

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4594010号
(P4594010)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl. F I
G 0 3 G 9/08 (2006.01)
 G 0 3 G 9/08 3 7 4
 G 0 3 G 9/08 3 7 5

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2004-264219 (P2004-264219)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成16年9月10日 (2004. 9. 10)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2005-338750 (P2005-338750A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成17年12月8日 (2005. 12. 8)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成19年9月3日 (2007. 9. 3)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2003-321836 (P2003-321836)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成15年9月12日 (2003. 9. 12)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	川上 宏明
(31) 優先権主張番号	特願2004-135284 (P2004-135284)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
(32) 優先日	平成16年4月30日 (2004. 4. 30)		ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	荒平 文弘
前置審査			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも着色剤と結着樹脂とを有するトナー粒子と、無機微粉体と、B E T 比表面積が 1 0 0 乃至 3 5 0 m² / g の微粒子とを少なくとも有するトナーであって、

該無機微粉体は、チタン酸ストロンチウム微粉体であり、

該無機微粉体は、一次粒子の平均粒径が 3 0 ~ 3 0 0 n m であり、6 0 0 n m 以上の粒径を有する粒子及び凝集体の含有率が 1 個数% 以下であり、

該無機微粉体は、立方体及び / 又は直方体の粒子形状を有し且つペロブスカイト型結晶を有する粒子を 5 0 個数% 以上含有し、

該無機微粉体は、炭素数 8 乃至 3 5 の脂肪酸又は脂肪酸の金属塩で表面処理されており

10

該無機微粉体は、トナー粒子に対する遊離率が 2 0 体積% 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該無機微粉体は、焼結工程を経由していないことを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該無機微粉体は、トナー粒子 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 乃至 2 . 0 0 質量部添加されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

20

該無機微粉体は、BET比表面積が10乃至45 m² / gであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】

該無機微粉体は、水との接触角が110°乃至180°であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】

該微粒子が疎水性シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子写真法や静電記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関する。更に詳しくは、静電荷潜像担持体上に形成された静電荷潜像をトナーにより現像してトナー画像を静電荷潜像担持体上に形成し、静電荷潜像担持体上のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材上にトナー画像を転写し、転写材上のトナー画像を定着して定着画像を形成する複写機、プリンター又はファックスに用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法は、光導電性物質よりなる静電荷潜像担持体を種々の手段で帯電し、更に露光することにより静電荷潜像担持体表面に静電荷潜像を形成し、次いで静電荷潜像をトナーで現像してトナー画像を形成し、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧により転写材上にトナー画像を定着して複写物又はプリントを得るものである。

20

【0003】

しかしながら、このような画像形成プロセスを特に高湿度環境下において多数回繰り返すと、静電荷潜像担持体を帯電する帯電工程で生じるオゾンが、空気中の窒素と反応して窒素酸化物(NO_x)となり、更にこれらの窒素酸化物が空気中の水分と反応して硝酸になって静電荷潜像担持体の表面に付着して、静電荷潜像担持体の表面の抵抗を低下させる。このために画像形成時に、静電荷潜像担持体において画像流れを生じるようになる。該画像流れに対して、トナーに研磨作用を有する粒子を添加し、静電荷潜像担持体の表面に付着した帯電生成物を剥ぎ取ることによって改善する方法が知られている。しかしながら、従来用いられていた研磨剤は粒径が大きいことと、及び粒度分布がブロードなため、静電荷潜像担持体の表面を均一に研磨することが困難であった。

30

【0004】

この点を改良したものとして、特許文献1及び特許文献2に、トナー粒子にチタン酸ストロンチウム粉体を添加する方法が提案されている。これらの方法に使用されるチタン酸ストロンチウム粉体は、粒径が細かく粗粒が少ないため優れた研磨効果がある。しかしながら、これらの方法に使用されるチタン酸ストロンチウム粉体は、静電荷潜像担持体上にトナーによるフィルミングや融着を防止するのには効果的であるが、前記の如き帯電生成物の除去には不十分であった。

40

【0005】

特許文献3に、研磨物質及び脂肪酸金属塩を含有するトナー粒子を使用する方法が提案されており、特許文献4に、トナー粒子に脂肪酸金属塩とチタン酸化合物を外添する方法が提案され、特許文献5に、脂肪酸金属塩等の潤滑剤で表面処理した金属酸化物を外添する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は、いずれも帯電生成物の除去には不十分であった。

【特許文献1】特開平10-10770号公報

【特許文献2】特許第3047900号公報

【特許文献3】特開2000-162812号公報

50

【特許文献4】特開平8-272132号公報

【特許文献5】特開2001-296688号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、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。

【0007】

即ち、本発明の目的は、高湿環境下における画像形成時の画像流れの発生を抑制又は防止する特性に優れている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】

【0008】

本発明の目的は、少なくとも着色剤と結着樹脂とを有するトナー粒子と、無機微粉体と、BET比表面積が100乃至350 m^2/g の微粒子とを少なくとも有するトナーであって、該無機微粉体は、チタン酸ストロンチウム微粉体であり、該無機微粉体は、一次粒子の平均粒径が30～300nmであり、600nm以上の粒径を有する粒子及び凝集体の含有率が1個数%以下であり、該無機微粉体は、立方体及び/又は直方体の粒子形状を有し且つペロブスカイト型結晶を有する粒子を50個数%以上含有し、該無機微粉体は、炭素数8乃至35の脂肪酸又は脂肪酸の金属塩で表面処理されており、該無機微粉体は、トナー粒子に対する遊離率が20体積%以下であることを特徴とするトナーを提供することにある。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、研磨効果に優れ、帯電生成物の除去が可能な物質をトナーに添加することで、高湿環境下での画像流れを防止することができ、又、かぶりのない十分な画像濃度を得る画像形成が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者らが鋭意検討を行った結果、特定なペロブスカイト型結晶の無機微粉体を添加してなるトナーを用いて上記の画像形成を行うことによって、高湿環境下における画像形成時の画像流れを改良できることを見出した。

【0011】

研磨効果を有する粒子（以下、研磨剤という）を添加したトナーを用いて画像形成を行うことによって、静電荷潜像担持体（感光体）の表面へのトナーのフィルミングや融着を防止できる理由については、次のように考えられる。画像形成プロセスの転写工程後に静電荷潜像担持体上に残留したトナーは、静電荷潜像担持体に当接したクリーニングブレードによって掻き取られてクリーナー中に送られるが、トナーの一部はクリーニングブレード近傍に残留する。このときトナーに研磨剤を添加することによって、クリーニングブレードが静電荷潜像担持体に当接する圧力で静電荷潜像担持体表面を擦ることになる。トナーによるフィルミングや融着のように静電荷潜像担持体表面に、凸状に数百nmから数十 μm の大きさで付着しているものが、クリーニングブレードを通過する際には、更に大きな圧力で研磨剤が作用することになる。このように、フィルミングや融着部分により効率的に研磨効果が得られる。

【0012】

しかし、帯電生成物である硝酸イオンの如きイオン性の物質は、静電荷潜像担持体表面に極薄く付着している。該イオン性物質を効率的に除去するためには、例えば、クリーニングブレードの当接圧を上げることが考えられるが、この場合、静電荷潜像担持体が削れてしまって静電荷潜像担持体の寿命が短くなるために好ましくない。よって、クリーニングブレードの当接圧を上げることなく、静電荷潜像担持体表面に付着した帯電生成物を除去するためには、研磨剤自身の研磨能力を上げる必要がある。

