

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6643070号  
(P6643070)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/097 (2006.01)

G03G 9/097 3 7 2

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/097 3 7 5

G03G 9/097 3 7 4

G03G 9/08 3 8 1

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-240889 (P2015-240889)	(73) 特許権者	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10日 (2015.12.10)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(65) 公開番号	特開2016-130843 (P2016-130843A)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介
(43) 公開日	平成28年7月21日 (2016.7.21)	(72) 発明者	西川 浩司 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
審査請求日	平成30年12月6日 (2018.12.6)	(72) 発明者	森部 修平 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
(31) 優先権主張番号	特願2015-1936 (P2015-1936)		
(32) 優先日	平成27年1月8日 (2015.1.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー用外添剤の製造方法およびトナーの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂微粒子と、

該樹脂微粒子の表面に埋め込まれた無機微粒子と、

を有する有機無機複合微粒子からなるトナー用外添剤の製造方法であって、

該有機無機複合微粒子の表面には、一部の該無機微粒子が露出しており、

該有機無機複合微粒子は、

(i) 該有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度  $T$  ( ) における損失弾性率を  $G''_T$  [  $dN/m^2$  ] とし、常用対数の損失弾性率の変化率を  $d(\log(G''_T))$  /  $dT$  としたとき、該  $d(\log(G''_T))$  /  $dT$  が温度 60 以上 150 以下の範囲において最小値を示し、前記最小値が -0.10 未満であり、

(ii) 該有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度 180 における損失弾性率を  $(G''_{180})$  としたとき、 $G''_{180}$  が、 $1.0 \times 10^4 dN/m^2$  以上  $1.0 \times 10^7 dN/m^2$  以下であり、

該製造方法が、該樹脂微粒子用の樹脂を有機溶媒に溶解させて溶液を得て、該溶液中に該無機微粒子を添加し、その状態で転相乳化を行なって該有機無機複合微粒子を作製する工程を有する

ことを特徴とするトナー用外添剤の製造方法。

## 【請求項 2】

前記有機無機複合微粒子の一次粒子の個数平均粒径が、30 nm 以上 500 nm 以下で

ある請求項 1 に記載のトナー用外添剤の製造方法。

**【請求項 3】**

前記無機微粒子が、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、酸化亜鉛微粒子、チタン酸ストロンチウム微粒子、酸化セリウム微粒子及び炭酸カルシウム微粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤の製造方法。

**【請求項 4】**

前記無機微粒子が、シリカ微粒子である請求項 1 又は 2 に記載のトナー用外添剤の製造方法。

**【請求項 5】**

前記無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径が、5 nm 以上 100 nm 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー用外添剤の製造方法。

10

**【請求項 6】**

前記樹脂微粒子が、結晶性ポリエステルを含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー用外添剤の製造方法。

**【請求項 7】**

トナー粒子と、該トナー粒子の表面の、有機無機複合微粒子からなるトナー用外添剤と、を有するトナーの製造方法であって、

該トナー粒子を製造する工程と、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項の製造方法によって該トナー用外添剤を製造する工程と、該トナー用外添剤を該トナー粒子に外添する工程と、を有することを特徴とするトナーの製造方法。

20

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、電子写真法の如き画像形成方法に使用されるトナー及びトナー用外添剤に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

30

電子写真画像形成装置には、より高速化、長寿命化、省エネルギー化が求められており、これらに対応する為に、トナーに対しても種々の性能のより一層の向上が求められている。特に、高速化、省エネルギー化の観点から、トナーに対しては、より一層の低温定着性の向上が要求されている。一方で、様々なメディアが使用されるようになり、小サイズ紙を通紙した後に大サイズ紙を通紙した場合に、定着器の端部昇温による端部高温オフセットが発生する場合がある。そのため、低温定着性を伸ばすだけでなく、耐高温オフセット性を維持させることも重要な要素になってきている。

**【0003】**

さらに市場の拡大に伴い、東南アジアや中近東をはじめとした暑い地域での使用頻度も増えているため、そのような地域を想定した高温下でも優れた現像性を維持することが重要な要素になってきている。

40

**【0004】**

そのため、高温下での安定した現像性、より一層の低温定着性の向上、及び、耐高温オフセット性を満足させるべく、種々のトナーが提案されている。

**【0005】**

特許文献 1 では、トナー粒子に結晶性樹脂微粒子を外添することで、低温定着性を向上させることができる提案がなされている。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0006】**

50

【特許文献1】特開2011-17913号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、特許文献1に記載のトナーについて検討を重ねてきた。その結果、特許文献1に係るトナーは、現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性については未だ改善の余地があった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、高速条件下でも現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れたトナー及び外添剤を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、樹脂微粒子と、

該樹脂微粒子の表面に埋め込まれた無機微粒子と、

を有する有機無機複合微粒子からなるトナー用外添剤の製造方法であって、

該有機無機複合微粒子の表面には、一部の該無機微粒子が露出しており、

該有機無機複合微粒子は、

(i) 該有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度T( )における損失弾性率を  $G''_T [dN/m^2]$  とし、常用対数の損失弾性率の変化率を  $d(\log(G''_T)) / dT$  としたとき、該  $d(\log(G''_T)) / dT$  が温度60以上150以下の範囲において最小値を示し、前記最小値が-0.10未満であり、

20

(ii) 該有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度180における損失弾性率を  $(G''_{180})$  としたとき、 $G''_{180}$  が、 $1.0 \times 10^4 dN/m^2$  以上  $1.0 \times 10^7 dN/m^2$  以下であり、

該製造方法が、該樹脂微粒子用の樹脂を有機溶媒に溶解させて溶液を得て、該溶液中に該無機微粒子を添加し、その状態で転相乳化を行なって該有機無機複合微粒子を作製する工程を有する

ことを特徴とするトナー用外添剤の製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、トナー粒子と、

30

該トナー粒子の表面の、有機無機複合微粒子からなるトナー用外添剤と、

を有するトナーの製造方法であって、

該トナー粒子を製造する工程と、

上記の製造方法によって該トナー用外添剤を製造する工程と、

該トナー用外添剤を該トナー粒子に外添する工程と、

を有す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、高速条件下でも現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れたトナー及びトナー用外添剤を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】有機無機複合微粒子1の損失弾性率( $G''$ )のグラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

