポリエステル樹脂としては、「ポリエステルユニット」を結着樹脂鎖中に有している樹脂である。該ポリエステルユニットを構成する成分としては、具体的には、2価以上のアルコールモノマー成分と、2価以上のカルボン酸、2価以上のカルボン酸無水物及び2価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分とが挙げられる。

#### 【0026】

例えば、該2価以上のアルコールモノマー成分として、以下のものが挙げられる。ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1,

40

50

4 - シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビット、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン。

【0027】

これらの中で好ましく用いられるアルコールモノマー成分としては、芳香族ジオールであり、ポリエステル樹脂を構成するアルコールモノマー成分において、芳香族ジオールは、80モル%以上の割合で含有することが好ましい。

10

【0028】

一方、該2価以上のカルボン酸、2価以上のカルボン酸無水物及び2価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分としては、以下のものが挙げられる。フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物。

【0029】

これらの中で好ましく用いられる酸モノマー成分としては、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸である。

20

また、該ポリエステル樹脂の酸価は、20mg KOH/g以下であることが、顔料の分散性及び摩擦帯電量の安定性に優れるという観点から好ましい。

なお、該酸価は、樹脂に用いるモノマーの種類や配合量を調整することにより、上記範囲とすることができる。具体的には、樹脂製造時のアルコールモノマー成分比/酸モノマー成分比、分子量を調整することにより制御できる。また、エステル縮重合後、末端アルコールを多価酸モノマー（例えば、トリメリット酸）で反応させることに制御できる。

【0030】

[ワックス]

本発明のトナーには、必要に応じてワックスを含有させることもできる。本発明で用いられるワックスとしては、特に限定されないが、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブッシュワックスなどの炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類の一部又は全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラジジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどのアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビス

30

40

50

アミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般的に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。

【0031】

これらのワックスの中でも、低温定着性、耐定着巻きつき性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュアトロブッシュワックスなどの炭化水素系ワックスが好ましい。

該ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上20質量部以下で使用されることが好ましい。また、トナーの保存性と高温オフセット性の両立の観点から、示差走査熱量分析装置(DSC)で測定される昇温時の吸熱曲線において、温度30以上200以下の範囲に存在する最大吸熱ピークのピーク温度が50以上110以下であることが好ましい。

【0032】

[着色剤]

本発明のトナーに含有できる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0033】

マゼンタ着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.

【0034】

マゼンタ着色染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパーレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1などの油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの塩基性染料。

【0035】

シアン着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15:2、15:3、15:4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料。

シアン着色染料としては、C.I.ソルベントブルー70が挙げられる。

【0036】

イエロー着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、1

10

20

30

40

50

20、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C.I.バットイエロー1、3、20。

イエロー着色染料としては、C.I.ソルベントイエロー162が挙げられる。

上記着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下で使用されることが好ましい。

#### 【0037】

[荷電制御剤]

本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含まれる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速くかつ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

10

#### 【0038】

ネガ系荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩あるいはスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩あるいはカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン。

荷電制御剤はトナー粒子に対して内添しても良いし外添しても良い。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して、0.2質量部以上10質量部以下が好ましい。

#### 【0039】

20

[シリカ粒子]

本発明のトナーに用いられるシリカ粒子は、例えば、単分散のコロイダルシリカに無機系の凝集剤を添加して凝集二次粒子を形成し、さらに活性ケイ酸を添加して凝集シリカ粒子を一体化して得られる。水中に濁質として存在しているシリカ微粒子の表面はマイナスの電荷を帯びており、お互いに反発しあっているため、安定な状態を保っている。そこにアルミニウム塩又はその重合体を添加すると、水中のアルカリ成分と反応しプラスの電荷を帯びた水酸化アルミニウムを生成する。そして、濁質中のシリカ微粒子表面のマイナス電荷をプラスの電荷が中和することで凝集が起こり、フロック（凝集塊）を形成する。

凝集剤としては、ポリ水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウムからなる群から選ばれるアルミニウム塩又はその重合体が、好ましい。かかる凝集剤が好ましい理由は、水中に濁質として存在しているシリカ微粒子に混ざりやすく、プラスの電荷を満遍なく供給でき、トナーの帯電安定性を飛躍的に向上させることができるからである。また、これらの添加量を適正な範囲、具体的には0.2ppm以上200ppm以下にすることが本発明の効果を発現させるために必要である。

30

#### 【0040】

また、本発明のシリカ粒子は、表面処理によって表面が疎水化されていることが好ましい。表面が疎水化されていることで、高温高湿環境下におけるシリカ粒子の吸湿が抑えられ、トナーの帯電性が高まるため好ましい。

表面処理としては、シランカップリング処理、オイル処理、フッ素処理を形成する表面処理などを挙げることでき、適宜選択することができる。また複数種の表面処理を選択することも可能であり、それらの処理の順序も任意である。

40

#### 【0041】

シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤としては、以下のものが挙げられる。ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\gamma$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\gamma$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラ

50

メチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン。

【0042】

シランカップリング剤処理の方法としては微粉体を攪拌によってクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式法、または微粉体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法のいずれも採用することができる。

オイル処理としては、シリコンオイル、フッ素オイル、各種変性オイルを用いることができ、以下のものが挙げられる。ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル。

シリコンオイルとしては、温度25℃における粘度が50~100mm<sup>2</sup>/秒のものであればよく、オイル処理量は、シリカ粒子の原体100質量部に対して3~35質量部の範囲で選択することができる。

【0043】

また本発明においては、トナー粒子に上記のシリカ粒子以外の、乾式法、湿式法など任意の方法で製造されたシリカ粒子を併用することもできる。乾式法としては、四塩化ケイ素を酸素、水素、希釈ガス（例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素など）の混合ガスとともに高温で燃焼させて製造する、ヒュームド法が挙げられる。湿式法としては、水が存在する有機溶媒中で、アルコキシシランを触媒により加水分解、縮合反応させ後、得られたシリカゾル懸濁液から、溶媒除去、乾燥するゾルゲル法が挙げられる。

【0044】

本発明のトナーは、アルミニウムを含有したシリカ粒子、それ以外のシリカ粒子の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、流動性の補助などのために、他の微粒子を含んでも良い。

例えば流動性付与剤としては、金属酸化物（アルミナ、酸化チタン、カーボンブラックなど）の微粒子が挙げられ、それぞれ、疎水化処理を行ったものが好ましい。アルミナ微粒子や、酸化チタン微粒子の製造方法に制限はなく、酸化チタンの結晶形は、アナターゼ型であっても、ルチル型であってもよい。

【0045】

また、該シリカ粒子は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下の添加量で使用されることが好ましい。

トナー粒子とシリカ粒子との混合は、ヘンシェルミキサーなどの公知の混合機を用いることができるが、混合できればよく、特に装置は限定されるものではない。

【0046】

本発明のトナーは、長期にわたり安定した画像が得られるという点で、磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることが好ましい。

磁性キャリアとしては、公知のものを使用することができ、例えば、以下のものが挙げられる。表面を酸化した鉄粉、あるいは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、希土類などの金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持する結着樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）

【0047】

[トナーの製造方法]

本発明のトナーの製造方法は、特に限定されることなく、粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の製造方法を用いることができる。ここでは、粉碎法を用いたトナーの製造方法を例に挙げて説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、例えば、結着樹脂及びワックス、並びに必要に応じて着色剤、荷電制御剤等の他の成分を、所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ノウタミキサ、メカノハイブリッド（日本

10

20

30

40

50

コークス工業（株）製）などが挙げられる。

【0048】

次に、混合した材料を溶融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。溶融混練工程では、加圧ニーダー、パンパリイミキサーなどのパッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができ、連続生産できる優位性から、1軸又は2軸押出機が主流となっている。例えば、KTK型2軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM型2軸押出機（東芝機械（株）製）、PCM混練機（池貝鉄工製）、2軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コ・ニーダー（ブス社製）、ニーデックス（日本コークス工業（株）製）などが挙げられる。さらに、溶融混練することによって得られる樹脂組成物は、2本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