10

20

30

40

50

【0013】

従来のチタン酸ストロンチウム粉体は、帯電生成物の除去には不十分であったが、本発明者らは、これは該チタン酸ストロンチウム粉体に含まれる粒子の形状によるものであると考えた。

【0014】

従来のチタン酸ストロンチウム粉体は焼結工程を経て製造されており、粒子の形状が球状又は球状に近い多面体状であった。このため、チタン酸ストロンチウムと静電荷潜像担持体表面との接触面積が小さいこと、又、クリーニングブレードからすり抜けやすく、クリーニングブレード近傍に滞留しにくいことが原因で、帯電生成物の除去には不十分であったと推測される。

10

【0015】

本発明者らは、トナー中に添加する研磨剤として粒子形状が概略立方体及び／又は直方体であるペロブスカイト型結晶の無機微粉体を用いることで、静電荷潜像担持体表面に付着した帯電生成物の除去を効率的に行えることを見出した。研磨剤の粒子形状が概略立方体及び／又は直方体であることで、研磨剤と静電荷潜像担持体表面との接触面積を大きくすることができ、又、研磨剤の立方体及び／又は直方体の稜線が静電荷潜像担持体表面に当接することで、トナーの良好な掻き取り性を得ることができる。

【0016】

本発明において用いる無機微粉体は、ペロブスカイト型の結晶構造を有している。ペロブスカイト型結晶の無機微粉体の中でも特に好ましいものは、例えば、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸バリウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体であり、この中でもチタン酸ストロンチウム微粉体が更に好ましい。

20

【0017】

本発明において使用されるペロブスカイト型結晶の無機微粉体は、一次粒子の平均粒径が30～300nmであり、好ましくは40～300nmであり、40～250nmであることが更に好ましい。平均粒径が30nm未満ではクリーナー部における当該粒子の研磨効果が不十分であり、一方、300nmを超えると上記研磨効果が強すぎるため静電荷潜像担持体（感光体）にキズが発生するため適さない。

【0018】

又、該ペロブスカイト型結晶の無機微粉体は、トナー粒子表面に必ずしも一次粒子として存在するとは限らず、凝集体として存在する場合もあるが、その場合でも600nm以上の粒径を有する凝集体の含有率が1個数%以下であれば、良好な結果が得られる。600nm以上の粒子及び凝集体を1個数%を超えて含有している場合には、一次粒径が300nm未満であっても、静電荷潜像担持体にキズが発生するため、適さない。

30

【0019】

本発明におけるペロブスカイト型結晶の無機微粉体の平均粒径については、電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真から100個の粒径を測定して、その平均を求めた。粒径は、一次粒子の最長辺をa、最短辺をbとしたとき、 $(a + b) / 2$ として求めた。又、本発明で用いるペロブスカイト型結晶無機微粉体中の、粒子形状が概略立方体及び／又は直方体である粒子の含有率を50個数%以上にすることで、更に効率的に帯電生成物の除去が行えるので好ましい。

40

【0020】

更に本発明において、ペロブスカイト型結晶無機微粉体の着色粒子に対する遊離率は20体積%以下であることが好ましく、15体積%以下が更に好ましい。ここで遊離率とは、トナー粒子から遊離したペロブスカイト型結晶無機微粉体の割合を体積%で求めたものであり、パーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）により測定されたものである。更に詳しくは、遊離率は、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、ペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子の発光の同時性から、「ペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子のみの発光体積」を発光体積A、「炭素原子と同時に発光したペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子の発光体積」を発光体積Bとした場合に、次式

50

により求めたものと定義する。

【 0 0 2 1 】

【 数 1 】

$$\text{遊離率(体積\%)} = \frac{A}{B + A} \times 100$$

【 0 0 2 2 】

上記の遊離率は、パーティクルアナライザーで「Japan Hardcopy 97 論
文集」の 65 ~ 68 頁（発行者：電子写真学会、発行日：1997 年 7 月 9 日）に記載の
原理で測定を行う。具体的には、前記装置では、トナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ
導入し、微粒子の発光スペクトルから、発光物の元素、粒子数及び粒子の粒径を知ること
ができる。

10

【 0 0 2 3 】

ここで、発光体積 B における「炭素原子と同時に発光した」とは、炭素原子の発光から
2.6 msec. 以内に発光したペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子の発光をい
う。そして、それ以降のペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子の発光はペロブスカ
イト型結晶無機微粉体の構成原子のみの発光とする。本発明では、炭素原子と同時に発光
したペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成原子の発光は、トナー粒子表面に付着したペ
ロブスカイト型結晶無機微粉体を測定しており、ペロブスカイト型結晶無機微粉体の構成
原子のみの発光は、トナー粒子から遊離したペロブスカイト型結晶無機微粉体を測定して
いることになり、これらを用いて遊離率を求める。

20

【 0 0 2 4 】

具体的な測定方法としては、0.1 体積%酸素含有のヘリウムガスを用い、23 で湿
度 60% の環境にて測定を行い、トナーサンプルは、同環境下にて一晩放置し、調湿した
ものを測定に用いる。チャンネル 1 で炭素原子（測定波長 247.860 nm）、チャン
ネル 2 で無機微粉体の構成原子（例えば、チタン酸ストロンチウムであれば、ストロンチ
ウム原子：測定波長 407.770 nm）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数
が 1,000 ~ 1,400 個となるようにサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数
で 10,000 個以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。この時、炭素
原子の発光個数を縦軸に、炭素原子の三乗根電圧を横軸にとった分布において、前記分布
が極大を一つ有し、更に、谷が存在しない分布となるようにサンプリングし、測定を行う
。このデータを元に、全元素のノイズカットレベルを 1.50 V とし、上記計算式を用い
遊離率を算出する。本発明においては、トナー粒子に対する遊離率をペロブスカイト型結
晶無機微粉体の 0 乃至 20 体積% にすることで、更に効果的に帯電生成物の除去を行うこ
とができる。

30

【 0 0 2 5 】

本発明に用いるペロブスカイト型結晶の無機微粉体は、立方体形状及び/又は直方体形
状の粒子で形成されているため、球状又は球状に近い多面体状の粒子と比べてクリーン
グブレードからすり抜けにくい、粒径が非常に細かいため、一部クリーニングブレード
からすり抜ける場合がある。クリーニングブレードからすり抜けた粒子は、トナー粒子か
ら遊離して単独で存在しているものであることが確認された。よって、ペロブスカイト型
結晶無機微粉体の着色粒子に対する遊離率を 0 乃至 20 体積% にすることで、クリーン
グブレードからのペロブスカイト型結晶の無機微粉体のすり抜けを防止し、クリーニング
ブレード近傍に滞留しやすくでき、帯電生成物の除去に効果的であることが確認された。
クリーニングブレードからのペロブスカイト型結晶の無機微粉体のすり抜けを抑制するこ
とで、帯電部材の汚染を抑制して帯電不良を防止することで、かぶり現象の発生も抑制で
きる。

