

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4611006号
(P4611006)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/18 (2006.01) CO1B 33/18 C
GO3G 9/08 (2006.01) GO3G 9/08 375

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-346755 (P2004-346755)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成16年11月30日(2004.11.30)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-151764 (P2006-151764A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)	(74) 代理人	100084308
審査請求日	平成18年12月19日(2006.12.19)		弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	工藤 宗夫
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内
		審査官	西山 義之
		(56) 参考文献	特開2001-194824 (JP, A)
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状シリカ微粒子、静電荷像現像用トナー外添剤およびトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1)(A)一般式(I)：



(式中、R¹は独立に炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で示されるテトラアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物、またはそれらの組み合わせ、ならびに

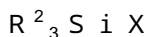
(B)加水分解性シリル基とポリオキシエチレン鎖を有する基とを有する化合物の共加水分解および縮合反応によって得られる、ポリオキシエチレン鎖を有する基を含有する球状シリカ微粒子と、

(2)一般式(II)：



(式中、R²は独立に炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で示されるシラザン化合物、もしくは一般式(III)：



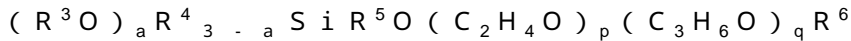
(式中、R²は前述のとおりであり、XはOH基または加水分解性基である)

で示されるシラン化合物、またはそれらの組み合わせと

を反応させることによって得られる、1次粒子の平均粒子径が0.01～5μmであり、表面が疎水性で核がポリオキシエチレン鎖を有する基を含有する球状シリカ微粒子。

【請求項2】

前記(B)加水分解性シリル基とポリオキシエチレン鎖を有する基とを有する化合物が、一般式(IV)：



(式中、aは1～3の整数であり、R³は独立に炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁴は独立に炭素原子数1～10のアルキル基またはフェニル基であり、R⁵は炭素原子数2～5の2価炭化水素基であり、R⁶は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、または $-R^5 Si R^4_{3-a} (OR^3)_a$ (ここで、R³、R⁴、R⁵およびaは前記のとおりである)で表される基であり、pは2～200の整数であり、qは0～198の整数であり、但し、p+qは3～200の整数であり、p/qは1以上である。)

で示される化合物である請求項1に記載の球状シリカ微粒子。

10

【請求項3】

請求項1または2に記載の表面が疎水性で核がポリオキシエチレン鎖を有する基を含有する球状シリカ微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤。

【請求項4】

請求項3に記載の静電荷像現像用トナー外添剤を外添してなるトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子に関する。また、本発明は、電子写真法、静電記録法等において静電荷像を現像するために使用する静電荷像現像用トナー外添剤およびこれを用いたトナーであって、例えば、高画質化、カラー化のために用いられる小粒径トナー用の外添剤およびこれを用いたトナーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

テトラアルコキシシランを酸あるいはアルカリ触媒の存在下、水-アルコール混合溶媒中、常温で加水分解縮合し、シリカ微粒子を得る方法(ゾルゲル法)は良く知られている。この方法は、粒子径が単分散の微細球状粒子が得られる点、原料、溶媒、触媒に由来する不純物が極めて少ない点、加水分解縮合の操作、装置が簡単で生産性が高い点などで優れている。

【0003】

このようなシリカ微粒子に機能を付与する場合、その微粒子表面のシラノール基との反応性を生かしてシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリル化剤、疎水化剤等で表面改質する方法、シリコンオイル、4級アンモニウム塩等を表面に物理吸着させる方法等が広く行なわれている。

30

【0004】

しかし、シリカ微粒子内部に機能性基を含有するシリカ微粒子は知られていない。このように、シリカ微粒子内部に機能性基を含有することで微粒子全体の諸特性を変えることが出来ると期待される。

【0005】

電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別でき、そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等に優れていることが必要である。そして、流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性等を高めるために、無機微粒子をトナーに添加することがしばしば行われている。しかしながら、無機微粒子は、帯電性に大きな影響を与えてしまう。例えば、一般に使用されているシリカ系微粉末の場合には、負極性が強く、特に低温低湿下において負帯電性トナーの帯電性を過度に増大させ、一方、高温高湿下においては水分を取り込んで帯電性を減少させるため、両者の帯電性に大きな差を生ぜしめてしまうという問題があった。その結果、濃度再現不良、背景カブリの原因となることがあった。また、無機微粒子の分散性がトナー特性に