先に述べたように、トナーに対しては、高速条件下でも現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性をより高いレベルで満足させることができることが求められている。

【0014】

通常、電子写真画像の形成プロセスの高速化に伴うトナーの現像性維持のために無機微粒子を多量に外添することがある。このようなトナーは、現像性は良好となるものの、低

50

温定着性や耐高温オフセット性が劣るものとなることがある。このように、現像性と、低温定着性及び耐高温オフセット性を高いレベルで満たしたトナーを得ることは容易なことではなかった。

【0015】

ここで、本発明者らはトナーの定着プロセスに着目した。特に、電子写真画像形成のプロセス速度が速い電子写真装置においては、未定着トナーが載った紙が、熱定着時に定着器から熱を受けることができるのは、ごく短時間であることに着目した。そしてこの短い加熱時間内で、いかにトナーを溶融させて、トナー粒子同士、及び／又はトナーと紙とを結合させることができるかが、低温定着性の改善には重要であると考えた。

【0016】

そこで本発明者らは、トナー粒子の表面に低温で溶融する材料を外添すれば、短い加熱時間であっても、トナーの表面を溶融させ、トナー粒子同士やトナーと紙とを結合させることができ、低温定着性の改善を図ることができるものと考察した。低温定着性及び耐高温オフセット性を結着樹脂の設計で満足する試みもなされてきたが、プロセス速度の速い電子写真装置においては、定着器から熱を受けることができるのは、ごく短時間である。従って結着樹脂よりも低温で溶融する外添剤で低温定着性及び耐高温オフセット性をコントロールする方がより効果があると考えた。

【0017】

しかしながら、単に低融点材料をトナー粒子に外添しただけでは、トナー表面に低融点材料が存在することにより、帯電性の低下や現像器のトナー担持体への低融点材料の付着を招き、ひいては耐高温オフセット性の低下をも招来する可能性がある。なお、現像剤担持体への低融点材料の付着は、現像剤担持体のトナーに対する帯電付与能力を低下させ、現像性の低下を招来することとなる。

【0018】

そこで、本発明者らは、低融点材料の外添剤に対して、耐高温オフセット性の低下を抑制する工夫を施した。これにより、高速条件下でも現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立できることを見出した。

【0019】

具体的には、本発明者らは、トナー粒子と、該トナー粒子の表面に以下の特徴を有する有機無機複合微粒子とを有するトナーを用いることで、現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性を高いレベルで同時に満足することを見出した。有機無機複合微粒子としては、樹脂微粒子と、樹脂微粒子の表面に埋め込まれた無機微粒子とを有し、該有機無機複合微粒子の表面には、一部の該無機微粒子が露出しており、有機無機複合微粒子は、下記 i ) および i i ) の関係を満たすことを特徴とする。

i ) 該有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度  $T$  ( ) における損失弾性率を  $G''_T$  [  $dN/m^2$  ] とし、常用対数の損失弾性率の変化率を  $d(\log(G''_T)) / dT$  としたとき、

$d(\log(G''_T)) / dT$  が温度 60 以上 150 以下の範囲において最小値を示し、前記最小値が -0.10 未満であり、

i i ) 有機無機複合微粒子の粘弾性測定において、温度 180 における損失弾性率を  $G''_{180}$  としたとき、 $G''_{180}$  が、 $1.0 \times 10^4 dN/m^2$  以上  $1.0 \times 10^7 dN/m^2$  以下である。

【0020】

低温定着性は、有機無機複合微粒子の常用対数の損失弾性率の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  をコントロールすることが重要である。変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  は値が 0 より小さいほど、つまり傾きが 0 より小さいほど、損失弾性率  $G''_T$  が急激に低下することを示している。損失弾性率  $G''_T$  が急激に低下するとは、温度  $T$  において、有機無機複合微粒子が瞬時に溶融することを示している。

【0021】

有機無機複合微粒子の常用対数の損失弾性率の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  が

10

20

30

40

50

、温度 60 以上 150 以下の範囲において最小値を示すとは、温度に対する損失弾性率  $G''_T$  の変化が最も大きくなる点を有することである。つまり傾きが最も小さくなる点を、60 以上 150 以下の範囲に有することである。低温定着時にトナーが定着器から受ける熱を考えると、温度 60 以上 150 以下の範囲に最小値を示すことが重要である。

#### 【0022】

温度 60 以上 150 以下の範囲における常用対数の損失弾性率の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  の最小値が -0.10 未満であると、有機無機複合微粒子は、定着器から受けた熱により短時間で溶融する。そして、トナー表面に存在する有機無機複合微粒子が短時間で溶融することにより、トナー粒子同士やトナーと紙とを速やかにつなげることができるために、低温定着性が良化する。

10

#### 【0023】

常用対数の損失弾性率の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  の最小値を示す温度が 60 未満の場合は、現像性が低下しやすくなる。また 150 より大きい場合は、低温定着性の改善効果が得られにくくなる。

#### 【0024】

温度 60 以上 150 以下の範囲における常用対数の損失弾性率の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  の最小値が -0.10 より大きい場合は、有機無機複合微粒子を定着器からの熱で短時間で溶融させることが困難となり、低温定着性の改善効果を得ることが困難となる。

20

#### 【0025】

耐高温オフセット性は、温度 180 における損失弾性率  $G''_{180}$  をコントロールすることが重要である。損失弾性率  $G''_{180}$  が大きいほど、熱が受けた時にも高い弾性を有することを示している。有機無機複合微粒子が弾性を有すると、定着ローラが高温であっても、有機無機複合微粒子は定着ローラとの離型性に優れる。その結果、有機無機複合微粒子が外添されたトナーと定着ローラとの離型性も良くなるため、高温オフセットが発生しにくくなる。