40

【 0 0 2 6 】

比表面積 100 乃至 350 m² / g の微粒子をトナー粒子に外添することは、トナーに

50

適度な流動性と帯電性を付与するために好ましい。該無機微粉体をBET比表面積100乃至350 m²/gの微粒子とともに用いた場合、全般的に高湿環境下では画像流れに対して優れた効果を有すが、本発明者が更なる検討を行った結果、低湿環境下で印字比率の高い画像形成を多数行った後に高湿環境下で画像形成を行う場合、画像流れを起こす可能性があることが判明した。

【0027】

この原因については以下のことが確認された。低湿環境下で画像形成を繰り返す場合でも、高湿環境下での場合と同様に静電荷潜像担持体の表面に窒素酸化物が堆積する。更に印字比率の高い画像形成を多数行った場合、トナーに添加した該微粒子がクリーニングブレードに多量に付着するが、該微粒子が、同じくクリーニングブレード上に付着して静電荷潜像担持体の表面を研磨するための該無機微粉体の表面に多量に付着するため、十分な研磨作用が得られない。よって、低湿環境下で印字比率の高い画像形成を多数行った後に高湿環境下で画像形成を行う場合、画像流れを起こす可能性がある。

10

【0028】

なお、高湿環境下で印字比率の高い画像形成を多数行った場合は上記のような現象は確認されなかった。

【0029】

該無機微粉体とBET比表面積100乃至350 m²/gの微粒子とを外添剤として併用する場合、該無機微粉体を炭素数8乃至35の脂肪酸または炭素数8乃至35の脂肪酸の金属塩で表面処理することで、該微粒子の付着を改善できることを見出した。

20

【0030】

該ペロブスカイト型結晶の無機微粉体を表面処理する脂肪酸またはその金属塩の炭素数は、10乃至30がさらに好ましい。炭素数が35を超えると、該ペロブスカイト型結晶の無機微粉体の表面と脂肪酸またはその金属塩との密着性が低下し、長期の使用により無機微粉体の表面から剥がれ、耐久性が低下し、剥れた脂肪酸または脂肪酸金属塩がかぶりの原因となるため好ましくない。脂肪酸または脂肪酸金属塩の炭素数が8未満の場合、BET比表面積100乃至350 m²/gの微粒子の付着の防止効果が低下する。

【0031】

無機微粉体に対する脂肪酸またはその金属塩の好ましい処理量は、無機微粉体母体に対して0.1乃至15.0質量%であり、さらに好ましくは0.5乃至12.0質量%である。

30

【0032】

一般的に外添剤の疎水性向上のために用いるシリコンオイル、シランカップリング剤、チタンカップリング剤の如き処理剤を用いてペロブスカイト型結晶の無機微粉体の表面処理を行った場合、前述の付着性改善は見られなかった。これは脂肪酸または脂肪酸金属塩が優れた離型性を有し付着性を改善するのに対して、シリコンオイル、シランカップリング剤、チタンカップリング剤は優れた疎水性は有するものの、BET比表面積100乃至350 m²/gの微粒子に対する離型性に劣るためと思われる。

【0033】

高湿環境下での該無機微粉体の吸湿による現像プロセスでのトナーの帯電量の低下を防ぐため、表面処理されたペロブスカイト型結晶の無機微粉体のBET比表面積は10乃至45 m²/gであることが好ましい。比表面積を10乃至45 m²/gにすることで該無機微粉体の表面に吸着する水の絶対量を少なく押さえられるため、トナーの摩擦帯電への影響を小さくできる。

40

【0034】

BET比表面積は、オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いてBET多点法を用いて算出した。

【0035】

さらに、低湿環境下でBET比表面積100乃至350 m²/gの微粒子がペロブスカイト型結晶の無機微粉体の表面に付着するのを防ぐために、脂肪酸又はその金属塩で処理

50

されたペロブスカイト型結晶の無機微粉体は、水との接触角が 110° 乃至 180° あることがより好ましい。

【0036】

接触角の測定方法は次のとおりである。ペロブスカイト型結晶の無機微粉体は錠剤成型機によって、 $300\text{KN}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスし直径 38mm のサンプルとした。成型時、成型機と試料の間にNP-Transparency TYPE-Dを挟んで成型した。このサンプルを23及び100で2分放置した後室温に戻し、ロール材接触角計CA-Xロール型（協和界面化学株式会社製）で接触角を測定した。測定は1サンプルにつき20回測定し、最大値及び最小値を除いた18個の測定値の平均値とした。

【0037】

現像性を良好なものにするため、脂肪酸又はその金属塩で処理されたペロブスカイト型結晶の無機微粉体の帯電量の絶対値は10乃至 $80\text{mC}/\text{kg}$ であることが好ましく、且つ帯電極性がBET比表面積 100 乃至 $350\text{m}^2/\text{g}$ の微粒子と逆極性であることが好ましい。

【0038】

帯電量の測定方法については以下の通りである。

【0039】

温度23，相対湿度60%環境下、鉄粉（DSP138、同和鉄粉工業社製）9.9gに測定する試料0.1gを加えた混合物を50ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ100回震盪する。次いで図4に示すように、底に目開き $32\mu\text{m}$ の金属メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に前記混合物を約0.5gを入れ、金属製のフタ4をする。この時の測定容器2全体の質量を秤り $W_1\text{g}$ とする。次に吸引機（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調節して真空計5の圧力を 250mmHg とする。この状態で2分間吸引を行ない現像剤を吸引除去する。この時の電位計9の電位を V （ボルト）とする。ここで8はコンデンサーであり容量を C （ μF ）とする。また吸引後の測定機全体の質量を秤り W_2 （g）とする。この現像剤の摩擦帯電量（ mC/kg ）は、下式の如く計算される。

$$\text{摩擦帯電量} = CV / (W_1 - W_2)$$

本発明で用いるペロブスカイト型結晶の無機微粉体は、例えば、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スラリーのpHを調整して得たチタニアゾルの分散液に、ストロンチウムの水酸化物を添加して、反応温度まで加温することで合成することができる。該含水酸化チタンスラリーのpHは0.5～1.0とすることで、良好な結晶化度及び粒径のチタニアゾルが得られる。

【0040】

又、チタニアゾル粒子に吸着しているイオンを除去する目的で、該チタニアゾルの分散液に、水酸化ナトリウムの如きアルカリ性物質を添加することが好ましい。このときナトリウムイオン等を含水酸化チタン表面に吸着させないために、該スラリーのpHを7以上にしないことが好ましい。又、反応温度は60～100が好ましく、所望の粒度分布を得るためには昇温速度を30/時間以下にすることが好ましく、反応時間は3～7時間であることが好ましい。

【0041】

上記の如き方法により製造された無機微粉体を脂肪酸又はその金属塩で表面処理を行う方法としては以下の方法がある。たとえば、Arガス又は N_2 ガス雰囲気下、無機微粉体スラリーを脂肪酸ナトリウム水溶液中に入れ、ペロブスカイト型結晶表面に脂肪酸を析出させることができる。また、たとえばArガス又は N_2 ガス雰囲気下、無機微粉体スラリーを脂肪酸ナトリウム水溶液中に入れ、攪拌しながら、所望の金属塩水溶液を滴下することで、ペロブスカイト型結晶表面に脂肪酸金属塩を析出、吸着させることができる。例えばステアリン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウムを用いればステアリン酸アルミニウムを吸着させることができる。