40

50

大きな影響を与え、分散性が不均一な場合、流動性、耐ケーキング性、定着性に所望の特性が得られなかったり、クリーニング性が不十分になって、感光体上にトナー固着等が発生し、黒点状の画像欠陥が生じる原因となることがあった。これらの点を改善する目的で、無機微粒子の表面を疎水化処理したものが種々提案されている（特許文献1～4）。

【0006】

しかしながら、より高画質化を図るために有機感光体を使用したり、より小粒径のトナーを使用したりする場合には、上記の無機微粒子を使用したのでは十分な性能が得られなくなっている。有機感光体は無機感光体に比べてその表面が柔らかく、かつ反応性が高いので寿命が短くなりやすい。したがって、有機感光体を用いた場合には、トナーに添加された無機微粒子によって感光体の変質や削れが生じ易い。また、トナーを小粒径にした場合には、通常用いられる粒子径のトナーと比較して粉体流動性が悪いので無機微粒子をより多量に添加しなければならなくなるが、その結果、無機微粒子が感光体へのトナー付着の原因となることがあった。

10

【0007】

【特許文献1】特開昭46-5782号公報

【特許文献2】特開昭48-47345号公報

【特許文献3】特開昭48-47346号公報

【特許文献4】特開2000-330328号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

そこで、本発明の課題は、シリカ微粒子内部に機能性基を含有するシリカ微粒子を提供すること、ならびに有機感光体との反応や相互作用がなく、従来の無機微粒子より柔らかいため感光体の変質や割れの原因とならず、また流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、環境状態に依存されない帯電性を持つトナー用外添剤、および該外添剤を外添してな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】

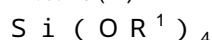
【0009】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、本発明を為すに至った。

即ち、本発明は第一に、

30

(1)(A)一般式(I)：



(式中、 R^1 は独立に炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で示されるテトラアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物、またはそれらの組み合わせ、ならびに

(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物

の共加水分解および縮合反応によって得られる親水性基含有球状シリカ微粒子と、

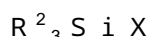
(2)一般式(II)：



(式中、 R^2 は独立に炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

40

で示されるシラザン化合物、もしくは一般式(III)：



(式中、 R^2 は前述のとおりであり、 X はOH基または加水分解性基である)

で示されるシラン化合物、またはそれらの組み合わせと

を反応させることによって得られる、1次粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子、を提供する。

【0010】

本発明は第二に、前記表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤を提供する。

50

【 0 0 1 1 】

本発明は第三に、前記静電荷像現像用トナー外添剤を外添してなるトナーを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明のシリカ微粒子は、該微粒子内部に機能性基を含有するものである。したがって、この本発明のシリカ微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤を適用することにより、トナー乃至現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性が優れるだけでなく、感光体の変質や削れが生じず、また、感光体へのトナー付着が生じない、環境状態に依存されない帯電性を付与する等の効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【 0 0 1 3 】

本発明の表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子は、上述のとおりにして製造される。以下、詳細について説明する。

【 0 0 1 4 】

< (1) 親水性基含有球状シリカ微粒子 >

(1) 親水性基含有球状シリカ微粒子は、上述のとおり、(A)前記一般式(1)で示されるテトラアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物、またはそれらの組み合わせ(以下、「テトラアルコキシシラン等」という)、ならびに

(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物の共加水分解および縮合反応によって得られる。

20

【 0 0 1 5 】

- (A)テトラアルコキシシラン等 -

(A)成分のテトラアルコキシシラン等は、前記一般式(1)で表されるもの、またはその部分加水分解縮合物である。なお、部分加水分解縮合物の分子中には、後述の加水分解・縮合反応に関与できるアルコキシ基等の加水分解性基が残存している。

【 0 0 1 6 】

一般式(1)中、 R^1 で表される一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

(A)成分のテトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。また、前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート等のアルキルシリケートが挙げられる。これらのテトラアルコキシシラン等は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 1 8 】

- (B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物 -

(B)成分の加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物は、これらの官能基を有するものであれば特に限定されない。なお、(B)成分の加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 9 】

40

加水分解性シリル基とは、加水分解性基が結合したシリル基であり、例えば、式： $(R^a)_x(R^b)_{3-x}Si-$ (式中、 R^a は加水分解性基であり、 R^b は炭素原子数1~10の一価炭化水素基、例えば、アルキル基およびフェニル基であり、 x は1~3の整数である)で表される。この加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アミノ基、アシルオキシ基、アルケノオキシ基、ケトキシモ基、N-メチルベンズアミド基等が挙げられる。前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