#### 【0026】

有機無機複合微粒子の温度 180 における損失弾性率  $G''_{180}$  が、 $1.0 \times 10^4 dN / m^2$  以上  $1.0 \times 10^7 dN / m^2$  以下であると、耐高温オフセット性が良化する。定着ローラが、高温オフセットが発生しやすい高温になった場合でも、有機無機複合微粒子が定着ローラからの離型性に優れるためと推測している。

30

#### 【0027】

温度 180 における損失弾性率  $G''_{180}$  が、 $1.0 \times 10^4 dN / m^2$  未満の場合は、耐高温オフセット性が悪化しやすい。また、 $1.0 \times 10^7 dN / m^2$  より大きい場合は、定着時に有機無機複合微粒子が弾性変形しにくくなるために、定着ローラからの離型性が不十分となり、定着ローラを汚染することでオフセットが発生しやすくなる。

#### 【0028】

本発明に係る有機無機複合微粒子は、樹脂微粒子と、樹脂微粒子の表面に埋め込まれた無機微粒子を有し、有機無機複合微粒子の表面には、一部の無機微粒子が露出している。樹脂微粒子に無機微粒子が埋め込まれた構造を有していることで、樹脂微粒子の強度が上がりやすくなる。その結果、温度 180 における損失弾性率  $G''_{180}$  を  $1.0 \times 10^4 dN / m^2$  以上  $1.0 \times 10^7 dN / m^2$  以下にすることができる。また、樹脂微粒子に無機微粒子が埋め込まれていることで、有機無機複合微粒子の帶電性を高めやすくなり、トナーの現像性の改良を図ることができる。

40

#### 【0029】

さらに、このような有機無機複合微粒子によれば、樹脂微粒子と現像剤担持体との直接的な接触機会を減少させることができるために、現像剤担持体の表面に樹脂が付着することを抑制できる。その結果として、現像性の低下を抑制することができる。

#### 【0030】

50

樹脂微粒子と無機微粒子とを複合せずに、樹脂微粒子の部分だけを外添剤として使用した場合は、所望の弹性特性が得られないために耐高温オフセット性が悪化しやすい。また帶電性も劣るために現像性が低下しやすい。樹脂微粒子と無機微粒子とを複合せずに、無機微粒子の部分だけを外添剤として使用した場合は、低温定着性を良化させることも高温オフセットを抑えることも難しくなる。

【0031】

このように、有機無機複合微粒子を外添剤として用いると、高速条件下での現像性、低温定着性及び耐高温オフセット性に効果的である。

【0032】

本発明に係る有機無機複合微粒子を得る方法としては、公知の方法を用いることができる。

10

【0033】

例えば、樹脂微粒子に対して無機微粒子を打ち込んで、有機無機複合微粒子を作製する方法では、まずは樹脂微粒子を作製する。樹脂微粒子の作製方法は、樹脂を冷凍粉碎して微粒子化する方法や、樹脂を溶剤に溶解させて転相乳化により樹脂微粒子を得る方法が挙げられる。そして、得られた樹脂微粒子に無機微粒子を打ち込む方法としては、ハイブリダイザー（奈良機械製作所社製）、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ハイフレックスグラル（アーステクニカ社製）等を用いることができる。樹脂微粒子と無機微粒子をこれらの装置で処理することで、樹脂微粒子の表面に無機微粒子を埋め込み、有機無機複合微粒子を作製することができる。

20

【0034】

また、無機微粒子の存在下で樹脂微粒子を乳化重合で作製して、有機無機複合微粒子を作製することもできる。また、樹脂を有機溶媒に溶解させ、その溶液中に無機微粒子を添加しておき、この状態で転相乳化を行なう方法でも、樹脂微粒子に無機微粒子が埋め込まれた構造を有する有機無機複合微粒子を作製することができる。

【0035】

トナーに樹脂微粒子だけが外添された状態で、さらに無機微粒子を外添する場合や、樹脂微粒子と無機微粒子を同時に外添する場合は、樹脂微粒子上へ無機微粒子が付着する程度にとどまりやすい。そのため、樹脂微粒子への埋め込みが不十分である場合が多く、本発明の効果を得られにくい。

30

【0036】

樹脂を溶解させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン等が使用できる。

【0037】

樹脂微粒子と無機微粒子とを同時に外添する場合や、樹脂微粒子と無機微粒子を順番に外添する場合は、トナー粒子上で樹脂微粒子と無機微粒子が凝集などを起こして、見かけ上、一体の有機無機複合微粒子となっている場合がある。しかし、この方法では樹脂微粒子と無機微粒子との均一性が不十分であったり、無機微粒子の樹脂微粒子への埋め込みが不十分である場合が多いため、本発明の効果を得られにくい。

【0038】

40

本発明に係る有機無機複合微粒子を構成する無機微粒子の例としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、酸化亜鉛微粒子、チタン酸ストロンチウム微粒子、酸化セリウム微粒子及び炭酸カルシウム微粒子等を挙げることができる。これらの微粒子群の中から任意の組み合わせで選択される2種以上を用いることもできる。

【0039】

特に、無機微粒子としてシリカ微粒子を用いた有機無機複合微粒子を外添してなる本発明に係るトナーは、特に優れた帶電性を備えたものとなるため、好ましい。シリカ微粒子は、ヒュームドシリカのように乾式法で得られたものを用いても良く、ゾルゲル法のような湿式法で得られたものを用いることもできる。

【0040】

50

無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上 100 nm 以下であると、樹脂微粒子の表面を覆いやすく、現像剤担持体汚染の抑制により現像性に効果がある。

【0041】

本発明に係る有機無機複合微粒子は、所定の損失弾性率を有することができれば、樹脂微粒子の樹脂の種類は特に限定されない。しかしながら、より一層の低温定着性の改善を図る上では、樹脂微粒子に結晶性ポリエステルを含有させることが好ましい。

【0042】

樹脂微粒子に結晶性ポリエステルを含有させる場合においては、結晶性ポリエステルは、ジオール成分と酸（ジカルボン酸）成分との縮重合によって得られる。当該結晶性ポリエステルの合成に使用可能な脂肪族ジオールとしては、例えば以下のものを挙げることが出来る。1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール等。これらは、各々単独で、または、混合して用いることもできる。なお、本発明に係る脂肪族ジオールは、これらに限定されるものではない。