【0042】

本発明におけるトナー粒子に使用する着色剤としては、従来公知のトナーに使用されている染料や顔料の着色剤は何れも使用できる。本発明のトナー粒子の製造方法は特に限定されず、懸濁重合法、乳化重合法、会合重合法、混練粉碎法が用いられる。

【0043】

以下、懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法について説明する。重合性単量体中に、着色剤、その他必要によりワックスの如き低軟化点物質、極性樹脂、荷電制御剤、重合開始剤を加え、ホモジナイザー又は超音波分散機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に攪拌機、ホモジナイザー又はホモミキサーにより分散せしめる。この際、好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように、攪拌速度や時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、単量体組成物の粒子状態が維持され、且つ単量体組成物の粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えばよい。重合温度は40以上、一般的には50～90の温度に設定して行なうのがよい。重合反応後半に昇温してもよく、更に、トナーの定着時の臭いの原因になる未反応重合性単量体や副生成物を除去するために、反応後半又は反応終了時に一部の水又は一部の水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄及び濾過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100質量部に対して水300～3,000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

10

【0044】

トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、造粒時の水系媒体のpH調整、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や、機械的装置のローターの周速、パス回数及び攪拌羽根形状、攪拌条件、容器形状又は水溶液中での固形分濃度を制御することにより行なえる。

20

【0045】

懸濁重合に用いられる重合性単量体としては、スチレン；o-（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誘導体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドが挙げられる。

30

【0046】

重合時に添加す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、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。

【0047】

本発明で使用する低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体、又はこれらのグラフト/ブロック化合物が挙げられる。

【0048】

本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが使用できるが、重合阻害性がなく水系媒体への可溶成分のない荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸、それらの誘導体の金属化合物、スルホン酸を側鎖に持つ高分子化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、珪素化合物、カリックスアレンが挙げられる。ポジ系としては4級アンモニウム塩、該4級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。該荷電制御剤の使用量は重合性単量体100質量部に対し0.2～10質量部が好ましい。

40

【0049】

本発明で使用する重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチ

50

ルバレロニトリル、アゾビスイソブチルニトリルの如きアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロキシペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対して0.5~20質量%(重合性単量体基準)の割合で用いられる。重合開始剤の種類は重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に単独又は混合し利用される。

【0050】

懸濁重合の分散剤としては、無機系酸化物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライトが挙げられる。有機系化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが挙げられる。これらの分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2~2.0質量部の割合で使用するのが好ましい。

10

【0051】

分散剤は市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて無機化合物を生成させて得ることもできる。例えば、リン酸カルシウムの場合は、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

20

【0052】

これらの分散剤の微細化のために、懸濁液100質量部に対して0.001~0.1質量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が使用できる。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが挙げられる。

【0053】

次に、トナー粒子を粉碎方法を用いて製造する方法の1例について説明する。該粉碎方法で用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- -メチルスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。これらは、単独又は混合して使用される。中でもスチレン-アクリル共重合樹脂、スチレン-メタクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。

30

【0054】

トナー粒子を正帯電性に制御する場合は、脂肪酸金属塩による変性物；トリブチルベンジジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの如き4級アンモニウム塩；トリブチルベンジジルホスホニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレーートの如きホスホニウム塩；アミン及びポリアミン系化合物；高級脂肪酸の金属塩；アセチルアセトン金属錯体；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレーートの如きジオルガノスズボレーートをトナー粒子に添加する。トナー粒子を負帯電性に制御する場合は、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸の金属錯体を用いることができる。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂100質量部に対して0.1~1.5質量部、好ましくは0.1~1.0質量部である。

40

50

【 0 0 5 5 】

トナー粒子には、必要に応じて低軟化点物質を添加することができる。低軟化点物質としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィンワックス、フィッシュアトロプッシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス又はその酸化物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪族エステルを主成分とするワックス、又はその一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、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の如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミドの如き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の如き不飽和脂肪酸アミド類；N，N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族ビスアミド類；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンの如き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の如き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物が挙げられる。低軟化点物質の添加量は結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 ~ 20 質量部、好ましくは 0.5 ~ 10 質量部である。

10

【 0 0 5 6 】

次に、結着樹脂、離型剤、荷電制御剤及び着色剤等をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して、樹脂類を互いに相溶せしめた中に荷電制御剤、着色剤を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、機械的に所望の粒度に微粉碎し、更に分級によって微粉碎物の粒度分布をシャープにする。或いは、冷却固化後、ジェット気流下でターゲットに衝突させて得られた微粉碎物を、熱又は機械的衝撃力によって球形化する。

20

【 0 0 5 7 】

このようにして得られたトナー粒子に、ペロブスカイト型結晶無機微粉体を外添して本発明のトナーとする。トナー粒子に対するペロブスカイト型結晶無機微粉体の添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.05 ~ 2.00 質量部が好ましく、0.20 ~ 1.80 質量部が更に好ましい。また、炭素数 8 乃至 35 の脂肪酸またはその金属塩で表面処理したペロブスカイト型無機微粉体を外添する場合の添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して 0.05 乃至 3.00 質量部が好ましく、0.20 乃至 2.50 質量部が更に好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

更に本発明においては、現像性や耐久性を向上させるために、更に次の如き無機粉体を上記トナーに添加することもできる。例えば、珪素、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化珪素、窒化珪素の如き珪素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。

40

【 0 0 5 9 】

同様の目的で以下の如き有機粒子や複合粒子をトナーに添加することもできる。ポリアミド樹脂粒子、シリコン樹脂粒子、シリコンゴム粒子、ウレタン粒子、メラミン - ホルムアルデヒド粒子、アクリル粒子の如き樹脂粒子；ゴム、ワックス、脂肪酸系化合物又は樹脂と、金属、金属酸化物、カーボンブラックの無機粒子とからなる複合粒子；テフロン（登録商標）、ポリ弗化ビニリデンの如きフッ素樹脂；弗化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデン、アミノ酸及びアミノ酸誘導体が挙げられる。

【 実施例 】

50

【 0 0 6 0 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【 0 0 6 1 】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の製造例 1>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.7に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

10

【 0 0 6 2 】

該含水酸化チタンに対し、0.98倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.5mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを80℃まで7時間/時間で昇温し、80℃に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Aとした。該無機微粉体Aの物性を表1に示す。

【 0 0 6 3 】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の製造例 2>

20

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.8に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【 0 0 6 4 】

該含水酸化チタンに対し、0.95倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.7mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを65℃まで8時間/時間で昇温し、65℃に到達してから5時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Bとした。該無機微粉体Bの物性を表1に示す。

30

【 0 0 6 5 】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の製造例 3>

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを純水で洗浄し、該含水酸化チタンのスラリーに含水酸化チタンに対する SO_3 として0.3%の硫酸を添加した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.6に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返しした。

40

【 0 0 6 6 】

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.6mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを60℃まで10時間/時間で昇温し、60℃に到達してから7時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、焼結工程を経由していないチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Cとした。該無機微粉体Cの物性を表1に示す。

50

【 0 0 6 7 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 4 >

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.65に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し上澄み液の電気伝導度が70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【 0 0 6 8 】

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で0.5mol/リットルになるように蒸留水を加えた。

10

【 0 0 6 9 】

窒素雰囲気中で該スラリーを83℃まで6.5 / 時間で昇温し、83℃に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