10

【0049】

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、例えば、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルなどの粉碎機で粗粉碎した後、さらに、微粉碎機で微粉碎する。微粉碎機としては例えば、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（フロイント・ターボ（株）製）やエアージェット方式による微粉碎機が挙げられる。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボージェット（日鉄鉱業（株）製）、遠心力分級方式のターボプレックス（ホソカワミクロン（株）製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン（株）製）、ファカルティ（ホソカワミクロン（株）製）などの分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

20

【0050】

本発明では、上記製法により得られたトナー粒子に熱処理を施し、球形化処理を行うことが好ましい。球形化のために熱処理を行うことで、より効率的に球形化を行うことができ、さらにトナー粒子表面にシリカ粒子を強く固着させることができる。熱処理工程として、本発明では例えば、図1で表される表面処理装置を用いて、熱により表面処理を行う。

【0051】

原料定量供給手段101により定量供給された混合物は、圧縮気体調整手段102により調整された圧縮気体によって、原料供給手段の鉛直線上に設置された導入管103に導かれる。導入管を通過した混合物は、原料供給手段の中央部に設けられた円錐状の突起状部材104により均一に分散され、放射状に広がる8方向の供給管105に導かれ熱処理が行われる処理室106に導かれる。

30

このとき、処理室106に供給された混合物は、処理室内に設けられた混合物の流れを規制するための規制手段109によって、その流れが規制される。このため処理室に供給された混合物は、処理室内を旋回しながら熱処理された後、冷却される。

【0052】

供給された混合物を熱処理するための熱は、熱風供給手段107から供給され、分配部材112で分配され、熱風を旋回させるための旋回部材113により、処理室内に熱風を螺旋状に旋回させて導入される。その構成としては、熱風を旋回させるための旋回部材113が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の旋回を制御することができる。処理室内に供給される熱風は、熱風供給手段107の出口部における温度が100～300であることが好ましく、130～170であることがより好ましい。熱風の温度が100以上の場合にはトナー粒子表面の表面粗さにばらつきが生じにくい。また、300以下の場合には溶融状態が進みすぎず、トナー同士の合一が進まず、トナーの粗大化や融着が生じにくい。熱風供給手段の出口部における温度が上記の範囲内であれば、混合物を加熱しすぎることによるトナー粒子の融着や合一を抑制しつつ、トナー粒子を均一に球形化処理することが可能となる。熱風は熱風供給手段出口111から供給される。

40

【0053】

さらに熱処理された熱処理トナー粒子は冷風供給手段108から供給される冷風によっ

50

て冷却される。冷風供給手段108から供給される温度は-20 ~ 30 であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱処理トナー粒子を効率的に冷却することができ、混合物の均一な球形化処理を阻害することなく、熱処理トナー粒子の融着や合一を抑制することができる。冷風の絶対水分量は、 $0.5 \text{ g/m}^3$ 以上 $15.0 \text{ g/m}^3$ 以下であることが好ましい。

#### 【0054】

次に、冷却された熱処理トナー粒子は、処理室の下端にある回収手段110によって回収される。なお、回収手段の先にはブロー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

また、粉体粒子供給口114は、供給された混合物の旋回方向と熱風の旋回方向が同方向になるように設けられており、表面処理装置の回収手段110は、旋回された粉体粒子の旋回方向を維持するように、処理室の外周部に設けられている。さらに、冷風供給手段108から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体粒子供給口114から供給される熱処理前トナー粒子の旋回方向、冷風供給手段108から供給される冷風の旋回方向、熱風供給手段出口111から供給される熱風の旋回方向はすべて同方向である。そのため、処理室内で乱流が起これば、装置内の旋回流が強化され、熱処理前トナー粒子に強力な遠心力がかかり、熱処理前トナー粒子の分散性がさらに向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃った熱処理トナー粒子を得ることができる。

#### 【0055】

その後、必要に応じ選択された無機微粉体や樹脂粒子などの外部添加剤を加えて混合（外添）することにより、例えば流動性付与、帯電安定性を向上させ、トナーを得る。混合装置としては、攪拌部材を有する回転体と、攪拌部材と間隙を有して設けられた本体ケーシングとを有する混合装置によって行われる。

このような混合装置の一例としては、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）；スーパーミキサー（（株）カワタ製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ノウタミキサ、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン（株）製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン（株）製）等が挙げられる。特に、均一に混合しシリカ凝集体をほぐすためには、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）が好ましく用いられる。

#### 【0056】

混合の装置条件としては、処理量、攪拌軸回転数、攪拌時間、攪拌羽根形状、槽内温度などが挙げられるが、所望のトナー性能を達成するために、熱処理トナー粒子の諸物性や添加剤の種類などを鑑みて適宜選定するものであり、とくに限定されるものではない。

さらには、例えば添加剤の粗大凝集物が、得られたトナー中に遊離して存在する場合などには、必要に応じて篩分機などを用いてもよい。

次に、本発明におけるトナー及び原材料の各種物性の測定法について以下に説明する。

#### 【0057】

[樹脂のピーク分子量(M<sub>p</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)の測定方法]

ピーク分子量(M<sub>p</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、試料(樹脂)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 $0.2 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー(株)製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約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、以下の条件で測定する。

#### 【0058】

装置 : HLC8120 GPC (検出器: RI) (東ソー(株)製)  
 カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、80

10

20

30

40

50

6、807の7連（昭和電工（株）製）

溶離液 : テトラヒドロフラン（THF）

流速 : 1.0 mL / 分

オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 mL

【0059】

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を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。標準ポリスチレン樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。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・社製。

10

【0060】

[樹脂の軟化点の測定方法]

樹脂の軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」（（株）島津製作所製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

20

【0061】

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。なお、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量  $S_{max}$  と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量  $S_{min}$  との差の1/2を求める（これを  $X$  とする。 $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ ）。そして、流動曲線においてピストンの降下量が  $X$  となるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

測定試料は、約1.0gの樹脂を、温度25の環境下で、錠剤成型圧縮機（例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製）を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

30

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

【0062】

試験モード：昇温法

開始温度：40

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0 / 分

ピストン断面積：1.000 cm<sup>2</sup>

試験荷重（ピストン荷重）：10.0 kgf（0.9807 MPa）

予熱時間：300秒

40

ダイの穴の直径：1.0 mm

ダイの長さ：1.0 mm

【0063】

[トナーの平均円形度の算出方法]

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス（株）製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス（株）製）の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンパーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な

50

流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、1/60秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はCCDカメラで撮像され、撮像された画像は512×512画素の画像処理像度（一画素あたり0.37μm×0.37μm）で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積Sや周囲長L等が計測される。

#### 【0064】

次に、上記投影面積Sと周囲長Lを用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度Cは、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

10

$$\text{円形度 } C = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

粒子像が円形の時に円形度は1.000になり、粒子像外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度0.200～1.000の範囲を800分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

#### 【0065】

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水20mL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（株）製）をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.2mL加える。さらに測定試料を0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（株）ヴェルヴォクリア製）を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に該コンタミノンNを2mL添加する。

20

#### 【0066】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した該フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス（株）製）を使用する。該手順に従い調製した分散液を該フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3,000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm未満に限定し、トナー粒子の平均円形度を求める。

30

#### 【0067】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。標準ラテックス粒子としては、例えば以下のものが挙げられる。

Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈したもの。

その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

40

なお、本願実施例では、シスメックス（株）による校正作業が行われた、シスメックス（株）が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用する。解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