【0043】

また、当該脂肪族ジオールとしては、二重結合を持つ脂肪族ジオールを用いることもできる。前記二重結合を持つ脂肪族ジオールとしては、例えば以下のものを挙げることが出来る。

【0044】

2-ブテン-1,4-ジオール、3-ヘキセン-1,6-ジオール、4-オクテン-1,8-ジオール等。

【0045】

次に、当該結晶性ポリエステルの合成に用いることのできる酸成分について述べる。

【0046】

当該結晶性ポリエステルの合成に用い得る酸成分としては、多価カルボン酸が好ましい。

【0047】

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば以下のものを挙げることができる。テルペニカルボン酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸。あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物。これらのうち、セバシン酸、アジピン酸、1,10-デカンジカルボン酸あるいはその低級アルキルエステルや酸無水物等が好ましい。これらは、単独で、または、混合して用いることも可能である。また、脂肪族ジカルボン酸はこれらに限定されるものではない。

【0048】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば以下を挙げることができる。テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等。中でも、テレフタル酸は、入手容易性、低融点のポリマーを形成しやすいという点で好ましい。

【0049】

さらに、当該酸成分としては、二重結合を有するジカルボン酸を用いることもできる。このようなジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸等が挙げられる。また、これらの低級アルキルエステル、酸無水物を用いることもできる。中でも、コストの点で、フマル酸、マレイン酸が好

10

20

30

40

50

ましい。

【0050】

前記結晶性ポリエステルの製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができる。例えば、モノマーの種類に応じて、直接重縮合やエステル交換法を適宜使い分けて製造することができる。

【0051】

前記結晶性ポリエステルの製造は、重合温度180以上230以下の間で行うのが好ましく、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら前記モノマーを反応させるのが好ましい。

10

【0052】

モノマーが、反応温度下で溶解または相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させるのがよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーとそのモノマーと重縮合予定の酸またはアルコールとを縮合させておいてから主成分とともに重縮合させるのが好ましい。

【0053】

前記結晶性ポリエステルの製造において使用可能な触媒としては、例えばチタン触媒やスズ触媒を挙げることができる。

20

【0054】

チタン触媒の例としては、例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等が挙げられる。また、スズ触媒の例としては、例えば、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド等が挙げられる。

20

【0055】

本発明に係る有機無機複合微粒子は、表面が有機ケイ素化合物又はシリコーンオイルで処理されていることが好ましい。有機ケイ素化合物又はシリコーンオイルで処理することによって、外添剤の疎水性を高めることができるために、高温高湿環境においても安定した現像性を有するトナーとすることができます。

30

【0056】

有機ケイ素化合物やシリコーンオイルによって表面処理されてなる外添剤の製造方法としては、有機無機複合微粒子に表面処理を施す方法、及び、有機ケイ素化合物やシリコーンオイルで予め表面処理した無機微粒子を樹脂と複合化させる方法が挙げられる。

【0057】

有機無機複合微粒子または有機無機複合微粒子に使用される無機微粒子は、有機無機複合微粒子または無機微粒子と、反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物で化学的に処理することによって疎水化することができる。

【0058】

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子を有機ケイ素化合物で処理する。有機ケイ素化合物の例としては、以下のものが挙げられる。

40

【0059】

ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、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

50

トキシシラン、1-ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラ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および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0060】

有機無機複合微粒子、または有機無機複合微粒子に使用される無機微粒子は、シリコーンオイル処理されていても良く、また、上記疎水化処理と併せて処理されても良い。

【0061】

好みしいシリコーンオイルとしては、25における粘度が30mm<sup>2</sup>/s以上1000mm<sup>2</sup>/s以下のものが用いられる。このようなシリコーンオイルの具体例としては、10例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0062】

シリコーンオイル処理の方法としては、以下の方法が挙げられる。シランカップリング剤で処理されたシリカ微粒子とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法。ベースとなるシリカ微粒子にシリコーンオイルを噴霧する方法。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粒子を加え混合し、溶剤を除去する方法がより好みしい。

【0063】

本発明に係る有機無機複合微粒子の一次粒子の個数平均粒径は、30nm以上500nm以下であることが好みしい。一次粒子の個数平均粒径が30nm以上500nm以下であると、定着器から熱を受けた時に有機無機複合微粒子そのものが溶融するのに好みしく、さらにトナー粒子同士やトナーと紙を強固につなげることができて低温定着性に効果がある。また、現像性の維持にも効果がある。また、定着ローラとの離型性も優れるために、耐高温オフセット性にも効果が得られる。

【0064】

本発明に係る有機無機複合微粒子に含まれる無機微粒子の添加量は、有機無機複合微粒子100質量部に対して、10質量部以上80質量部以下であることが、本発明の効果を得る上で好みしい。

【0065】

本発明に係るトナーは、有機無機複合微粒子以外の他の外添剤を含んでいても構わない。特にトナーの流動性や帯電性を向上させるために、他の外添剤として流動性向上剤を添加してもよい。

【0066】

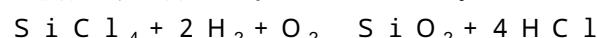
流動性向上剤としては、以下のものを用いることができる。

【0067】

例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ；酸化亜鉛、酸化スズの如き酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムの如き複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩化合物等。

【0068】

好みしい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素炎中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。



10

20

30

40

50

## 【0069】

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。

## 【0070】

流動性向上剤は、一次粒子の個数平均粒径が5nm以上30nm以下であると、高い帯電性と流動性を持たせることができるので好ましい。

## 【0071】

さらには、本発明に用いられる流動性向上剤としては、前記ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。疎水化処理は、有機無機複合微粒子または有機無機複合微粒子に使用される無機微粒子への表面処理と同様の方法を用いることができる。