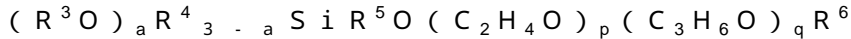
親水性基とは、水と強く相互作用することのできる有極性の基のことである。この親水性基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシ

50

アルキレン鎖（例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン鎖）を有する基等が挙げられ、好ましくは、ポリオキシエチレン鎖を有する基である。

【0021】

(B)成分の加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物としては、例えば、一般式(IV)：



(式中、aは1～3の整数であり、R³は独立に炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁴は独立に炭素原子数1～10のアルキル基またはフェニル基であり、R⁵は炭素原子数2～5の2価炭化水素基であり、R⁶は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、または - R⁵SiR⁴_{3-a}(OR³)_a(ここで、R³、R⁴、R⁵およびaは前記のとおりである)で表される基であり、pは2～200の整数であり、qは0～198の整数であり、但し、p+qは3～200の整数であり、p/qは1以上である。)

10

で示される化合物が好ましい。

【0022】

一般式(IV)中、R³で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0023】

R⁴で表されるアルキル基としては、前記R³で表されるアルキル基として例示したものが挙げられる。

20

【0024】

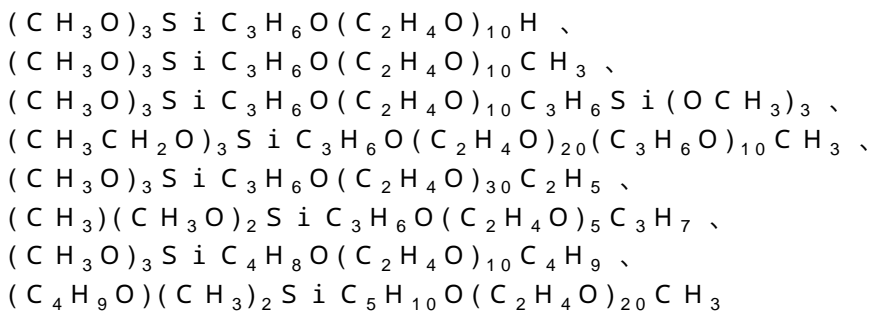
R⁵で表される2価炭化水素基としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等のアルキレン基が挙げられる。

【0025】

R⁶で表されるアルキル基としては、前記R³で表されるアルキル基として例示したものが挙げられる。

【0026】

一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、



等が挙げられる。

30

【0027】

(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物の配合量は、特に限定されないが、(A)テトラアルコキシシラン等中のSiO₂単位の質量に対して、通常、0.1～20質量%であり、好ましくは1～10質量%である。この配合量が、かかる範囲を満たすと、得られるトナー乃至現像剤が、流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性、環境状態に依存しない帯電性等の諸特性により優れたものとなる。

40

【0028】

- 共加水分解・縮合反応 -

前述の(A)テトラアルコキシシラン等ならびに(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物の共加水分解および縮合反応は、通常、水、親水性有機溶媒、塩基性化合物等の存在下で行われる。この反応により、親水性基含有球状シリカ微粒子が得られる。なお、親水性基含有球状シリカ微粒子の分子中には、アルコキシ基等の加水分解性基が実質

50

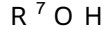
的に残存していない。ここで、「実質的に残存していない」とは、存在量が0または1質量%以下であることを意味する。

【0029】

親水性有機溶媒は、(A)テトラアルコキシシラン等、(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物、ならびに水を溶解するものであれば、特に限定されない。その具体例としては、アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられ、好ましくはアルコール類である。

【0030】

アルコール類としては、例えば、一般式(V)：



(式中、 R^7 は炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で示されるアルコールが挙げられる。

【0031】

前記一般式(V)中、 R^7 で表される1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。この一般式(V)で表されるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。このアルコールの炭素原子数が増すと生成するシリカ微粒子の粒子径が大きくなるので、目的とするシリカ微粒子の粒子径により、アルコールの種類を選択することが望ましい。

【0032】

塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、好ましくはアンモニアである。塩基性化合物は、通常、水に所要量溶解した後、得られた水溶液(塩基性水溶液)を前記親水性有機溶媒と混合すればよい。