本発明のトナーは平均円形度が0.970未満であることが好ましく、0.967未満がより好ましい。

#### 【0068】

[トナーの重量平均粒径(D4)の測定方法]

トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100μmのア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「

50

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(株)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(株)製)を用いる。なお、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(株)製)が使用できる。

なお、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。

【0069】

10

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50,000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0µm」(ベックマン・コールター(株)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1,600µA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、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2µmから60µmまでに設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

【0070】

20

(1) Multisizer 3専用のガラス製250.0mL丸底ビーカーに該電解水溶液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平底ビーカーに該電解水溶液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(株)製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3mL加える。

【0071】

30

(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、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス(株)製)を準備する。超音波分散器の水槽内に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2mL添加する。

(4) 該(2)のビーカーを該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。

【0072】

40

(5) 該(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10.0mgを少量ずつ該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。なお、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。

(6) サンプルスタンド内に設置した該(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該(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50,000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の該専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、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)である。

【0073】

50

[トナー中のシリカ含有量(SiO<sub>2</sub>)の測定方法]

各元素の蛍光 X 線の測定は、J I S K 0 1 1 9 - 1 9 6 9 に準ずるが、具体的には以下の通りである。

測定装置としては、波長分散型蛍光 X 線分析装置「A x i o s」(P A N a l y t i c a l 社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「S u p e r Q v e r . 4 . 0 F」(P A N a l y t i c a l 社製)を用いる。なお、X 線管球のアノードとしては R h を用い、測定雰囲気は真空、測定径(コリメーターマスク径)は 2 7 m m、測定時間 1 0 秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ(P C)、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ(S C)で検出する。

#### 【0074】

測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中にトナー約 4 g を入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機を用いて、2 0 M P a で、6 0 秒間加圧し、厚さ約 2 m m、直径約 3 9 m m に成型したペレットを用いる。錠剤成型圧縮機としては、(株)前川試験機製作所製「B R E - 3 2」を使用した。

上記条件で測定を行い、得られた X 線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりの X 線光子の数である計数率(単位: c p s)からその濃度を算出する。

トナー粒子 1 0 0 質量部に対して、シリカ(S i O<sub>2</sub>)微粉末を 0 . 1 0 質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合する。同様にして、シリカ微粉末を 0 . 2 0 質量部、0 . 5 0 質量部となるようにトナー粒子とそれぞれ混合し、これらを検量線用の試料とする。

#### 【0075】

それぞれの試料について、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにして検量線用の試料のペレットを作製し、P E T (ペンタエリスリトール)を分光結晶に用いた際に回折角(2θ) = 1 0 9 . 0 8 ° に観測される S i - K 線の計数率(単位: c p s)を測定する。この際、X 線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、2 4 k V、1 0 0 m A とする。得られた X 線の計数率を縦軸に、各検量線用試料中の S i O<sub>2</sub> 添加量を横軸として、一次関数の検量線を得る。

次に、分析対象のトナーを錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにしてペレットとし、その S i - K 線の計数率を測定する。そして、上記の検量線からトナー中の S i O<sub>2</sub> 含有量を求める。

#### 【0076】

##### [シリカ粒子中のアルミニウム含有量の測定方法]

各元素の蛍光 X 線の測定は、J I S K 0 1 1 9 - 1 9 6 9 に準ずるが、具体的には以下の通りである。

測定装置としては、波長分散型蛍光 X 線分析装置「A x i o s」(P A N a l y t i c a l 社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「S u p e r Q v e r . 4 . 0 F」(P A N a l y t i c a l 社製)を用いる。なお、X 線管球のアノードとしては R h を用い、測定雰囲気は真空、測定径(コリメーターマスク径)は 2 7 m m、測定時間 1 0 秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ(P C)、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ(S C)で検出する。

#### 【0077】

測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中にトナー約 4 g を入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機を用いて、2 0 M P a で、6 0 秒間加圧し、厚さ約 2 m m、直径約 3 9 m m に成型したペレットを用いる。錠剤成型圧縮機としては、(株)前川試験機製作所製「B R E - 3 2」を使用した。

上記条件で測定を行い、得られた X 線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりの X 線光子の数である計数率(単位: c p s)からその濃度を算出する。

ポリエステル樹脂 1 0 0 質量部に対して、アルミナ微粉末を 0 . 1 0 質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合する。同様にして、アルミナ微粉末を 0 . 2 0

10

20

30

40

50

質量部、0.50質量部となるようにポリエステル樹脂とそれぞれ混合し、これらを検量線用の試料とする。

【0078】

それぞれの試料について、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにして検量線用の試料のペレットを作製し、PETを分光結晶に用いた際に回折角( $2\theta$ ) = 144.82°に観測されるAl-K線の計数率(単位: cps)を測定する。この際、X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、24kV、160mAとする。得られたX線の計数率を縦軸に、各検量線用試料中のアルミナ微粉末添加量を横軸として、一次関数の検量線を得る。

次に、分析対象のシリカ粒子を錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにしてペレットとし、そのAl-K線の計数率を測定する。そして、上記の検量線からシリカ粒子中のアルミニウムの含有量を求める。

【0079】

[シリカ粒子のBET比表面積の測定方法]

シリカ粒子のBET比表面積の測定は、JIS Z 8830(2001年)に準じて行った。具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000(株)島津製作所製」を用いた。

測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「TriStar 3000 Version 4.00」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管が接続される。窒素ガスを吸着ガスとして用い、BET多点法により算出した値を本発明におけるBET比表面積とした。

なお、BET比表面積は以下のようにして算出する。

【0080】

まず、シリカ粒子に窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力 $P$ (Pa)とシリカ粒子の窒素吸着量 $V_a$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力 $P$ (Pa)を窒素の飽和蒸気圧 $P_0$ (Pa)で除した値である相対圧 $P_r$ を横軸とし、窒素吸着量 $V_a$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、シリカ粒子の表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量 $V_m$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )を、下記のBET式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C) \quad 30$$

(ここで、 $C$ はBETパラメーターであり、測定サンプルの種類、吸着ガスの種類、吸着温度により変動する変数である。)

【0081】

BET式は、 $X$ 軸を $P_r$ 、 $Y$ 軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる(この直線をBETプロットという)。

$$\text{直線の傾き} = (C - 1) / (V_m \times C)$$

$$\text{直線の切片} = 1 / (V_m \times C)$$

【0082】

$P_r$ の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きと切片の値が算出できる。これらの値を用いて上記の傾きと切片の連立方程式を解くと、 $V_m$ と $C$ が算出できる。

さらに、上記で算出した $V_m$ と窒素分子の分子占有断面積( $0.162 \text{ nm}^2$ )から、下記の式に基づいて、シリカ粒子のBET比表面積 $S$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )を算出する。

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

(ここで、 $N$ はアボガドロ数( $\text{mol}^{-1}$ )である。)

【0083】

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書V4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

十分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径3/8インチ、容積約5m 50

L)の風袋を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に0.3gのシリカ粒子を入れる。

【0084】

シリカ粒子を入れた前記試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置バキュプレップ061((株)島津製作所製)」にセットし、温度23にて真空脱気を約10時間継続する。なお、真空脱気の際には、シリカ粒子が真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約0.4Pa(約3ミリトル)となる。真空脱気終了後、窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋との差からシリカ粒子の正確な質量を算出する。なお、この際に、試料セル内のシリカ粒子が大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

10

【0085】

次に、シリカ粒子が入った前記の試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、前記装置の分析ポートに試料セルをセットする。なお、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

【0086】

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行う。フリースペースは、温度23においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 $P_o$ (Pa)は、装置に内蔵された $P_o$ チューブを使用して、別途に自動で測定される。

20

【0087】

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続しながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入してシリカ粒子に窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 $P$ (Pa)を随時計測することにより前記した吸着等温線が得られるので、この吸着等温線をBETプロットに変換する。なお、データを収集する相対圧 $P_r$ のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30の合計6ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から $V_m$ を算出する。さらに、この $V_m$ の値を用いて、前記したようにシリカ粒子のBET比表面積を算出する。