10

## 【0072】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下のものが好ましい。

## 【0073】

トナー粒子100質量部に対して、流動性向上剤を総量で、0.01質量部以上3質量部以下使用することが好ましい。

## 【0074】

本発明のトナーは、一成分現像剤として用いることができ、またキャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものがすべて使用可能である。具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物が好ましくは使用される。

20

## 【0075】

また、キャリアコア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂等による被覆層を設けたキャリアが好ましく使用される。

## 【0076】

次に、本発明に係るトナー粒子について説明する。

30

## 【0077】

まず、本発明に係るトナー粒子に用いられる結着樹脂について説明する。

## 【0078】

結着樹脂としては、例えばポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。特に、極性を有する荷電制御剤をトナー粒子に均一に分散させるという観点から、一般的に高い極性を有するポリエステル樹脂を含有することが、現像性の点で好ましい。

## 【0079】

結着樹脂は、トナーの保存安定性という観点で、ガラス転移点(Tg)が30以上70以下であることが好ましい。

40

## 【0080】

本発明に係るトナーは更に磁性粒子を含有させ磁性トナーとしても使用しても構わない。この場合、磁性粒子は着色剤の役割をかねることもできる。

## 【0081】

本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトのような酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ビスマス、カルシウム、マンガン、チタン、タンクステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物が挙げられる。

## 【0082】

50

これらの磁性粒子は平均粒子径が 2  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。トナー中に含有させる磁性粒子の量としては、結着樹脂 100 質量部に対し 20 質量部以上 200 質量部以下であることが好ましい。

【0083】

本発明に用いられる着色剤の例を以下に挙げる。

【0084】

黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、グラフト化カーボンや以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用可能である。イエロー着色剤としては、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、メチノン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。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、アントラキノン、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、ペリレン化合物等が挙げられる。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、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。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。

【0085】

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。

【0086】

本発明に係るトナーは更にワックスを含有してもよい。ワックスの具体例としては、例えば、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、ポリオレフィン共重合物、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、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；
- ・酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族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物；
- ・キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；
- ・蜜ろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；
- ・オゾケライト、セレシン、ペトローラクタムの如き鉱物系ワックス；
- ・モンタン酸エステルワックス、カスタークリスチ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類；
- ・脱酸カルナバワックスの如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したもの等。

【0087】

更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、或いは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；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；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いは更に長鎖のアルキル基を有するアルキ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；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、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の如き飽和脂肪族ビスアミド；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の如き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の如き芳香族系ビスアミド；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の如き脂肪族金属塩（一般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の如

10

20

30

40

50

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；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；植物性油脂を水素添加すること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が挙げられる。

【0088】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものも好適に用いることができる。さらに、低分子量固体脂肪酸、低分子量固体アルコール、低分子量固体化合物等の不純物を除去したワックスも好適に用い得る。

【0089】

離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精蠅株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトローライト社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）が挙げられる。

【0090】

本発明に係るトナーには、その帯電性を安定化するために電荷制御剤を用いることが好ましい。このような電荷制御剤としては、本発明に用いられる結着樹脂の末端に存在する酸基あるいは水酸基と中心金属が相互作用し易い、有機金属錯体、キレート化合物が有効である。その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩が挙げられる。

【0091】

使用できる電荷制御剤の具体的な例としては、Spilon Black TRH、T-77、T-95（保土谷化学工業社）、BONTRON（登録商標）S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89（オリエント化学工業社）が挙げられる。また、電荷制御樹脂も上述の電荷制御剤と併用することもできる。

【0092】

本発明に係るトナー粒子の製造方法は特に限定されず、例えば粉碎法や、乳化重合法、懸濁重合法及び溶解懸濁法などのいわゆる重合法を用いることができる。

【0093】

粉碎法では、まず、トナー粒子を構成する結着樹脂、着色剤、ワックス、電荷制御剤等を、ヘンシェルミキサー、ポールミル等の混合機により充分に混合する。次いで、得られた混合物を二軸混練押出機、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後、粉碎及び分級を行う。これによって、本発明に係るトナー粒子を得られる。

【0094】

さらに必要に応じ所望の外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に係るトナーを得ることができる。

【0095】

混合機としては、以下のものが挙げられる。ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；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）。

【0096】

混練機としては、以下のものが挙げられる。KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシン

10

20

30

40

50

グロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；M S 式加圧ニーダー、ニダーラーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）。

【0097】

粉碎機としては、以下のものが挙げられる。カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）。

10

【0098】

分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロンクラッシャイナー、スペディッククラシファイナー（セイシン企業社製）；ターボクラッシャイナー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）。

20

【0099】

本発明のトナーに係る各種物性の測定について以下に説明する。

【0100】

有機無機複合微粒子が外添されたトナーから、有機無機複合微粒子の物性を測定する場合は、トナーから有機無機複合微粒子を分離して測定することができる。トナーをメタノールに超音波分散させて有機無機複合微粒子を外して、24時間静置する。沈降したトナー粒子と上澄み液に分散した有機無機複合微粒子とを分離、回収し、十分に乾燥させることで、それぞれ単離することができる。

30

【0101】

＜有機無機複合微粒子の損失弾性率（G”）の測定方法＞

有機無機複合微粒子の樹脂の損失弾性率（G”）は、回転平板型レオメーター「ARES」（TA INSTRUMENTS 社製）を用いて測定する。

【0102】

30

測定試料としては、25℃の環境下で、錠剤成型器を用いて、トナーを直径7.9mm、厚さ2.0±0.3mmの円板状に加圧成型（15kN、常温で1分間加圧）した試料を用いる。

【0103】

該試料をパラレルプレートに装着し、室温（25℃）から120℃に15分間で昇温して、試料の形を整えた後、粘弾性の測定開始温度まで冷却し、測定を開始する。この際、初期のノーマルフォースが0になるようにサンプルをセットすることが、重要である。また、以下に述べるように、その後の測定においては、自動テンション調整（Auto Tension Adjustment ON）にすることで、ノーマルフォースの影響をキャンセルできる。