【 0 0 7 0 】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して6.5質量%のステアリン酸(炭素数18)ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

【 0 0 7 1 】

20

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Dとする。該無機微粉体Dの物性を表1に示す。また、この無機微粉体Dの電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真を図1に示す。直方体状又は立方体状(cubic)に見える微粒子がステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子である。

【 0 0 7 2 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 5 >

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.7に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.3に調整し上澄み液の電気伝導度が70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

30

【 0 0 7 3 】

該含水酸化チタンに対し、0.93倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で0.7mol/リットルになるように蒸留水を加えた。

【 0 0 7 4 】

窒素雰囲気中で該スラリーを70℃まで8.5 / 時間で昇温し、70℃に到達してから5時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

40

【 0 0 7 5 】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して3質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸カルシウム水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸カルシウムを析出させた。

【 0 0 7 6 】

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸カルシウムで表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Eとする。該無機微粉体Eの物性を表1に示す。

50

【 0 0 7 7 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 6 >

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを純水で洗浄し、該含水酸化チタンのスラリーに含水酸化チタンに対する SO_3 として 0.25% の硫酸を添加した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pH を 0.65 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に NaOH を添加し、分散液の pH を 4.7 に調整し上澄み液の電気伝導度が $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返しした。

【 0 0 7 8 】

該含水酸化チタンに対し、0.95 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて SU 10
 S 製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で $0.6 \text{ mol}/\text{リットル}$ になるように蒸留水を加えた。

【 0 0 7 9 】

窒素雰囲気中で該スラリーを 65℃ まで 10 時間で昇温し、65℃ に到達してから 8 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

【 0 0 8 0 】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して 2 質量% のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸マグネシウム水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸マグネシウムを析出させた。 20

【 0 0 8 1 】

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸マグネシウムで表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 F とする。該無機微粉体 F の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 7 >

モンタン酸（炭素数 29）亜鉛 13 質量% で表面処理をした以外は、ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 6 と同様にして、焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 G とする 30
 。該無機微粉体 G の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 8 >

ラウリン酸（炭素数 12）アルミニウム 2 質量% で表面処理をした以外は、ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 6 と同様にして、焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 H とする。該無機微粉体 H の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 9 >

ソルビン酸（炭素数 6）アルミニウム 2 質量% で表面処理をした以外は、ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 6 と同様にして、焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 I とする。該無機微粉体 I の物性を表 1 に示す。 40

【 0 0 8 5 】

< ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 10 >

n - オクタトリアコンタン酸（炭素数 38）アルミニウム 2 質量% で表面処理をした以外は、ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 6 と同様にして、焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体 J とする。該無機微粉体 J の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

<ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 1 1>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.65に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し上澄み液の電気伝導度が $70\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【0087】

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で $0.5\text{mol}/\text{リットル}$ になるように蒸留水を加えた。

10

【0088】

窒素雰囲気中で該スラリーを83℃まで6.5℃/時間で昇温し、83℃に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

【0089】

さらに該チタン酸ストロンチウム100部を密閉型高速攪拌機に入れ窒素置換しながら攪拌した。ジメチルシリコンオイル5部をヘキサンで6.5倍に希釈した処理剤を攪拌機内に噴霧した。処理剤を全量噴霧した後攪拌しながら攪拌機内を350℃に昇温し3時間攪拌した。攪拌しながら攪拌機内の温度を室温に戻し取り出した後、ピンミルで解砕処理をしてジメチルシリコンオイルで表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Kとする。該無機微粉体Kの物性を表1に示す。

20

【0090】

<ペロブスカイト型無機微粉体の製造例 1 2>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを0.65に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し上澄み液の電気伝導度が $70\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【0091】

該含水酸化チタンに対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で $0.5\text{mol}/\text{リットル}$ になるように蒸留水を加えた。

30

【0092】

窒素雰囲気中で該スラリーを83℃まで6.5℃/時間で昇温し、83℃に到達してから6時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

【0093】

さらに該チタン酸ストロンチウム100部を密閉型高速攪拌機に入れ窒素置換しながら攪拌する。イソプロポキシチタントリステアレート10部をイソプロピルアルコールで8倍に希釈した処理剤を攪拌機内に噴霧した。処理剤を全量噴霧した後攪拌しながら攪拌機内を45℃に昇温し1時間攪拌した。攪拌しながら攪拌機内の温度を室温に戻し取り出した後、ピンミルで解砕処理をしてイソプロポキシチタントリステアレートで表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この焼結工程を経由していない表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子を無機微粉体Lとする。該無機微粉体Lの物性を表1に示す。

40

【0094】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例 1>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを4.0に調整

50

してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを8.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【0095】

該含水酸化チタンに対し、1.02倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.3mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを90℃まで30分間で昇温し、90℃に到達してから5時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、一次粒子の平均粒径が25nmのチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体Aとした。該比較無機微粉体Aの物性を表1に示す。

10

【0096】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例2>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを1.0に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを5.0に調整し、上澄み液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【0097】

20

該含水酸化チタンに対し、1.02倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.3mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを90℃まで70分間で昇温し、90℃に到達してから5時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し一次粒子の平均粒径が310nmのチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体Bとした。該比較無機微粉体Bの物性を表1に示す。

【0098】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例3>

30

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを、上澄み液の電気伝導度が90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄した。

【0099】

該含水酸化チタンに対し、1.5倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製の反応容器に入れ、窒素ガス置換した。更に、 SrTiO_3 換算で0.2mol/リットルになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを90℃まで10分間で昇温し、90℃に到達してから7時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後、純水で洗浄をくり返し、その後、ヌッチェで濾過を行った。得られたケーキを乾燥し、600nm以上の粒子及び凝集体の総量が8個数%のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体Cとした。該比較無機微粉体Cの物性を表1に示す。

40

【0100】

<ペロブスカイト型無機微粉体の比較製造例4>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを4.3に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを8.0に調整し上澄み液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

【0101】

該含水酸化チタンに対し、1.05倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS

50

S 製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で 0.3 mol/l / リットルになるように蒸留水を加えた。

【0102】

窒素雰囲気中で該スラリーを 95°C まで 25°C / 時間で昇温し、 95°C に到達してから 5 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

【0103】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して 2 質量% のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

10

【0104】

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この一次粒子の平均粒径が 25 nm のチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体 D とした。該比較無機微粉体 D の物性を表 1 に示す。

【0105】

< ペロブスカイト型無機微粉体の比較製造例 5 >

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、 pH を 1.5 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液に NaOH を添加し、分散液の pH を 5.3 に調整し上澄み液の電気伝導度が $100 \mu\text{S/cm}$ になるまで洗浄をくり返した。

20

【0106】

該含水酸化チタンに対し、1.07 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて SUS 製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で 0.3 mol/l / リットルになるように蒸留水を加えた。

【0107】

窒素雰囲気中で該スラリーを 87°C まで 70°C / 時間で昇温し、 87°C に到達してから 5 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

30

【0108】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して 1 質量% のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

【0109】

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この一次粒子の平均粒径が 320 nm のチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体 E とした。該比較無機微粉体 E の物性を表 1 に示す。

【0110】

< ペロブスカイト型無機微粉体の比較製造例 6 >

四塩化チタン水溶液にアンモニア水を添加することにより加水分解して得られた含水酸化チタンを上澄み液の電気伝導度が $90 \mu\text{S/cm}$ になるまで純水で洗浄した。