30

本発明のトナーに用いるシリカ粒子は、比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

【0088】

[形状係数SF-1の測定方法]

透過型電子顕微鏡H-7500((株)日立製作所製)を用い、加速電圧100kVにて観察し、シリカ粒子の断面の拡大写真を撮影する。拡大写真の倍率は1,000倍とし、一視野にシリカ粒子が100~200個存在する画像を任意に5つ選ぶ。任意に選んだ5つの画像に存在する全てのシリカ粒子について以下の方法によって、形状係数SF-1を求める。形状係数を示すSF-1は、上記画像をインターフェースを介してニレコ社製画像解析装置(LuzexIII)に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。形状係数SF-1は、粒子の丸さの度合を示す。

40

$$\text{形状係数 SF-1} = (\text{MAX L N G})^2 / \text{AREA} \times / 4 \times 100$$

(式中、MAX L N Gは粒子の絶対最大長を示し、AREAは粒子の投影面積を示す。)

本発明のトナーに用いるシリカ粒子は形状係数SF-1が135以上180未満であることが好ましく、150以上165未満がより好ましい。形状係数SF-1が135未満であると、キャリアやその他の帯電付与部材との接触によるストレスが大きく、安定した帯電性を維持できずカブリや画像濃度変化が生じる場合がある。一方で、形状係数SF-

50

1 が 180 以上であると、シリカ粒子とトナー粒子表面との接触面積が不十分であり、帯電性が向上し難く、画像の濃度変化が起こりやすくなってしまいう可能性がある。

#### 【0089】

##### [被覆率の測定方法]

本発明における被覆率は、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4800 ( (株) 日立ハイテクノロジー) にて撮影されたトナー表面画像を、画像解析ソフト Image - Pro Plus ver. 5.0 ( (株) 日本ローパー) により解析して算出する。S - 4800 の画像撮影条件は以下の通りである。

##### (1) 試料作製

試料台 (アルミニウム試料台 15 mm x 6 mm) に導電性ペーストを薄く塗り、その上にトナーを吹きつける。さらにエアブローして、余分なトナーを試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを 36 mm に調節する。

#### 【0090】

##### (2) S - 4800 観察条件設定

被覆率 X の算出は、S - 4800 の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は 2 次電子像と比べて無機微粒子のチャージアップが少ないため、被覆率 X を精度良く測定することができる。被覆率 X を測定する際には、予めエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX) による元素分析を行い、トナー表面におけるシリカ粒子以外の粒子を除外した上で測定を行う。

#### 【0091】

S - 4800 の鏡体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30 分間置く。S - 4800 の「PC - SEM」を起動し、フラッシング (電子源である FE チップの清浄化) を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッシング] ボタンを押し、フラッシング実行ダイアログを開く。フラッシング強度が 2 であることを確認し、実行する。フラッシングによるエミッション電流が 20 ~ 40  $\mu$ A であることを確認する。試料ホルダを S - 4800 鏡体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の [原点] を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

#### 【0092】

加速電圧表示部をクリックして HV 設定ダイアログを開き、加速電圧を [0.8 kV]、エミッション電流を [20  $\mu$ A] に設定する。オペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、信号選択を [SE] に設置し、SE 検出器を [上 (U)] および [+BSE] を選択し、[+BSE] の右の選択ボックスで [L.A. 100] を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、電子光学系条件ブロックのプロープ電流を [Normal] に、焦点モードを [UHR] に、WD を [3.0 mm] に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の [ON] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

#### 【0093】

##### (3) 焦点調整

操作パネルのフォーカスつまみ [COARSE] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの [Align] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルの STIGMA / ALIGNMENT つまみ (X, Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパーチャ] を選択し、STIGMA / ALIGNMENT つまみ (X, Y) を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。その後、倍率を 50,000 (50k) 倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、STIGMA / ALIGNMENT つまみを使用して焦点調整を行い、再度オートフォーカスでピントを合わせる。この操作を再度繰り返し、ピントを合わせる。ここで、観察面の傾斜角度が大

10

20

30

40

50

きいと被覆率の測定精度が低くなりやすいので、ピント調整の際に観察面全体のピントが同時に合うものを選ぶことで、表面の傾斜が極力無いものを選択して解析する。

【0094】

(4) 画像保存

A B Cモードで明るさ合わせを行い、サイズ640×480ピクセルで写真撮影して保存する。この画像ファイルを用いて下記の解析を行う。トナー一つに対して写真を1枚撮影し、少なくともトナー30粒子以上について画像を得る。

(5) 画像解析

本発明では下記解析ソフトを用いて、上述した手法で得た画像を2値化処理することで被覆率を算出する。このとき、上記一画面を正方形で12分割してそれぞれ解析する。画像解析ソフトImage-Pro Plus ver. 5.0の解析条件は以下の通りである。

ソフトImage-Pro Plus 5.1 J

ツールバーの「測定」から「カウント/サイズ」、「オプション」の順に選択し、二値化条件を設定する。オブジェクト抽出オプションの中で8連結を選択し、平滑化を0とする。その他、予め選別、穴を埋める、包括線は選択せず、「境界線を除外」は「なし」とする。ツールバーの「測定」から「測定項目」を選択し、面積の選別レンジに2~107と入力する。

【0095】

被覆率の計算は、正方形の領域を囲って行う。この時、領域の面積(C)は24,000~26,000ピクセルになるようにする。「処理」-2値化で自動2値化し、シリカの無い領域の面積の総和(D)を算出する。

正方形の領域の面積C、シリカ粒子の無い領域の面積の総和Dから下記式で被覆率が求められる。

$$\text{被覆率}(\%) = 100 - (D / C \times 100)$$

得られた全データの平均値を本発明における被覆率とする。

本発明のトナーは、該トナー表面の該シリカ粒子による被覆率が、30%以上90%以下であることが好ましく、50%以上80%以下がより好ましい。

【0096】

[固着率の測定方法]

本発明における固着率は、通常状態のトナー中のシリカ粒子量と、トナー表面に固着されていないシリカ粒子を除去した後、残存したシリカ粒子量により算出する。

固着されていないシリカ粒子の除去は下記のように行う。

【0097】

イオン交換水100mLにスクロース160gを加え、湯せんしながら溶解させ、ショ糖溶液を調製する。上記ショ糖溶液23mLとノニオン系界面活性剤、好ましくはコンタミノンN(和光純薬工業(株)製:商品名)を6.0mL加えて調製した溶液を、密閉できる50mLのポリエチレン製サンプルビンに入れ、測定試料1.0gを加えて、密閉する。密閉した容器を軽く振って攪拌したのち1時間静置する。1時間静置したサンプルを、KM shaker振とう機(イワキ産業:商品名)により350spmで20分間振とうする。この時、振とうする角度は、振とう器の真上(垂直)を0度とすると、前方に15度、後方に20度、振とうする支柱が動くようにする。サンプルビンは支柱の先に取り付けた固定用ホルダー(サンプルビンの蓋が支柱中心の延長上に固定されたもの)に固定する。振とうしたサンプルを、速やかに遠心分離用の容器に移す。遠心分離用の容器に移し替えたサンプルを、高速冷却遠心機H-9R(コクサン製:商品名)にて、設定温度は20、加速減速は最短時間、回転数は3,500rpmで回転時間を30分間、の条件で遠心分離する。最上部に分離したトナーを回収し、減圧濾過器でろ過した後、乾燥器で1時間以上乾燥する。