40

【0104】

測定は、以下の条件で行う。

- (1) 直径7.9mmのパラレルプレートを用いる。
- (2) 周波数（Frequency）は6.28rad/secとする。
- (3) 印加歪初期値（Strain）を0.1%に設定する。
- (4) 35~185℃の間を、昇温速度（Ramp Rate）2.0%/minで測定を行う。尚、測定においては、以下の自動調整モードの設定条件で行う。自動歪み調整モード（Auto Strain Mode）で測定を行う。30秒おき、すなわち1おきに粘弾性データを測定する。
- (5) 最大歪（Max Applied Strain）を20.0%に設定する。

50

(6) 最大トルク (Max Allowed Torque) 200.0 g・cm とし、最低トルク (Min Allowed Torque) 0.2 g・cm と設定する。

(7) 歪み調整 (Strain Adjustment) を 20.0% of Current Strain と設定する。測定においては、自動テンション調整モード (Auto Tension Mode) を採用する。

(8) 自動テンションディレクション (Auto Tension Direction) をコンプレッション (Compression) と設定する。

(9) 初期 static force (Initial Static Force) を 10.0 g、自動テンションセンシティビティ (Auto Tension Sensitivity) を 40.0 g と設定する。 10

(10) 自動テンション (Auto Tension) の作動条件は、サンプルモデュラス (Sample Modulus) が  $1.0 \times 10^3$  (Pa) 以上である。

#### 【0105】

上記の測定によって、温度 (T) に対する損失弾性率 (G'') 曲線を得る。得られた損失弾性率 (G'') 曲線をもとに、温度 (T) における損失弾性率を ( $G''_T$ ) したとき、損失弾性率 ( $G''_T$ ) の常用対数 ( $\log(G''_T)$ ) の変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  を以下のようにして求める。

#### 【0106】

まず測定温度 T に対して、隣り合う前後の 2 点 ( $T - 1.0$ ,  $T + 1.0$ ) の測定データ間の傾き 1 を求める。 20

$$1 = \{ \log(G''_{T+1.0}) - \log(G''_{T-1.0}) \} / \{ (T + 1.0) - (T - 1.0) \} = \{ \log(G''_{T+1.0}) - \log(G''_{T-1.0}) \} / 2.0$$

#### 【0107】

この 1 を温度 (T) における変化率  $d(\log(G''_T)) / dT$  のデータとする。

#### 【0108】

測定中に損失弾性率 (G'') が  $1.0 \times 10^3 dN / m^2$  より低くなった場合は、その時点で測定を終了する。他の外添剤でも同様の方法で測定する。

#### 【0109】

<有機無機複合微粒子の一次粒子の個数平均粒径の測定方法>

有機無機複合微粒子の一次粒子の個数平均粒径の測定は、走査型電子顕微鏡「S-4800」(商品名; 日立製作所製) を用いて行う。有機無機複合微粒子が外添されたトナーを観察して、最大 20 万倍に拡大した視野において、ランダムに 100 個の有機無機複合微粒子の一次粒子の長径を測定して個数平均粒径を求める。観察倍率は、有機無機複合微粒子の大きさによって適宜調整する。他の外添剤でも同様の方法で測定する。 30

#### 【0110】

<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、100  $\mu m$  のアーチ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。 40

#### 【0111】

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。

#### 【0112】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行った。

#### 【0113】

10

20

30

40

50

前記専用ソフトの「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  $\mu\text{m}$ 」（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  $\mu\text{A}$ 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。

#### 【0114】

前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピ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2  $\mu\text{m}$ から60  $\mu\text{m}$ までに設定する。

#### 【0115】

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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」（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。

(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。

(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)を算出する。尚、前記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。

#### 【実施例】

#### 【0116】

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が、本発明はこれらに制約されるものではない。なお、以下の材料における部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

#### 【0117】

結晶性樹脂として、下記表1に示す結晶性樹脂1～3を用意した。結晶性樹脂の合成に用いたモノマーと吸熱ピークも表1示す。

#### 【0118】

10

20

30

40

【表1】

	組成	吸熱ピーク (℃)
結晶性樹脂1	ポリエチル樹脂 (セバシ酸/1,12-ドデカジオール)	85
結晶性樹脂2	ポリエチル樹脂 (フマル酸/1,6-ヘキサンジオール)	115
結晶性樹脂3	ポリエチル樹脂 (セバシ酸/1,9-ドデカジオール)	65

## 【0119】

10

## &lt;有機無機複合微粒子1の製造例&gt;

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、結晶性樹脂1を10gとトルエン40gを仕込み、60に加熱して溶解した。

## 【0120】

20

次いで、攪拌しながら、ジアルキルスルホコハク酸塩（商品名：サンモリンOT 70、三洋化成工業（株）社製）を0.8g、ジメチルアミノエタノールを0.17g、無機微粒子として、オルガノシリカゾル（シリカ微粒子、商品名：オルガノシリカゾルMEK ST 40、日産化学工業製、平均粒子径15nm、固体質量比40%）を20g添加した。続いて攪拌しながら、60gの水を2g/分の速度で添加しながら、転相乳化を行った。続いて温度を40に設定して窒素を100ml/分でバブリングしながらトルエンを飛ばすことで、有機無機複合微粒子1の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0121】

## &lt;有機無機複合微粒子2の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の製造例において、用いる樹脂を結晶性樹脂2とし、ジメチルアミノエタノールを0.56gとした。それ以外は、有機無機複合微粒子1の製造例と同様にして、有機無機複合微粒子2の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0122】

30

## &lt;有機無機複合微粒子3の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の製造例において、用いる樹脂を結晶性樹脂3とし、ジメチルアミノエタノールを0.11gとした。それ以外は、有機無機複合微粒子1の製造例と同様にして、有機無機複合微粒子3の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0123】

40

## &lt;有機無機複合微粒子4の製造例&gt;

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、860gの水、無機微粒子として、196gのオルガノシリカゾル（シリカ微粒子、商品名：オルガノシリカゾルMEK ST 40、日産化学工業社製：平均粒子径15nm、固体質量比40%）を投入した。続いて20gのアクリル酸ブチル、78gのスチレンを添加して、攪拌しつつ60まで加熱昇温し、乳化粒子溶液を作製した。続いて乳化粒子溶液中に重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)50質量%トルエン溶液5gを添加し、60で4時間保持し重合反応させた。その後、ろ過、乾燥して有機無機複合微粒子4を得た。