【0111】

該含水酸化チタンに対し、1.5 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えて SUS 製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で 0.2 mol/l / リットルになるように蒸留水を加えた。

【0112】

窒素雰囲気中で該スラリーを 80°C まで 15°C / 時間で昇温し、 80°C に到達してから 5 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返

50

した。

【0113】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して18質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。

【0114】

該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。この一次粒子の平均粒径が350nmのチタン酸ストロンチウムを比較無機微粉体Fとした。該比較無機微粉体Fの物性を表1に示す。

10

【0115】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例7>

無機微粉体Bを1000で焼結した後に解砕して焼結工程を経由したチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。一次粒子の平均粒径が430nmであり、不定形な粒子形状を有するチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体Gとした。該比較無機微粉体Gの物性を表1に示す。この比較無機微粉体Gの電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真を図2に示す。図2において200乃至400nmの不定形なチタン酸ストロンチウム微粒子が見える。

【0116】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例8>

20

炭酸ストロンチウム600gと酸化チタン350gをボールミルにて、8時間湿式混合した後、ろ過乾燥し、この混合物を10kg/cm²の圧力で成形して1200で7時間焼結した。これを、機械粉碎して、焼結工程を経由した一次粒子の平均粒径が700nmチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウム微粒子を比較無機微粉体Hとした。該比較無機微粉体Hの物性を表1に示す。また比較無機微粉体Hの電子顕微鏡にて5万倍の倍率で撮影した写真を図3に示す。図3において、700乃至800nmの不定形なチタン酸ストロンチウム微粒子が見える。

【0117】

<ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例9>

塩化チタン100g/l(TiCl₄)水溶液300mlにTiと同当量の炭酸ストロンチウム(SrCO₃)を溶解し、窒素雰囲気下で溶液中の塩素イオンと同等量の水酸化カリウム(KOH)を加え、オートクレーブ中で150、3時間攪拌加熱した。生成物を濾過、洗浄、乾燥して、600nm以上の粒子及び凝集体の総量が1.8個数%のチタン酸ストロンチウム微粒子を得た。このチタン酸ストロンチウムを比較無機微粉体Iとする。該比較無機微粉体Iの物性を表1に示す。

30

【0118】

【表 1】

サンプル No.	一次粒径の 平均粒径(nm)	600nm以上の粒径を有する 粒子及び凝集体の含有率 (個数%)	粒子形状	粒子形状が立方体状及び/又は 直方体状の粒子の含有率 (個数%)	比表面積(m ² /g)	接触角(°)	帯電量(mC/Kg)
無機微粉体A	100	0.6	立方体状及び/又は 直方体状	80	48	20	-15
無機微粉体B	190	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	55	29	18	-8
無機微粉体C	35	0.7	立方体状及び/又は 直方体状	45	51	21	-36
無機微粉体D	100	0.5	立方体状及び/又は 直方体状	80	15	150	32
無機微粉体E	190	0.8	立方体状及び/又は 直方体状	55	10	105	25
無機微粉体F	60	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	45	48	122	13
無機微粉体G	60	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	45	47	135	85
無機微粉体H	60	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	45	48	98	8
無機微粉体I	60	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	45	45	85	5
無機微粉体J	60	0.4	立方体状及び/又は 直方体状	45	46	152	93
無機微粉体K	100	0.6	立方体状及び/又は 直方体状	80	17	130	-165
無機微粉体L	100	0.6	立方体状及び/又は 直方体状	80	20	117	-75
比較無機微粉体A	25	0.5	立方体状及び/又は 直方体状	40	54	21	-53
比較無機微粉体B	310	0.8	立方体状及び/又は 直方体状	40	21	17	-2
比較無機微粉体C	100	8.0	立方体状及び/又は 直方体状	40	46	19	-6
比較無機微粉体D	25	0.3	立方体状及び/又は 直方体状	53	60	100	40
比較無機微粉体E	320	0.9	立方体状及び/又は 直方体状	48	8	73	20
比較無機微粉体F	350	2.5	立方体状及び/又は 直方体状	48	5	128	105
比較無機微粉体G	430	23.0	不定形	0	18	18	-3
比較無機微粉体H	700	75.0	不定形	0	2	17	2
比較無機微粉体I	260	1.8	球形	0	22	18	5

【0119】

< トナー粒子の製造例 1 >

高速攪拌装置クレアミックス（エムテック（株）製）を備えた2L用4つ口フラスコ中に、イオン交換水630部と、0.1mol/LのNa₃PO₄水溶液485質量部とを添加し、クレアミックスの回転数を14,000rpmにし65に加温した。ここに、1.0mol/LのCaCl₂水溶液65部を徐々に添加し、更に10%塩酸を滴下して微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含むpH=5.8の水系分散媒体を調製した。

- ・スチレン単量体 180部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 20部
- ・カーボンブラック 25部
- ・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 1.3部

上記材料をアトライターを用いて5時間分散させた後混合物を調製した後、混合物に下記の成分を加えて、更に2時間分散させて、単量体混合物を調製した。

・飽和ポリエステル樹脂（モノマー組成 プロピレンオキシド変性ビスフェノールAとテレフタル酸の重縮合物）

（酸価8.8mg KOH/g、ピーク分子量12,500、重量平均分子量19,500）
12部

- ・エステルワックス（組成：ペヘン酸ベヘニル、分子量11,500） 20部

次に、単量体混合物に重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5部を添加して重合性単量体組成物を調製した後、水系分散媒体中に投入し、内温70の窒素雰囲気下、15,000rpmで15分間造粒した。その後、攪拌機をプロペ

10

20

30

40

50

ラ攪拌機に交換し、50rpmで攪拌しながら70℃に保ちつつ5時間重合し、更に内温を80℃に昇温させ5時間重合した。重合終了後、スラリーを冷却し希塩酸を添加して分散剤を除去した。更に水洗し、乾燥及び分級をおこない、トナー粒子Aを得た。

【0120】

<トナー粒子の製造例2>

・スチレン-n-ブチルアクリル共重合体

(共重合質量比=78:22、重量平均分子量=38万) 100部

・カーボンブラック 8部

・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 5部

・パラフィンワックス(重量平均分子量=900) 2部

10

上記コンパウンドを、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押し出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後、分級してトナー粒子Bを得た。

【0121】

<参考例1>

トナー粒子A 100部に対して、一次粒径約20nmのシリカ微粉体100部にヘキサメチルジシラザン7部で表面処理した疎水性シリカ(BET比表面積=85m²/g)1.2部と、無機微粉体A 0.9部とをヘンシェルミキサー(FM10B)(回転数:66回/秒、時間:3分間)で外添してトナーAを得た。該トナーAの重量平均粒径は6.8μmであり、無機微粉体Aの遊離率は8体積%であった。

20

【0122】

[評価]

上記で得られたトナーを、市販のカラーレーザープリンターLBP2160(キヤノン(株)製)のクリーニングブレードの設定条件を、侵入量=1.1mm、設定角=22°として、以下のような評価モードで評価した。図5に、侵入量、設定角について示した。

【0123】

[評価モード1]