固着率は、下記式によって算出する。

【0098】

$$\text{固着率 (A)} = \{ 1 - (P1 - P2) / P1 \} \times 100$$

[ 式中、P1 は初期のトナーの SiO<sub>2</sub> 量「質量%」、P2 は上記手法により、トナー表面に固着されていないシリカ粒子を除去した後のトナーの SiO<sub>2</sub> 量「質量%」である。トナーの SiO<sub>2</sub> 量は、XRF (蛍光X線) 測定で求められるトナーの SiO<sub>2</sub> 強度から検量線を引き、算出する。]

本発明のトナーは、該シリカ粒子のトナー表面への固着率が、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下がより好ましい。

【0099】

[トナー製造例]

[結着樹脂1製造例]

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 76.9質量部(0.167モル)

テレフタル酸 24.1質量部(0.145モル)

アジピン酸 8.0質量部(0.054モル)

チタンテトラブトキシド 0.5質量部

上記の材料をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、4時間反応させた(第1反応工程)。その後、無水トリメリット酸1.2質量部(0.006モル)を添加し、温度180で1時間反応させ(第2反応工程)、結着樹脂1を得た。

この結着樹脂1の酸価は5mg KOH/gであり、水酸基価は65mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)8,000、数平均分子量(Mn)3,500、ピーク分子量(Mp)5,700、軟化点は90であった。

【0100】

[結着樹脂2製造例]

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 71.3質量部(0.155モル)

テレフタル酸 24.1質量部(0.145モル)

チタンテトラブトキシド 0.6質量部

上記材料をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200の温度で攪拌しつつ、2時間反応させた(第1反応工程)。その後、無水トリメリット酸5.8質量部(0.030モル%)を添加し、温度180で10時間反応させ(第2反応工程)、結着樹脂2を得た。

この結着樹脂2の酸価は15mg KOH/gであり、水酸基価は7mg KOH/gであった。また、GPCによる分子量は、重量平均分子量(Mw)200,000、数平均分子量(Mn)5,000、ピーク分子量(Mp)10,000、軟化点は130であった。

【0101】

[シリカ粒子1製造例]

脱イオン水5,450gにケイ酸ソーダ(SiO<sub>2</sub>:29.0質量%、Na<sub>2</sub>O:9.7質量%、H<sub>2</sub>O:61.3質量%)1,000gを加えて均一に混合し、SiO<sub>2</sub>を4.5質量%含む希釈ケイ酸ソーダを作製した。この希釈ケイ酸ソーダを予め塩酸によって再生したH型強酸性陽イオン交換樹脂のカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度3.8質量%でpH2.9の活性ケイ酸7,250gを得た。活性ケイ酸の一部の330gに攪拌下10質量%のNaOHを添加してpHを8.0とし、95に加熱して1時間この温度を保った後、残りの活性ケイ酸6,920gを8時間かけて添加した。添加中は95を保ち、pHも10を保つように10質量%のNaOHを30分おきに添加した。活性ケイ酸の添加終了後95に1時間保った。このようにしてコロイダルシリカの一次粒子を形成させた。コロイド液は青白味を帯びた透明であった。次いで、1N-HClを滴下し

10

20

30

40

50

てpHを8.5とし、凝集剤として1質量%の濃度のポリ塩化アルミニウム水溶液(ポリ塩化アルミニウムの10倍希釈液)を250g添加した。添加によりコロイド液は白色が濃くなり半透明となった。

【0102】

次に、このコロイド液に攪拌下10質量%のNaOHを添加してpHを10に戻し、再び活性ケイ酸2,000gを2時間かけて添加した。添加中は95℃を保ち、pHも10を保つように10質量%のNaOHを30分おきに添加した。添加終了後も95℃に加熱して1時間この温度を保った後、50℃まで放冷した。次に、中空系型限外濾過膜を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%まで濃縮した。このようにして凝集シリカ粒子の一体化処理を行って、シリカ粒子1を得た。得られたシリカ粒子1の物性を表1に示す。

10

【0103】

[シリカ粒子2製造例]

凝集剤として硝酸アルミニウムを用いた以外はシリカ粒子1製造例と同様にして、シリカ粒子2を得た。得られたシリカ粒子2の物性を表1に示す。

【0104】

[シリカ粒子3製造例]

凝集剤として塩化アルミニウムを用いた以外はシリカ粒子1製造例と同様にして、シリカ粒子3を得た。得られたシリカ粒子3の物性を表1に示す。

【0105】

[シリカ粒子4製造例]

凝集剤として水酸化アルミニウムを用いた以外はシリカ粒子1製造例と同様にして、シリカ粒子4を得た。得られたシリカ粒子4の物性を表1に示す。

20

【0106】

[シリカ粒子5～15製造例]

塩化アルミニウムの添加量を変更した以外はシリカ粒子3製造例と同様にして、シリカ粒子5～15を得た。得られたシリカ粒子5～15の物性を表1に示す。

【0107】

[シリカ粒子16製造例]

脱イオン水5,450gにケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ :29.0質量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :9.7質量%、 $\text{H}_2\text{O}$ :61.3質量%)1,000gを加えて均一に混合し、 $\text{SiO}_2$ を4.5質量%含む希釈ケイ酸ソーダを作製した。この希釈ケイ酸ソーダを予め塩酸によって再生したH型強酸性陽イオン交換樹脂のカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度3.8質量%でpH2.9の活性ケイ酸7,250gを得た。活性ケイ酸の一部の330gに攪拌下10質量%のNaOHを添加してpHを8.0とし、95℃に加熱して1時間この温度を保った後、残りの活性ケイ酸6,920gを8時間かけて添加した。添加中は95℃を保ち、pHも10を保つように10質量%のNaOHを30分おきに添加した。活性ケイ酸の添加終了後95℃に1時間保った。このようにしてコロイダルシリカの一次粒子を形成させた。コロイド液は青白味を帯びた透明であった。次いで、1N-HClを滴下してpHを8.5とし、10質量%の濃度の酸化アルミニウムを250g添加した。コロイド液の様子は変化せず、青白味を帯びた透明であった。

30

40

【0108】

次に、このコロイド液に攪拌下10質量%のNaOHを添加してpHを10に戻し、再び活性ケイ酸2,000gを2時間かけて添加した。添加中は95℃を保ち、pHも10を保つように10質量%のNaOHを30分おきに添加した。添加終了後も95℃に加熱して1時間この温度を保った後、50℃まで放冷した。次に、中空系型限外濾過膜を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、シリカ濃度30%まで濃縮しシリカ粒子16を得た。得られたシリカ粒子16の物性を表1に示す。

【0109】

[シリカ粒子17～18製造例]

50

酸化アルミニウムの添加量を変更した以外はシリカ粒子 16 製造例と同様にして、シリカ粒子 17 ~ 18 を得た。得られたシリカ粒子 17 ~ 18 の物性を表 1 に示す。

【0110】

[シリカ粒子 19 製造例]

アルコキシシランを、水が存在する有機溶媒中において触媒により加水分解、縮合反応させて得られるシリカゾル懸濁液 100 質量部にシラン系処理剤としてメチルエトキシシランを 10 質量部添加し、二次凝集粒子を生成した。溶媒除去、乾燥して得られた二次凝集粒子 99.6 質量%に、ヘキサメチルジシラザン 0.4 質量%で表面処理し、シリカ粒子 19 を得た。得られたシリカ粒子 19 の物性を表 1 に示す。

【0111】

[シリカ粒子 20 製造例]

シリカ粒子 20 の製造には、燃焼炉は、内炎と外炎が形成できる二重管構造の炭化水素 - 酸素混合型バーナーを用いた。バーナー中心部にスラリー噴射用の二流体ノズルが接地され、原料のケイ素化合物が導入される。二流体ノズルの周囲から炭化水素 - 酸素の可燃性ガスが噴射され、還元雰囲気である内炎及び外炎を形成する。可燃性ガスと酸素の量及び流量の制御により、雰囲気と温度、火炎の長さ等が調整される。火炎中においてケイ素化合物からシリカ微粒子が形成され、さらに所望の粒径になるまで融着させる。その後、冷却後、バグフィルター等により捕集することによって得られる。原料のケイ素化合物として、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを用いて、粒子を製造し、得られた粒子 99.6 質量%に、ヘキサメチルジシラザン 0.4 質量%で表面処理し、シリカ粒子 20 を得た。得られたシリカ粒子 20 の物性を表 1 に示す。