## 【0124】

## &lt;有機無機複合微粒子5の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の製造例において、オルガノシリカゾルの添加量を10gとした以外は、有機無機複合微粒子1の製造例と同様にして、有機無機複合微粒子5の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0125】

50

## &lt;樹脂微粒子1の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の製造例において、オルガノシリカゾルを使わなかった以外は、有機無機複合微粒子1の製造例と同様にして、樹脂微粒子1の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0126】

## &lt;樹脂微粒子2の製造例&gt;

有機無機複合微粒子4の製造例において、オルガノシリカゾルを使わなかった以外は、有機無機複合微粒子4の製造例と同様にして、樹脂微粒子2の分散液を得た。分散液の固形分濃度は30%に調整した。

## 【0127】

10

## &lt;トナー粒子1の製造例&gt;

- ・非晶性ポリエスチル樹脂(  $T_g$  : 59、軟化点  $T_m$  : 112) : 100質量部
- ・磁性酸化鉄粒子 : 75質量部
- ・フィッシャートロブッシュワックス(サゾール社製C105、融点 : 105) : 2質量部
- ・荷電制御剤(保土谷化学工業社製、 $T$  - 77) : 2質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸押出機(商品名:PCM-30、池貝鉄工所社製)を用いて、吐出口における溶融物温度が150になるように、温度を設定し、溶融混練した。

## 【0128】

20

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、粉碎機(商品名:ターボミルT250、ターボ工業社製)を用いて微粉碎した。得られた微粉碎粉末をコアンド効果を利用した多分割分級機を用いて分級して、重量平均粒径(  $D_4$  ) 7.2  $\mu\text{m}$  のトナー粒子1を得た。トナー粒子1の軟化点  $T_m$  は120であった。

## 【0129】

## &lt;トナー1の製造例&gt;

トナー粒子1への有機無機複合微粒子の外添は、以下のように湿式で行った。

## 【0130】

水2000質量部に「コンタミノンN」(商品名、和光純薬工業社製)を添加し、更に100質量部のトナー粒子を分散させた。得られたトナー粒子分散液を攪拌しながら3質量部の有機無機複合微粒子1の分散液(固形分濃度は30%)を添加した。続いて温度を50に保持し、2時間攪拌を続け、トナー粒子1の表面へ有機無機複合微粒子1を付着させた。次いで、ろ過、乾燥をすることで、トナー粒子1の表面に有機無機複合微粒子1が外添された粒子を得た。さらにこの粒子に対して、ヒュームドシリカ(  $BET$  : 200  $\text{m}^2/\text{g}$  )を100質量部のトナー粒子1に対して1.5質量部となる量で、ヘンシェルミキサーを用いて外添混合した。更に、外添された粒子を目開き150  $\mu\text{m}$  のメッシュで篩い、トナー1を得た。有機無機複合微粒子1の物性を表3に示す。有機無機複合微粒子1の損失弾性率(  $G''$  )のグラフを図1に示す。

30

## 【0131】

40

## &lt;トナー2の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに有機無機複合微粒子2を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、トナー2を得た。有機無機複合微粒子2の物性を表3に示す。

## 【0132】

## &lt;トナー3の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに有機無機複合微粒子3を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、トナー3を得た。有機無機複合微粒子3の物性を表3に示す。

## 【0133】

50

## &lt;トナー4の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに有機無機複合微粒子5を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、トナー4を得た。有機無機複合微粒子5の物性を表3に示す。

## 【0134】

## &lt;比較トナー1の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに有機無機複合微粒子4を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、比較トナー1を得た。有機無機複合微粒子4の物性を表3に示す。

## 【0135】

## &lt;比較トナー2の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに樹脂微粒子1を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、比較トナー2を得た。樹脂微粒子1の物性を表3に示す。損失弾性率(G'')は85で $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ より低くなつたので、その時点で測定を中止した。

## 【0136】

## &lt;比較トナー3の製造例&gt;

有機無機複合微粒子1の代わりに樹脂微粒子2を用いた以外は、トナー1の製造例と同様にして、比較トナー3を得た。樹脂微粒子2の物性を表3に示す。損失弾性率(G'')は122で $1.0 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ より低くなつたので、その時点で測定を中止した。

## 【0137】

## &lt;比較トナー4の製造例&gt;

100質量部のトナー粒子1に対して、コロイダルシリカ(粒径:120nm)0.9質量部とヒュームドシリカ(BET:200m<sup>2</sup>/g)1.5質量部を、ヘンシェルミキサーを用い外添混合し、目開き150μmのメッシュで篩い、比較トナー4を得た。コロイダルシリカの物性を表3に示す。損失弾性率(G'')の測定はできなかつた。

## 【0138】

トナー1~4、比較トナー1~4に使用した外添剤と、トナー粒子100質量部に対する外添剤の添加量を表2に示す。有機無機複合微粒子、樹脂微粒子、コロイダルシリカの物性を表3に示す。また、走査型電子顕微鏡での観察で、有機無機複合微粒子1~5は、いずれも樹脂微粒子に無機微粒子が埋め込まれてあり、一部の無機粒子が樹脂微粒子の表面から露出していることを確認した。

## 【0139】

## 【表2】

トナー	トナー粒子	外添剤添加量(トナー粒子100質量部に対して)		
		有機無機複合微粒子1	0.9	ヒュームドシリカ
トナー1	トナー粒子1	有機無機複合微粒子1	0.9	ヒュームドシリカ
トナー2	トナー粒子1	有機無機複合微粒子2	0.9	ヒュームドシリカ
トナー3	トナー粒子1	有機無機複合微粒子3	0.9	ヒュームドシリカ
トナー4	トナー粒子1	有機無機複合微粒子5	0.9	ヒュームドシリカ
比較トナー1	トナー粒子1	有機無機複合微粒子4	0.9	ヒュームドシリカ
比較トナー2	トナー粒子1	樹脂微粒子1	0.9	ヒュームドシリカ
比較トナー3	トナー粒子1	樹脂微粒子2	0.9	ヒュームドシリカ
比較トナー4	トナー粒子1	コロイダルシリカ	0.9	ヒュームドシリカ