改造機のイエローカートリッジにトナーAを300g充填し、印字比率4%で、2枚間欠プリントを5,000枚おこない、べた黒画像、べた白画像をサンプリングし、各画像について評価した。静電荷潜像担持体(OPC感光ドラム)の表面を観察して、傷の有無を確認した。評価は、温度20℃/湿度5%RH環境、温度23℃/湿度60%RH環境、温度30℃/湿度85%RH環境の3環境で個別に行った。さらに、温度32.5℃/湿度90%RH環境で、印字比率10%で、連続プリントを5,000枚おこない同様の評価(べた黒画像、べた白画像サンプリング)をした。

30

【0124】

[評価モード2]

前記改造機を用い、中間転写ドラムを潜像担持体から解除した状態で、帯電バイアスを印加しながらOPC感光ドラムのみを30分回転させた後停止させ、そのままの状態24時間放置した。その後、現像器、中間転写ドラムを通常に戻し、トナーAを300g充填したカートリッジにて、印字比率4%の文字パターンを画像流れが消えるまで連続プリントした。評価は、温度20℃/湿度5%RH環境、温度23℃/湿度60%RH環境、温度30℃/湿度85%RH環境の3環境で個別に行った。

40

【0125】

[評価モード3]

改造機のイエローカートリッジにトナーAを300g充填し、印字比率35%で2枚間欠プリントを5000枚おこなった。トナーがなくなった場合は、トナーAを充填したカートリッジに交換し、ドラムカートリッジはそのまま5000枚のプリントをおこない停止した。評価は、温度20℃/湿度5%RH環境、温度23℃/湿度60%RH環境、温度32.5℃/湿度90%RH環境の3環境で個別に行った。さらに、各環境の雰囲気

50

温度 32.5 / 湿度 90% RH 環境にして現像器、中間転写ドラムを潜像担持体から解除した状態で、帯電バイアスを印加しながら OPC 感光ドラムのみを 30 分回転させたのち停止させ、そのままの状態 で 24 時間放置した。現像器、中間転写ドラムを通常に戻し、トナー A を 300 g 充填したカートリッジにて、印字比率 4% の文字パターンを画像流れが消えるまで連続プリントした。

【0126】

[評価方法]

(1) 画像濃度 (評価モード 1)

べた黒パターンのサンプルの、紙先端から 3 cm の部分の濃度を、中央、両端の 3 点測定し平均値を求める。濃度測定は、反射濃度計 RD918 (マクベス (株) 製) でおこなった。評価のランク分けは、以下のように行った。評価結果は下記表 2 に示した。

10

A : 濃度 1.45 以上。

B : 濃度 1.40 以上 1.45 未満。

C : 濃度 1.35 以上 1.40 未満。

D : 濃度 1.35 未満。

【0127】

(2) かぶり (評価モード 1)

べた白パターンのサンプルと未使用の紙の反射率を、それぞれ、TC-6DS (東京電色 (株) 製) で測定し (3 点平均) 、その差を求めた。評価のランク分けは、以下のようにした。評価結果は下記表 2 に示した。

20

A : 0.5% 未満。

B : 0.5% 以上 1.0% 未満。

C : 1.0% 以上 1.5% 未満。

D : 1.5% 以上。

【0128】

(3) 画像流れ (評価モード 2、評価モード 3)

画像流れが認められなくなる枚数に応じて以下のランク分けを行った。評価結果は下記表 2 に示した。

A : 3 枚以下。

B : 4 枚以上 10 枚以下。

30

C : 11 枚以上 20 枚以下。

D : 21 枚以上 30 枚以下。

E : 31 枚以上。

【0129】

< 参考例 2 >

無機微粉体 B を用いる以外は、参考例 1 と同様にしてトナー B を得た。該トナー B の重量平均粒径は 6.8 μm 、無機微粉体 B の遊離率は 23 体積% であった。該トナー B を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0130】

< 参考例 3 >

無機微粉体 C を用いる以外は、参考例 1 と同様にしてトナー C を得た。該トナー C の重量平均粒径は 6.8 μm 、無機微粉体 C の遊離率は 4 体積% であった。該トナー C を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

40

【0131】

< 参考例 4 >

トナー粒子 B を用いる以外は、参考例 1 と同様にしてトナー D を得た。該トナー D の重量平均粒径は 7.0 μm 、無機微粉体 A の遊離率は 7 体積% であった。該トナー D を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0132】

< 参考例 5 >

50

外添条件を、回転数：45 S - 1、時間：3分の条件に変更した以外は参考例1と同様にしてトナーEを得た。該トナーEの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Aの遊離率は25体積%であった。該トナーEを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0133】

<実施例6>

トナー粒子A100部に対して、シリカ100部にジメチルシリコンオイル20部で表面処理した疎水性シリカ(BET比表面積=220 m²/g)1.2部と、無機微粉体D1部をヘンシェルミキサー(FM10B)(羽根の回転数：66回転/秒、時間：3分間)で外添してトナーFを得た。該トナーFの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Dの遊離率は5体積%であった。該トナーFを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

10

【0134】

<実施例7>

無機微粉体Eを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーGを得た。該トナーGの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Eの遊離率は18体積%であった。該トナーGを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0135】

<参考例6>

無機微粉体Fを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーHを得た。該トナーHの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Fの遊離率は6体積%であった。該トナーHを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

20

【0136】

<参考例7>

無機微粉体Gを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーIを得た。該トナーIの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Fの遊離率は3体積%であった。該トナーIを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0137】

<参考例8>

無機微粉体Hを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーJを得た。該トナーJの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Hの遊離率は11体積%であった。該トナーJを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

30

【0138】

<実施例11>

トナー粒子Bを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーKを得た。該トナーKの重量平均粒径は7.0 μm、無機微粉体Dの遊離率は5体積%であった。該トナーKを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0139】

<参考例9>

無機微粉体Iを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーLを得た。該トナーLの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Iの遊離率は13体積%であった。該トナーLを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

40

【0140】

<参考例10>

無機微粉体Jを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーMを得た。該トナーMの重量平均粒径は6.8 μm、無機微粉体Jの遊離率は12体積%であった。該トナーMを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0141】

<参考例11>

無機微粉体Kを用いる以外は、実施例6と同様にしてトナーNを得た。該トナーNの重

50

量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、無機微粉体 K の遊離率は 12 体積% であった。該トナー N を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0142】

< 参考例 12 >

無機微粉体 L を用いる以外は、実施例 6 と同様にしてトナー O を得た。該トナー O の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、無機微粉体 L の遊離率は 11 体積% であった。該トナー O を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0143】

< 参考例 13 >

無機微粉体 A を用いる以外は、実施例 6 と同様にしてトナー P を得た。該トナー P の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、無機微粉体 A の遊離率は 8 体積% であった。該トナー P を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0144】

< 比較例 1 >

トナー粒子 A 100 部に対して、一次粒径約 20 nm のシリカ 100 部にヘキサメチルジシラザン 7 部で表面処理した疎水性シリカ微粉体 (BET 比表面積 = $85 \text{ m}^2 / \text{g}$) 1.2 部と、比較無機微粉体 A 0.9 部をヘンシェルミキサー (FM10B) (回転数: 羽根の 66 回転/秒、時間: 3 分間) で外添してトナー Q を得た。該トナー Q の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 A の遊離率は 5 体積% であった。該トナー Q を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0145】