【0112】

[シリカ粒子 21 ~ 22 製造例]

水酸化アルミニウムの添加量を表 1 に示すように変更した以外はシリカ粒子 4 製造例と同様にしてシリカ粒子 21 ~ 22 を得た。得られたシリカ粒子 21 ~ 22 の物性を表 1 に示す。

【0113】

[シリカ粒子 23 製造例]

攪拌機、滴下ろうと及び温度計を備えた 3 L のガラス製反応器に、メタノール 687.9 g、純水 42.0 g 及び 28 質量%アンモニア水 47.1 g を入れて混合した。得られた溶液を温度 35 となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン 1,100.0 g (7.23 mol) および 5.4 質量%アンモニア水 395.2 g を同時に添加し始めた。テトラメトキシシランは 5 時間かけて、アンモニア水は 4 時間かけて、それぞれを滴下した。滴下が終了した後も、さらに 0.2 時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性球状シリカ微粒子のメタノール - 水分散液を得た。次いで、ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管とを取り付け、前記分散液を 65 に加熱してメタノールを留去した。その後、留去したメタノールと同量の純水を添加した。この分散液を温度 80、減圧下で十分乾燥させた。得られたシリカ粒子を、恒温槽にて 400 で 10 分間加熱した。上記工程を 20 回実施し、得られたシリカ粒子を、パルペライザー (ホソカワミクロン (株) 製) にて解砕処理を行った。

【0114】

その後、シリカ粒子 500 g を内容積 1,000 mL のポリテトラフルオロエチレン内筒式ステンレスオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、オートクレーブ付属の攪拌羽を 400 rpm で回転させながら、0.5 g の HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 及び 0.1 g の水を、二流体ノズルにて霧状にしてシリカ粉末に均一に吹き付けた。30 分間攪拌した後、オートクレーブを密閉し、温度 200 で 2 時間加熱した。続いて、加熱したまま系中を減圧して脱アンモニアを行い、シリカ粒子 23 を得た。シリカ粒子 23 の物性を表 1 に示す。

【0115】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	アルミニウム添加剤	添加量 (ppm)	形状係数 SF-1	比表面積 ( $m^2/g$ )
シリカ粒子1	ポリ塩化アルミニウム	5.00	160	25
シリカ粒子2	硫酸アルミニウム	5.00	160	25
シリカ粒子3	塩化アルミニウム	5.00	160	25
シリカ粒子4	水酸化アルミニウム	5.00	160	25
シリカ粒子5	塩化アルミニウム	6.00	160	25
シリカ粒子6	塩化アルミニウム	6.30	165	13
シリカ粒子7	塩化アルミニウム	3.80	157	42
シリカ粒子8	塩化アルミニウム	7.00	173	6
シリカ粒子9	塩化アルミニウム	3.30	159	50
シリカ粒子10	塩化アルミニウム	10.00	140	3
シリカ粒子11	塩化アルミニウム	8.40	170	60
シリカ粒子12	塩化アルミニウム	5.50	135	60
シリカ粒子13	塩化アルミニウム	7.60	178	60
シリカ粒子14	塩化アルミニウム	3.00	120	60
シリカ粒子15	塩化アルミニウム	0.70	200	60
シリカ粒子16	酸化アルミニウム	100.00	120	60
シリカ粒子17	酸化アルミニウム	0.20	120	60
シリカ粒子18	酸化アルミニウム	190.00	120	60
シリカ粒子19	-	-	135	50
シリカ粒子20	-	-	137	50
シリカ粒子21	水酸化アルミニウム	250.00	178	18
シリカ粒子22	水酸化アルミニウム	0.10	135	50
シリカ粒子23	-	-	120	25

10

20

30

## 【0116】

## [トナー 1 製造例]

- ・結着樹脂 1 50.0 質量部
- ・結着樹脂 2 50.0 質量部
- ・フィッシャートロブシュワックス (最大吸熱ピークのピーク温度 76 ) 6.0 質量部
- ・C . I . ピグメントブルー 15 : 3 5.0 質量部
- ・3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5 質量部

40

## 【0117】

上記処方で示した原材料をヘンシェルミキサー (FM - 75 型、日本コークス工業 (株) 製) を用いて、回転数  $20 s^{-1}$ 、回転時間 5 分で混合した後、温度 125 に設定した二軸混練機 (PCM - 30 型、(株) 池貝製) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機 (T - 250、フロイント・ターボ (株) 製) にて微粉碎した。さらに回転型分級機 (200 TSP、ホソカワミクロン (株) 製) を用い、分級を行い、トナー粒子を得た。回転型分級機 (200 TSP、ホソカワミクロン (株) 製) の運転条件は、分級ローター回転数を  $50.0 s^{-1}$  で分級を行った。得られたトナー粒子は、重量平均粒径 (D4) が 5

50

・ 9  $\mu\text{m}$ であった。

【0118】

得られたトナー粒子100質量部に、シリカ粒子1を5.0質量部添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で、回転数 $30\text{ s}^{-1}$ 、回転時間10分で混合し、図1で示す表面処理装置によって熱処理を行った。運転条件はフィード量 $=5\text{ kg/時間}$ とし、また、熱風温度 $C=150$ 、熱風流量 $=6\text{ m}^3/\text{分}$ 、冷風温度 $E=5$ 、冷風流量 $=4\text{ m}^3/\text{分}$ 、冷風絶対水分量 $=3\text{ g/m}^3$ 、ブロー風量 $=20\text{ m}^3/\text{分}$ 、インジェクションエア流量 $=1\text{ m}^3/\text{分}$ とした。

【0119】

得られた処理トナー粒子100質量部に、下記材料を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で回転数 $30\text{ s}^{-1}$ 、回転時間10分混合して、トナー1を得た。

・ヘキサメチルジシラザン20質量%で表面処理した比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子

0.8質量部

・イソブチルトリメトキシシラン16質量%で表面処理した比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン微粒子

0.2質量部

得られたトナー1は、平均円形度が0.960、重量平均粒径（D4）が $6.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたトナー1の物性を表2に示す。

【0120】

[トナー2製造例]

・結着樹脂1 50.0質量部

・結着樹脂2 50.0質量部

・フィッシャートロブシュワックス（最大吸熱ピークのピーク温度 $76$ ）6.0質量部

・C.I.ピグメントブルー15:3 5.0質量部

・3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5質量部

【0121】

上記処方で示した原材料をヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）を用いて、回転数 $20\text{ s}^{-1}$ 、回転時間5分で混合した後、温度 $125$ に設定した二軸混練機（PCM-30型、（株）池貝製）にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて $1\text{ mm}$ 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機（T-250、フロイント・ターボ（株）製）にて微粉碎した。さらに回転型分級機（200TSP、ホソカワミクロン（株）製）を用い、分級を行い、トナー粒子を得た。回転型分級機（200TSP、ホソカワミクロン（株）製）の運転条件は、分級ローター回転数を $50.0\text{ s}^{-1}$ で分級を行った。得られたトナー粒子は、重量平均粒径（D4）が $5.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0122】

得られたトナー粒子100質量部に、下記材料を添加し、ヘンシェルミキサー（FM-75型、日本コークス工業（株）製）で、回転数 $60\text{ s}^{-1}$ 、回転時間20分で混合して、トナー2を得た。

・シリカ粒子1 5.0質量部

・ヘキサメチルジシラザン20質量%で表面処理した比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子

0.8質量部

・イソブチルトリメトキシシラン16質量%で表面処理した比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン微粒子