【0033】

このとき使用される水の量は、(A)テトラアルコキシシラン等ならびに(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物中のアルコキシ基1モルに対して0.5～5モルであることが好ましい。また、水と親水性有機溶媒との比率は、質量比で、0.5～10であることが好ましい。さらに、塩基性化合物の量は、(A)テトラアルコキシシラン等ならびに(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物中のアルコキシ基1モルに対して0.01～1モルであることが好ましい。

【0034】

(A)テトラアルコキシシラン等ならびに(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物の共加水分解・縮合反応は、例えば、塩基性化合物と親水性有機溶媒と水との混合物中に、(A)テトラアルコキシシラン等ならびに(B)加水分解性シリル基および親水性基を有する化合物を滴下する方法で行えばよい。

【0035】

(2) シラザン化合物/シラン化合物

(2) シラザン化合物およびシラン化合物は、各々、前記一般式(II)および一般式(III)で示される。

【0036】

前記一般式(II)および一般式(III)中、 R^2 で表される一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基等が挙げられる。

【0037】

前記一般式(III)中、Xで表される加水分解性基としては、例えば、前記で例示したものの、塩素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0038】

前記一般式(II)で示されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン

10

20

30

40

50

が挙げられる。前記一般式(III)で示されるシラン化合物としては、例えば、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール等のモノシラノール化合物；トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン等のモノクロロシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン；トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン；トリメチルアセトキシシラン等のモノアシロキシシラン等が挙げられる。これらのシラザン化合物およびシラン化合物は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0039】

これらのシラザン化合物および/またはシラン化合物の使用量は、(A)テトラアルコキシシラン等中の SiO_2 単位1モルに対して、通常、0.1~0.5モルであり、好ましくは0.2~0.3モルである。

10

【0040】

- 成分(1)と成分(2)との反応 -

前記(1)親水性基含有球状シリカ微粒子は、通常、前記親水性有機溶媒および水を分散媒とした分散液の状態を得られる。この親水性基含有球状シリカ微粒子は、そのままの状態を上記(2)シラザン化合物/シラン化合物と反応させてもよいが、分散媒を活性水素を持たない有機溶媒に変換してから反応させてもよい。この(2)シラザン化合物/シラン化合物との反応により、(1)親水性基含有球状シリカ微粒子の表面に残存するシラノール基がトリアルキルシリル化され、凝集が防止される。

【0041】

20

活性水素を持たない有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が挙げられる。前記分散媒を活性水素を持たない有機溶媒に変換する場合には、該分散液に活性水素を持たない有機溶媒を添加し、前記親水性溶媒および水を留去する操作を行う(必要に応じてこの操作を繰り返す)。添加される活性水素を持たない有機溶媒の量は、前記親水性基含有球状シリカ微粒子分散液に対して、質量比で、通常、0.5~5倍量であり、好ましくは1~2倍量である。

【0042】

前記反応により、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子が得られる。さらに、この球状シリカ微粒子は上記分散液から常法によって乾燥した粉体として得ることができる。該球状シリカ微粒子は、核(シラザン化合物および/またはシラン化合物との反応による影響を受けた表面部を除く本体部分)が SiO_2 からなるシリカ構造中に親水性基が共有結合により組み込まれてなり、その表面に $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(R^2 は前記のとおりである)が導入されてなる構造を有する。

30

【0043】

また、この表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子に対して、必要に応じて種々のシランカップリング剤、ジメチルジメトキシシラン等のシラン類、ジメチルシリコーン等のシリコーン類で更なる表面疎水化処理を行ってもよい。

【0044】

- 表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子 -

40

前記表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子は、1次粒子の形態で外添剤としての機能を発現するので、合一、凝集等により2次粒子を形成していないことが好ましい。

【0045】

前記表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の1次粒子の平均粒子径は、現像剤の流動性、耐ケーキング性及び定着性を良好にし、感光体への悪影響を低減する観点から、0.01~5 μm であることが必要であり、好ましくは0.05~0.5 μm である。この1次粒子径が0.01 μm より小さい場合には、凝集により現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性が得られないことがあり、5 μm を超える場合には、感光体の変性、削れ、トナーへの付着性の低下が生じることがある。

50

【0046】

なお、本明細書において、「平均粒子径」とは、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の1次粒子の体積平均粒子径を意味する。また、「球状」とは、下記式：

$$(\text{球状係数}) = (\text{実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積}) / (\text{実際の粒子の表面積})$$