< 比較例 2 >

比較無機微粉体 B を用いる以外は、比較例 1 と同様にしてトナー R を得た。該トナー R の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 B の遊離率は 30 体積% であった。該トナー R を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0146】

< 比較例 3 >

比較無機微粉体 C を用いる以外は、比較例 1 と同様にしてトナー S を得た。該トナー S の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 C の遊離率は 24 体積% であった。該トナー S を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0147】

< 比較例 4 >

トナー粒子 A 100 部に対して、実施例 6 で用いた疎水性シリカ (BET = $220 \text{ m}^2 / \text{g}$) 1.2 部と、比較無機微粉体 D 1 部をヘンシェルミキサー (FM10B) (回転数: 66 回転/秒、時間: 3 分間) 外添してトナー T を得た。該トナー T の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 D の遊離率は 3 体積% であった。該トナー T を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0148】

< 比較例 5 >

比較無機微粉体 E を用いる以外は、比較例 1 と同様にしてトナー U を得た。該トナー U の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 E の遊離率は 26 体積% であった。該トナー U を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0149】

< 比較例 6 >

比較無機微粉体 F を用いる以外は、比較例 1 と同様にしてトナー V を得た。該トナー V の重量平均粒径は $6.8 \mu\text{m}$ 、比較無機微粉体 F の遊離率は 32 体積% であった。該トナー V を参考例 1 と同様に評価し、評価結果を表 2 に示した。

【0150】

< 比較例 7 >

比較無機微粉体 G を用いる以外は、比較例 1 と同様にしてトナー W を得た。該トナー W の

10

20

30

40

50

重量平均粒径は6.8 μm 、比較無機微粉体Gの遊離率は38体積%であった。該トナーWを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0151】

<比較例8>

比較無機微粉体Hを用いる以外は、比較例1と同様にしてトナーXを得た。該トナーXの重量平均粒径は6.8 μm 、比較無機微粉体Hの遊離率は44体積%であった。該トナーXを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0152】

<比較例9>

比較無機微粉体Iを用いる以外は、比較例1と同様にしてトナーYを得た。該トナーYの重量平均粒径は6.8 μm 、比較無機微粉体Iの遊離率は22体積%であった。該トナーYを参考例1と同様に評価し、評価結果を表2に示した。

【0153】

【表2】

	モード1 濃度				モード1 かぶり				モード2 画像流れ			モード3 画像流れ			潜像担持体傷
	20°C/5% RH	23°C /50%RH	30°C /50%RH	32.5°C /50%RH	20°C/5% RH	23°C /50%RH	30°C /50%RH	32.5°C /50%RH	20°C/5% RH	23°C /50%RH	30°C /50%RH	20°C/5% RH	23°C /50%RH	32.5°C /50%RH	
参考例1	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	C	B	A	なし
参考例2	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	C	B	A	極細微
参考例3	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	B	C	B	B	なし
参考例4	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	C	B	A	なし
参考例5	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	C	B	A	なし
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
実施例2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	極細微
参考例6	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	B	B	なし
参考例7	B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	B	B	なし
参考例8	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	B	B	B	B	なし
実施例11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	なし
参考例9	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	B	C	B	B	なし
参考例10	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	B	B	なし
参考例11	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	なし
参考例12	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	なし
参考例13	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	なし
比較例1	B	A	A	B	A	A	A	B	A	C	D	E	E	D	なし
比較例2	B	A	A	B	A	A	C	C	A	B	B	D	D	B	顕微鏡多量有り
比較例3	A	A	A	B	A	A	C	C	A	B	B	D	C	B	顕微鏡多量有り
比較例4	A	A	A	B	A	A	B	B	A	C	D	D	D	D	なし
比較例5	A	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	傷多量有り
比較例6	C	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	顕微鏡多量有り
比較例7	B	B	B	C	B	A	C	E	A	D	E	E	E	E	顕微鏡多量有り
比較例8	B	B	B	C	B	A	C	E	A	D	E	E	E	E	顕微鏡多量有り
比較例9	A	A	A	B	A	A	C	C	A	C	D	E	E	D	極微

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【 0 1 5 4 】

【図 1】ペロブスカイト型結晶無機微粉体の製造例 4 で示した無機微粉体 D の電子顕微鏡写真（倍率 5 万倍）を描画した画像を示す図である。

【図 2】ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例 7 で示した比較無機微粉体 G の電子顕微鏡写真（倍率 5 万倍）を描画した画像を示す図である。

【図 3】ペロブスカイト型結晶無機微粉体の比較製造例 8 で示した比較無機微粉体 H の電子顕微鏡写真（倍率 5 万倍）を描画した画像を示す図である。

【図 4】本発明において使用する帯電量測定装置の概略的説明図である。

【図 5】クリーニングブレードの侵入量、設定角を示す図である。

10

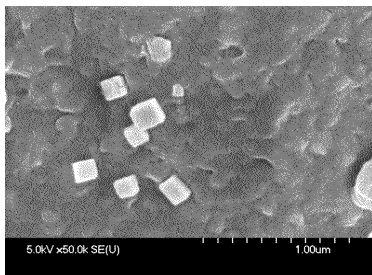
【符号の説明】

【 0 1 5 5 】

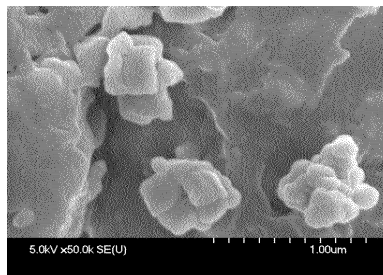
- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 スクリーン
- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 風量調整弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計
- 侵入量
- 設定角

20

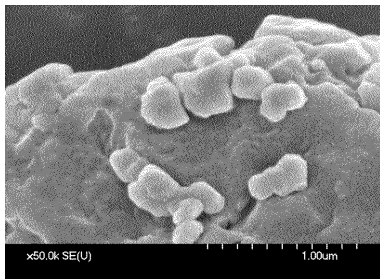
【図 1】



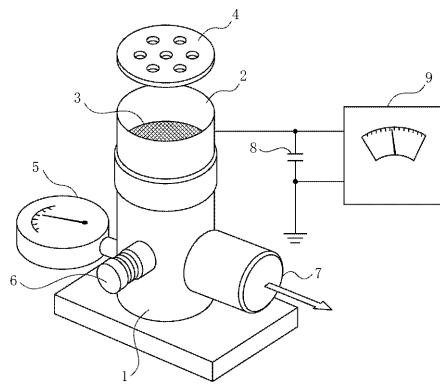
【図 3】



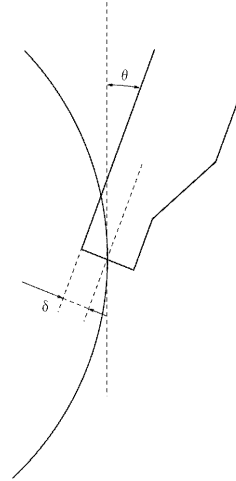
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 梅田 宜良
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 仁科 努

- (56)参考文献 特開平10-010770(JP,A)
特開平05-058633(JP,A)
特開2002-287411(JP,A)
特開2003-186248(JP,A)
特開2001-265051(JP,A)
特開2001-022118(JP,A)
特開2003-043733(JP,A)
特開2003-270838(JP,A)
特開2003-277054(JP,A)
特開平05-034984(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08