0.2質量部

得られたトナー2は、平均円形度が0.955、重量平均粒径（D4）が $6.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたトナー2の物性を表2に示す。

【0123】

[トナー3～5製造例]

10

20

30

40

50

表面処理装置の熱風温度を表2に示すように変更した以外はトナー1製造例と同様に  
してトナー3～5を得た。得られたトナー3～5の物性を表2に示す。

【0124】

[トナー6製造例]

- ・結着樹脂1 50.0質量部
- ・結着樹脂2 50.0質量部
- ・フィッシャートロブシュワックス(最大吸熱ピークのピーク温度76) 6.0質量部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 5.0質量部
- ・3,5-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5質量部

【0125】

上記処方で示した原材料をヘンシェルミキサー(FM-75型、日本コークス工業(株)  
)を用いて、回転数 $20\text{ s}^{-1}$ 、回転時間5分で混合した後、温度125に設定した  
二軸混練機(PCM-30型、(株)池貝製)にて混練した。得られた混練物を冷却し、  
ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎  
機(T-250、フロイント・ターボ(株)製)にて微粉碎した。さらに回転型分級機(  
200TSP、ホソカワミクロン(株)製)を用い、分級を行い、トナー粒子を得た。回  
転型分級機(200TSP、ホソカワミクロン(株)製)の運転条件は、分級ローター回  
転数を $50.0\text{ s}^{-1}$ で分級を行った。得られたトナー粒子は、重量平均粒径(D4)が  
5.9 $\mu\text{m}$ であった。

【0126】

得られたトナー粒子に、図1で示す表面処理装置によって熱処理を行った。運転条件は  
フィード量=5kg/時間とし、また、熱風温度C=170、熱風流量=6 $\text{ m}^3$ /分、  
冷風温度E=5、冷風流量=4 $\text{ m}^3$ /分、冷風絶対水分量=3 $\text{ g/m}^3$ 、ブロー風量=  
20 $\text{ m}^3$ /分、インジェクションエア流量=1 $\text{ m}^3$ /分とした。

得られた処理トナー粒子100質量部に、下記材料を添加し、ヘンシェルミキサー(F  
M-75型、日本コークス工業(株)製)で回転数 $60\text{ s}^{-1}$ 、回転時間15分混合して、  
トナー6を得た。

- ・シリカ粒子2 5.0質量部
- ・ヘキサメチルジシラザン20質量%で表面処理した比表面積が90 $\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シ  
リカ微粒子 0.8質量部
- ・イソブチルトリメトキシシラン16質量%で表面処理した比表面積が30 $\text{ m}^2/\text{g}$ の酸  
化チタン微粒子 0.2質量部

得られたトナー6は、平均円形度が0.972、重量平均粒径(D4)が6.4 $\mu\text{m}$ で  
あった。得られたトナー6の物性を表2に示す。

【0127】

[トナー7製造例]

シリカ粒子2の添加量を3.0質量部、及びヘンシェルミキサーの条件を回転数 $30\text{ s}^{-1}$ 、  
回転時間10分に変更した以外はトナー6製造例と同様にしてトナー7を得た。得ら  
れたトナー7の物性を表2に示す。

【0128】

[トナー8～25製造例]

シリカ粒子の種類及び添加量を表2に示すように変更した以外はトナー7製造例と同様  
にしてトナー8～25を得た。得られたトナー8～25の物性を表2に示す。

【0129】

[トナー26～30製造例]

シリカ粒子の種類と添加量、及び表面処理装置の熱風温度を表2に示すように変更した  
以外はトナー1製造例と同様にしてトナー26～30を得た。得られたトナー26～30  
の物性を表2に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 0 】

【 表 2 】

表2

	シリカ種類	シリカ添加量 (質量部)	熱処理工程前 外添工程の有無	熱処理工程 の有無	処理温度 (°C)	平均円形度	被覆率 (%)	固着率 (質量%)
トナー1	シリカ粒子1	5.0	有り	有り	150	0.960	65	98
トナー2	シリカ粒子1	5.0	無し	無し	-	0.955	65	80
トナー3	シリカ粒子1	5.0	有り	有り	160	0.968	65	98
トナー4	シリカ粒子1	5.0	有り	有り	170	0.972	65	98
トナー5	シリカ粒子1	5.0	有り	有り	168	0.971	65	65
トナー6	シリカ粒子2	5.0	無し	有り	163	0.970	65	52
トナー7	シリカ粒子2	3.0	無し	有り	170	0.972	40	15
トナー8	シリカ粒子2	8.0	無し	有り	170	0.972	85	10
トナー9	シリカ粒子3	2.5	無し	有り	170	0.972	32	20
トナー10	シリカ粒子3	8.5	無し	有り	170	0.972	90	20
トナー11	シリカ粒子4	8.5	無し	有り	170	0.972	90	20
トナー12	シリカ粒子5	1.0	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー13	シリカ粒子6	2.0	無し	有り	170	0.972	25	18
トナー14	シリカ粒子7	0.5	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー15	シリカ粒子8	3.0	無し	有り	170	0.972	25	16
トナー16	シリカ粒子9	0.8	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー17	シリカ粒子10	4.5	無し	有り	170	0.972	25	12
トナー18	シリカ粒子11	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー19	シリカ粒子12	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー20	シリカ粒子13	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー21	シリカ粒子14	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー22	シリカ粒子15	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー23	シリカ粒子16	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー24	シリカ粒子17	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー25	シリカ粒子18	0.7	無し	有り	170	0.972	25	20
トナー26	シリカ粒子19	0.8	有り	有り	165	0.968	32	68
トナー27	シリカ粒子20	0.8	有り	有り	165	0.968	32	70
トナー28	シリカ粒子21	2.0	有り	有り	169	0.968	32	69
トナー29	シリカ粒子22	0.8	有り	有り	165	0.968	32	78
トナー30	シリカ粒子23	4.5	有り	有り	160	0.968	32	60

【 0 1 3 1 】

[ 磁性キャリア1の製造例 ]

体積基準の50%粒径(D50)が31 $\mu$ mのマグネタイト粒子100質量部に、下記材料の混合液を、添加し、さらに溶液減圧ニーダーで攪拌混合しながら温度75で、5時間減圧乾燥を行い、溶剤を除去した。

- ・シリコン樹脂(信越化学社製:KR271) 1質量部
- ・アミノプロピルトリエトキシシラン 0.5質量部
- ・トルエン 98.5質量部

その後、温度145で2時間焼き付け処理して、篩振とう機(300MM-2型、筒井理化学機械:75 $\mu$ m開口)で篩い、磁性キャリア1を得た。

【 0 1 3 2 】

[ 実施例1~25、比較例1~4 ]

トナー1と磁性キャリア1で、トナー濃度が9質量%になるようにV型混合機(V-10型:(株)徳寿製作所)で回転数0.5s<sup>-1</sup>、回転時間5分で混合し、二成分系現像剤

1を得た。また、組み合わせるトナーと磁性キャリアを表3のように変更して、二成分系現像剤2～30を得た。そして実施例1～25、及び比較例1～5の二成分系現像剤として以下に示す評価を行った。実施例1～25、及び比較例1～5の評価結果を表4に示す。