## 【0140】

10

30

40

【表3】

トナー	有機無機複合微粒子・樹脂微粒子・コロイドシリカの物性			
	一次粒子の 個数平均粒径 (D1) / (nm)	$d(\log(G''_{\text{r}}))/dT$ が 最小値を示す温度 (°C)	$d(\log(G''_{\text{r}}))/dT$ の 最小値	損失弾性率( $G''_{180}$ ) ( $dN/m^2$ )
トナー1	135	79	-0.23	$3.3 \times 10^6$
トナー2	122	110	-0.20	$5.6 \times 10^6$
トナー3	98	62	-1.09	$9.0 \times 10^5$
トナー4	252	80	-0.16	$4.8 \times 10^4$
比較トナー1	129	68	-0.09	$4.0 \times 10^5$
比較トナー2	140	83	-2.73	180°Cまで到達せず
比較トナー3	152	91	-2.84	180°Cまで到達せず
比較トナー4	120	測定不能	測定不能	測定不能

## 【0141】

## &lt;実施例1&gt;

本実施例において評価に用いる装置は、市販の磁性一成分方式のプリンター H P L a s e r J e t E n t e r p r i s e 6 0 0 M 6 0 3 d n (ヒューレットパッカード社製: プロセススピード 3 5 0 m m / s ) を用いた。この評価機において、トナー1を用いて下記の評価を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0142】

## [現像性の評価]

トナーを所定のプロセスカートリッジに充填した。印字率 2 % となる横線パターンを 2 枚 / 1 ジョブとして、ジョブとジョブの間に装置がいったん停止してから次のジョブが始まるように設定したモードで、計 5 0 0 0 枚の画出し試験を実施し、10 枚目と 5 0 0 0 枚目での画像濃度を測定した。評価は常温常湿下 ( 温度 2 5 . 0 、相対湿度 6 0 % ) と、現像性に厳しい高温高湿下 ( 温度 3 2 . 5 、相対湿度 8 5 % ) で行った。画像濃度は、反射濃度計であるマクベス濃度計 (マクベス社製) で S P I フィルターを使用して、5 m m 丸のベタ画像の反射濃度を測定することにより測定した。数値が大きい方が良いことを示す。

## 【0143】

## [低温定着性の評価]

定着装置の定着温度を任意に設定できるように改造した。この装置を用いて、定着器の温度 1 8 0 以上 2 2 0 以下の範囲で 5 おきに温調して、ボンド紙 ( 7 5 g / m<sup>2</sup> ) に画像濃度が 0 . 6 乃至 0 . 6 5 となるようにハーフトーン画像を出力する。得られた画像を 4 . 9 k P a の荷重をかけたシルボン紙で 5 往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が 1 0 % 以下になる最も低い温度をもって、低温定着性の評価とした。この温度が低い方が低温定着性が良いことを示す。

## 【0144】

## [耐高温オフセット性の評価]

高温オフセットが発生しやすい評価条件にするために、プリンターのプロセススピードを 3 5 0 m m / s から 2 0 0 m m / s に改造した。評価には 6 6 g / m<sup>2</sup> の普通紙を使用した。A 5 サイズの紙に、印字率 2 % の横線パターンを、5 0 0 枚画出しした後、連続して A 4 サイズの紙に印字率 2 % の横線パターンを、1 0 0 枚画出しした。A 4 サイズ紙端部に何枚目まで端部オフセットが発生しているかを目視で観察し、以下の基準で評価した。少ない枚数で高温オフセットが消失するトナーが端部高温オフセットに優れた耐性を有していることを示す。評価は常温常湿環境下 ( 2 5 . 0 , 6 0 % R H ) で行った。

## 【0145】

実施例1に関しては、何れも良好な結果が得られた。

## 【0146】

&lt;実施例2～4、比較例1～4&gt;

トナー2乃至4、比較トナー1乃至4を用いて実施例1と同様の評価を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0147】

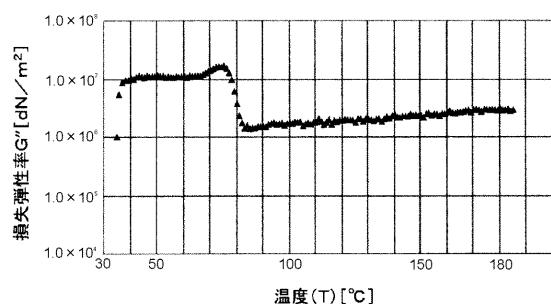
【表4】

	トナー	常温常湿環境 (25.0°C, 60%RH)		高温高湿環境 (32.5°C, 85%RH)		低温定着性 (°C)	耐高温 オセット性		
		画像濃度		画像濃度					
		10枚目	5000枚目	10枚目	5000枚目				
実施例1	トナー1	1.42	1.40	1.40	1.38	180	10枚目で消失		
実施例2	トナー2	1.42	1.40	1.41	1.37	185	9枚目で消失		
実施例3	トナー3	1.40	1.39	1.40	1.36	175	12枚目で消失		
実施例4	トナー4	1.41	1.38	1.39	1.34	180	16枚目で消失		
比較例1	比較トナー1	1.40	1.39	1.40	1.38	200	14枚目で消失		
比較例2	比較トナー2	1.39	1.37	1.32	1.11	180	28枚目で消失		
比較例3	比較トナー3	1.40	1.37	1.35	1.23	185	23枚目で消失		
比較例4	比較トナー4	1.41	1.38	1.40	1.35	215	16枚目で消失		

10

20

## 【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 吉羽 大輔  
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 野村 祥太郎  
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 福留 航助  
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 秋山 弘貴  
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 堀田 洋二郎  
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 山 崎 克久  
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2013-083837 (JP, A)  
特開平03-197964 (JP, A)  
特開平03-197963 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 097