で定義される粒子の球状係数が、通常、0.6~1であり、好ましくは0.8~1であることを意味する。

【0047】

本発明の表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子は、(i)核(粒子核)に親水性基を含有し一定量の水分を保持できると共にその表面が疎水化されているため低湿環境下においても保持した水分を逃がしにくく、(ii)柔軟性を持つシリカとなり、(iii)表面が疎水化されシラノール基等の反応性基が残存せず、(iv)高分散性、低凝集性で流動性がよい等の理由から優れた諸特性を有し、例えば、後述するようにトナー外添剤として用いた場合には、トナー乃至現像剤が、優れた流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性、環境状態に依存しない帯電性等の諸特性を有するものとなる。

【0048】

本発明の表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子は、トナー外添剤等として使用することができる。該微粒子からなるトナー外添剤(以下、単に「球状シリカ微粒子」ともいう)のトナーに対する配合量は、トナー100質量部に対して、通常、0.01~20質量部であり、好ましくは0.1~5質量部である。この配合量がかかる範囲を満たすと、トナーへの付着量が適切なものとなりより優れた流動性が得られ、さらにトナー帯電性や経済性にも優れる。

【0049】

前記トナー外添剤が添加されるトナー粒子としては、結着樹脂と着色剤とを含有してなるものであって、粉碎法あるいは重合法によって製造される公知のものが使用できる。また、必要に応じて帯電制御剤が添加されていてもよい。

【0050】

本発明のトナー外添剤が添加された正電荷現像用トナーは、一成分現像剤として使用できるが、それをキャリアと混合して二成分現像剤として使用することもできる。二成分現像剤として使用する場合には、上記トナー外添剤は予めトナー粒子に添加せず、トナーとキャリアとの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。キャリアとしては、鉄粉等、あるいはそれらの表面に樹脂コーティングされた公知のものが使用される。

【実施例】

【0051】

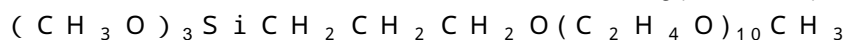
以下、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0052】

- 実施例1 -

[表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の合成1]

攪拌機と滴下ロートと温度計とを備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール623.7gと水41.4gと28質量%アンモニア水49.8gとを添加して混合した。この混合溶液を35に調整し、攪拌しながら、テトラメトキシシラン1143.0g(7.52モル)と下記一般式(VI)：



で表される化合物24.1g(0.038モル)との混合物、ならびに5.2質量%アンモニア水418.1gを同時に添加開始し、4時間かけて滴下した。滴下終了後も0.5時間攪拌を続け、共加水分解および縮合反応を行うことにより、親水性基含有球状シリカ微粒子の分散液を得た。この分散液に室温でヘキサメチルジシラザン242.0g(1.5モル)を添加した後、該分散液を60

に加熱し3時間反応させ、前記シリカ微粒子をトリメチルシリル化した。その後、前記分散液から溶媒を減圧下で留去して、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子536gを得た。得られた球状シリカ微粒子について、以下の基準に従って、試験を行った。得られた結果は表1に示す。

【 0 0 5 3 】

[平均粒子径の測定]

メタノールに球状シリカ微粒子を質量比で1 : 0 . 0 0 5となるよう添加した後、超音波照射器により該球状シリカ微粒子をメタノール中に分散させた。このように処理した球状シリカ微粒子の粒度分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、商品名：L A 9 1 0）で測定し、その平均粒子径を求めた（こうして求められた平均粒子径は、所謂、体積平均粒子径である）。なお、電子顕微鏡を用いて前記球状シリカ微粒子の平均粒子径を測定し、前記装置による測定結果から求めた平均粒子径と比較して、それらの値が一致していることを確認し、さらに該球状シリカ微粒子の凝集が生じていないことを確認することにより、該平均粒子径が1次粒子のものであると判断した。

10

【 0 0 5 4 】

[疎水化度]

疎水化度の測定は、メタノール滴定試験により行った。具体的には、水50ml中に添加された球状シリカ微粒子0.2gの全量が湿潤されるまで、球状シリカ微粒子混合液を攪拌しながらピュレットからメタノールを滴下して滴定し、その終点でのメタノールと水との混合物中におけるメタノールの百分率により表わされる値を疎水化度とした。この疎水化度の数値が大きいほど疎水性が高く、数値が小さいほど親水性が高いことを示す。