【0133】

【表3】

表3

	トナーNo.	キャリアNo.	二成分系現像剤No.
実施例1	トナー1	キャリア1	二成分系現像剤1
実施例2	トナー2	キャリア1	二成分系現像剤2
実施例3	トナー3	キャリア1	二成分系現像剤3
実施例4	トナー4	キャリア1	二成分系現像剤4
実施例5	トナー5	キャリア1	二成分系現像剤5
実施例6	トナー6	キャリア1	二成分系現像剤6
実施例7	トナー7	キャリア1	二成分系現像剤7
実施例8	トナー8	キャリア1	二成分系現像剤8
実施例9	トナー9	キャリア1	二成分系現像剤9
実施例10	トナー10	キャリア1	二成分系現像剤10
実施例11	トナー11	キャリア1	二成分系現像剤11
実施例12	トナー12	キャリア1	二成分系現像剤12
実施例13	トナー13	キャリア1	二成分系現像剤13
実施例14	トナー14	キャリア1	二成分系現像剤14
実施例15	トナー15	キャリア1	二成分系現像剤15
実施例16	トナー16	キャリア1	二成分系現像剤16
実施例17	トナー17	キャリア1	二成分系現像剤17
実施例18	トナー18	キャリア1	二成分系現像剤18
実施例19	トナー19	キャリア1	二成分系現像剤19
実施例20	トナー20	キャリア1	二成分系現像剤20
実施例21	トナー21	キャリア1	二成分系現像剤21
実施例22	トナー22	キャリア1	二成分系現像剤22
実施例23	トナー23	キャリア1	二成分系現像剤23
実施例24	トナー24	キャリア1	二成分系現像剤24
実施例25	トナー25	キャリア1	二成分系現像剤25
比較例1	トナー26	キャリア1	二成分系現像剤26
比較例2	トナー27	キャリア1	二成分系現像剤27
比較例3	トナー28	キャリア1	二成分系現像剤28
比較例4	トナー29	キャリア1	二成分系現像剤29
比較例5	トナー30	キャリア1	二成分系現像剤30

10

20

30

40

【0134】

< 耐久後の画像濃度変化の評価方法 >

画像形成装置として、キヤノン(株)製フルカラー複写機 imagePRESS C8000の改造機を用い、シアンステーションの現像器に二成分系現像剤1を投入し、評価を行った。

50

評価環境は、常温常湿環境下（温度23、相対湿度50%）、高温高湿環境下（温度30、相対湿度80%）とし、評価紙は、コピー用紙CS-814（A4、坪量81.4g/m<sup>2</sup>）キヤノンマーケティングジャパン（株）より販売）を用いた。

【0135】

各環境における、耐久前後での画像濃度の変化を評価した。各環境において、FFH画像のトナーの載り量を0.40mg/cm<sup>2</sup>となるように現像電圧を初期調整した。X-Riteカラー反射濃度計（500シリーズ：X-Rite社製）を使用し、5cm×5cmの大きさのFFH画像を50,000枚出力し、1枚目との50,000枚目の画像濃度を測定した。初期（1枚目）と耐久後（50,000枚目）の画像濃度の差を以下の基準で評価とした。

10

【0136】

（評価基準）

- A：0.05未満（非常に良好）  
 B：0.05以上0.10未満（良好）  
 C：0.10以上0.20未満（普通）  
 D：0.20以上（悪い）

【0137】

<非画像部（白地部）へのカブリの評価方法>

画像形成装置として、キヤノン（株）製フルカラー複写機imagePRESS C8000の改造機を用い、シアンステーションの現像器に二成分系現像剤1を投入し、評価を行った。

20

評価環境は、常温常湿環境下（温度23、相対湿度50%）、高温高湿環境下（温度30、相対湿度80%）とし、評価紙は、コピー用紙CS-814（A4、坪量81.4g/m<sup>2</sup>）キヤノンマーケティングジャパン（株）より販売）を用いた。

各環境における、耐久前後での白地部のカブリを測定した。

【0138】

画出し前の評価紙の平均反射率Dr（%）をリフレクトメータ（（有）東京電色製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」）によって測定した。

耐久後（50,000枚目）の、00H画像部（白地部）の反射率Ds（%）を測定した。得られたDr及びDsより、下記式を用いてカブリ（%）を算出した。得られたカブリを下記の評価基準に従って評価した。

30

$$\text{カブリ}(\%) = D_r(\%) - D_s(\%)$$

【0139】

（評価基準）

- A：0.5%未満（非常に良好）  
 B：0.5%以上、1.0%未満（良好）  
 C：1.0%以上、2.0%未満（普通）  
 D：2.0%以上（悪い）

【0140】

【表4】  
表4

	濃度変化				非画像部へのカブリ			
	常温常湿環境(NN)		高温高湿環境(HH)		常温常湿環境(NN)		高温高湿環境(HH)	
	濃度差	ランク	濃度差	ランク	カブリ値	ランク	カブリ値	ランク
実施例1	0.00	A	0.01	A	0.1	A	0.1	A
実施例2	0.01	A	0.02	A	0.1	A	0.3	A
実施例3	0.01	A	0.02	A	0.3	A	0.5	B
実施例4	0.02	A	0.03	A	0.2	A	0.5	B
実施例5	0.01	A	0.05	B	0.5	B	0.6	B
実施例6	0.03	A	0.07	B	0.6	B	0.5	B
実施例7	0.03	A	0.09	B	0.6	B	0.7	B
実施例8	0.03	A	0.09	B	0.7	B	0.8	B
実施例9	0.04	A	0.09	B	0.9	B	1.0	C
実施例10	0.04	A	0.09	B	0.7	B	1.1	C
実施例11	0.04	A	0.09	B	0.8	B	1.3	C
実施例12	0.05	B	0.09	B	0.7	B	1.2	C
実施例13	0.05	B	0.09	B	0.8	B	1.2	C
実施例14	0.05	B	0.09	B	0.9	B	1.3	C
実施例15	0.05	B	0.10	C	0.9	B	1.3	C
実施例16	0.06	B	0.09	B	0.9	B	1.4	C
実施例17	0.05	B	0.10	C	0.9	B	1.5	C
実施例18	0.07	B	0.10	C	0.7	B	1.4	C
実施例19	0.06	B	0.10	C	0.8	B	1.4	C
実施例20	0.07	B	0.12	C	0.7	B	1.5	C
実施例21	0.08	B	0.14	C	0.9	B	1.5	C
実施例22	0.09	B	0.15	C	0.9	B	1.5	C
実施例23	0.09	B	0.15	C	0.8	B	1.6	C
実施例24	0.09	B	0.16	C	0.9	B	1.6	C
実施例25	0.09	B	0.16	C	0.9	B	1.5	C
比較例1	0.14	C	0.18	C	1.3	C	1.8	C
比較例2	0.11	C	0.17	C	1.2	C	1.7	C
比較例3	0.17	C	0.18	C	1.5	C	1.8	C
比較例4	0.14	C	0.19	C	1.5	C	1.8	C
比較例5	0.14	C	0.16	C	1.4	C	1.8	C

## 【符号の説明】

## 【0141】

101 原料定量供給手段、102 圧縮気体調整手段、103 導入管、104 突起状部材、105 供給管、106 処理室、107 熱風供給手段、108 冷風供給手段、109 規制手段、110 回収手段、111 熱風供給手段出口111、112 分配部材、113 旋回部材、114 粉体粒子供給口

10

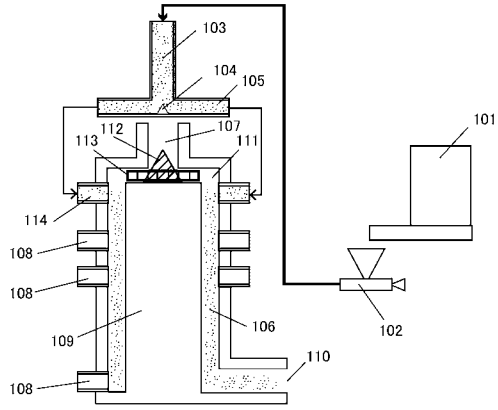
20

30

40

50

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐野 仁思  
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 小松 望  
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 藤崎 翼  
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 小堀 尚邦  
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 藤川 博之  
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

Fターム(参考) 2H500 AA09 BA15 BA27 CB06 CB12 EA46D EA55D EA57A EA57D EA62D