【 0 0 5 5 】

[外添剤混合トナーの作製]

ガラス転移点（Tg）60、軟化点110のポリエステル樹脂96質量部と、色剤（商品名：カーミン6BC、住化カラー（株）製）4質量部とを溶融しながら混練し、粉碎し、分級した後、平均粒子径7μmのトナーを得た。このトナー10gに球状シリカ微粒子0.3gをサンプルミルにより混合し、外添剤混合トナーを得た。これを用いて以下の方法で凝集度を評価した。

20

【 0 0 5 6 】

[凝集度]

凝集度とは、粉体の流動性を表す値である。この凝集度は、パウダーテスト（ホソカワミクロン株式会社製）と、200、100及び60メッシュのふるいをこの順序で下から重ねた三段のふるいを用いて測定した。測定手段としては、5gのトナーからなる粉体を三段ふるいの上段の60メッシュのふるいの上にのせ、パウダーテストに2.5Vの電圧を印加して15秒間三段ふるいを振動させ、60メッシュのふるいに残留した粉体質量a（g）と、100メッシュのふるいに残留した粉体質量b（g）と、200メッシュのふるいに残留した粉体質量c（g）とから下記式によって凝集度（%）を算出する。

30

$$\text{凝集度}(\%) = (a + b \times 0.6 + c \times 0.2) \times 100 / 5$$

凝集度が小さいほど流動性が良好で、凝集度が大きいほど流動性が不良であると評価できる。

【 0 0 5 7 】

[現像剤の調製]

外添剤混合トナー3部と、キャリアであるフェライト（商品名：FL100、パウダーテック社製）97部とを混合して現像剤を調製した。これを用いて以下の方法でトナー帯電量および感光体へのトナー付着を評価した。

40

【 0 0 5 8 】

[トナー帯電量]

前記現像剤を高温高湿（30、90%RH）と低温低湿（10、15%RH）の各条件下に1日放置した後、同一条件下で十分混合し摩擦帯電を行った。それぞれの試料の帯電量を同一条件下でブローオフ粉体帯電量測定装置（東芝ケミカル（株）製、TB-200型）を用いて測定した。

【 0 0 5 9 】

[感光体へのトナー付着および感光体摩耗]

前記現像剤を、有機感光体を備えた二成分改造現像機に入れ、30000枚のプリント

50

テストを実施した。このとき、感光体へのトナーの付着は、全ベタ画像での白抜けとして感知できる。ここで、白抜けの程度は、白抜け個所の数が10個以上/cm²を「多い」、1~9個/cm²を「少ない」、0個/cm²を「なし」と評価した。

【0060】

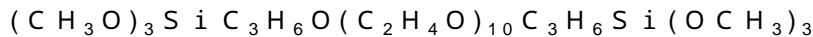
また、感光体摩耗は、前記プリントテストにおいて、画像の乱れとして検出される。ここで、画像の乱れの無いものを良好と評価してAと示し、大きな画像の乱れの無いもの(実用上問題のないもの)をやや良好であると評価してBと示し、画像の乱れがあるものを不良と評価してCと示す。

【0061】

- 実施例 2 -

[表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の合成 2]

実施例 1 において、前記一般式(VI)で表される化合物の代わりに、下記一般式(VII)：



で表される化合物29.7g(0.038モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子531gを得た。得られた球状シリカ微粒子について、上述の基準に従って、試験を行った。なお、外添剤混合トナーについても、実施例 1 と同様にして作製した。得られた結果は表 1 に示す。

【0062】

- 比較例 1 -

[球状疎水性シリカ微粒子の合成 1]

攪拌機と滴下ロートと温度計とを備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール623.7gと水41.4gと28質量%アンモニア水49.8gとを添加して混合した。この混合溶液を35 に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1163.7gおよび5.4質量%アンモニア水418.1gを同時に添加開始し、前者は6時間、後者は4時間かけて滴下した。テトラメトキシシランの滴下終了後も0.5時間攪拌を続け、加水分解および縮合反応を行い、シリカ微粒子の分散液を得た。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60~70 に加熱してメタノール1132gを留去したところで水1200gを添加し、次いで、さらに該分散液を70~90 に加熱してメタノール273gを留去し、シリカ微粒子の水性分散液を得た。この水性分散液に、室温でメチルトリメトキシシラン11.6g(テトラメトキシシランに対してモル比で0.1である量)を0.5時間かけて滴下し、滴下後も12時間攪拌しシリカ微粒子表面疎水化処理を行った。

【0063】

こうして得られた分散液にメチルイソブチルケトン1440gを添加した後、該分散液を80~110 に加熱してメタノール水を7時間かけて留去した。得られた分散液に室温でヘキサメチルジシラザン357.6gを添加し、120 に加熱して3時間反応させ、シリカ微粒子をトリメチルシリル化した。その後、溶媒を減圧下で留去して球状疎水性シリカ微粒子477gを得た。

得られた球状シリカ微粒子について、上述の基準に従って、試験を行った。なお、外添剤混合トナーについても、実施例 1 と同様にして作製した。得られた結果は表 2 に示す。

【0064】

- 比較例 2 -

[球状疎水性シリカ微粒子の合成 2]

攪拌機と滴下ロートと温度計とを備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール623.7gと水38.9gと28質量%アンモニア水52.3gとを添加して混合した。この混合溶液を35 に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1163.7g(7.65モル)および5.48質量%アンモニア水418.1gを同時に添加開始し、前者は6時間、後者は5時間かけて滴下した。テトラメトキシシランの滴下終了後も0.5時間攪拌を続けて加水分解を行い、シリカ微粒子の分散液を得た。得られた分散液に室温でヘキサメチルジシラザン184.7g(1.14モル)を添加し120 に加熱して3時間反応させ、シリカ微粒子をトリメチルシリル化した。その後、該分

10

20

30

40

50

散液から溶媒を減圧下で留去して、球状疎水性シリカ微粒子540gを得た。

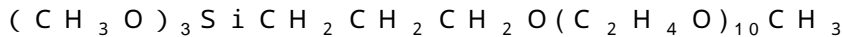
得られた球状シリカ微粒子について、上述の基準に従って、試験を行った。なお、外添剤混合トナーについても、実施例1と同様にして作製した。得られた結果は表2に示す。

【0065】

- 比較例3 -

[親水性基含有球状シリカ微粒子の合成]

攪拌機と滴下ロートと温度計とを備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール623.7gと水41.4gと28質量%アンモニア水49.8gとを添加して混合した。この混合溶液を35に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1143.0g(7.52モル)と下記一般式(VI)：



で表される化合物24.1g(0.038モル)の混合物および5.2質量%アンモニア水418.1gを同時に添加開始し、4時間かけて滴下した。滴下終了後も0.5時間攪拌を続け共加水分解、縮合反応を行い、親水性基含有球状シリカ微粒子の分散液を得た。その後、該分散液から溶媒を減圧下で留去して、親水性基含有球状シリカ微粒子527gを得た。

得られた球状シリカ微粒子について、上述の基準に従って、試験を行った。なお、外添剤混合トナーについても、実施例1と同様にして作製した。得られた結果は表2に示す。

【0066】

- 比較例4 -

実施例1で得た表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の代わりに、ヒュームドシリカを疎水化処理した疎水性シリカ(商品名：アエロジルR972、日本アエロジル(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして、外添剤混合トナーを得た。得られた外添剤混合トナーについて実施例1と同様にして試験を行った。得られた結果は表2に示す。

【0067】

- 比較例5 -

実施例1で得た表面が疎水性で核が親水性基含有の球状シリカ微粒子の代わりに、平均粒子径0.3μmの高純度球状アモルファスシリカ(商品名：アドマファインSO-22R、アドマテック社製)を用いた以外は実施例1と同様にして、外添剤混合トナーを得た。得られた外添剤混合トナーについて実施例1と同様にして試験を行った。得られた結果は表2に示す。

【0068】

【表1】

	実施例1	実施例2
1次粒子平均粒子径(μm)	0.12	0.11
疎水化度	47	49
トナー凝集度	2	2
高温高湿下トナー帯電量(μC/g)	-18	-19
低温低湿下トナー帯電量(μC/g)	-20	-21
感光体へのトナー付着	なし	なし
感光体摩耗	A	A

【0069】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
1次粒子平均粒子径 (μm)	0.12	0.12	凝集体	凝集体	0.3
疎水化度	65	58	0	52	58
トナー凝集度	3	4	69	41	58
高温高湿下トナー帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-19	-18	-17	-24	-25
低温低湿下トナー帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-28	-31	-35	-48	-51
感光体へのトナー付着	なし	なし	多い	多い	多い
感光体摩耗	C	C	C	C	C

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3