

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5615156号
(P5615156)

(45) 発行日 平成26年10月29日 (2014.10.29)

(24) 登録日 平成26年9月19日 (2014.9.19)

(51) Int. Cl. F I
G03G 9/08 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 7 5
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 6 5
 G O 3 G 9/08 3 8 1
 G O 3 G 9/08

請求項の数 4 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2010-279408 (P2010-279408)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年12月15日 (2010.12.15)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-128176 (P2012-128176A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成25年12月11日 (2013.12.11)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナー粒子とシリカ粒子を有するトナーにおいて、

該シリカ粒子の個数平均粒径 (D1) が $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下であり、圧縮度 Cs が 15.0% 以上 40.0% 以下であり、

該トナーは、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とするトナー。

$1.05 \leq P1 / P2 \leq 2.00$ …… 式 (1)

[式 (1) 中、

i) $P1 = Pa / Pb$ であり、

ATR法を用い、ATR結晶としてGe、赤外光入射角として 45° の条件で測定し得られた該トナーのFT-IRスペクトルにおいて、

2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が “Pa” であり、

1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が “Pb” であり、

ii) $P2 = Pc / Pd$ であり、

ATR法を用い、ATR結晶としてKRS5、赤外光入射角として 45° の条件で測定

10

20

し得られた該トナーのFT-IRスペクトルにおいて、

2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が“Pc”であり、

1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が“Pd”である。]

【請求項2】

該シリカ粒子において、個数基準の一次粒子径が $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子の個数割合が1.0個数%以上5.0個数%以下であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

10

【請求項3】

該トナーの圧縮度Ctが20.0%以上60.0%以下であ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】

該トナー粒子は、熱風により表面が処理されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式、トナージェット方式に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、フルカラープリンター、フルカラー複写機、フルカラー複合機等用の転写材として、普通紙やOHT以外に、光沢紙等の厚紙やカード、表面に凹凸をつけたエンボス加工紙等への多様なマテリアル対応の必要性が求められてきている。そのため、中間転写体を用いた転写方法が主流になってきている。

通常、中間転写体を用いた転写方法においては、顕像化されたトナー像を像担持体から中間転写体に転写後、更に中間転写体から再度転写材上に転写することが必要である。従来の方法と比べると転写回数が多くなるため、画質悪化の要因であるドット再現性（がさつき）の低下や、転写効率の悪化が懸念されている。

30

【0003】

また、POD市場向けのフルカラー画像形成装置においては、高画質な印刷物が安定して出力できる高い現像性を有することが要求されている。さらに、POD市場においては、製本加工や、パッケージ印刷されるため、印刷された画像の強度（折り曲げ耐性）が必要とされている。

【0004】

そのためトナーには、長期間にわたって現像装置内の攪拌等によるトナーへの高いストレスがかかる状態であっても高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有し、優れた折り曲げ耐性を持つ画像を出力できることが望まれる。

40

そこで耐久性及び、転写性を向上させる手法の一つとして、様々な微粒子をトナー表面に外添することにより耐久性及び、転写性を向上させる検討が近年行われてきている。

【0005】

例えば、特許文献1には、トナー粒子に平均一次粒径が $80\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であり、特定の分布を有する外添剤を付着させ、ドット再現性を改良したトナーが提案されている。しかしながら、上記提案においてはトナー表面への外添剤の付着状態に関する検討はされていない。POD市場のような高速印刷における検討では、外添剤がトナーに埋め込まれ易く、安定した帯電が得られないことから濃度変動が大きく、転写効率も低下するなど、更なる改良が要求される。

50

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 には、体積平均粒径が 5 nm 以上 8 0 nm 未満の小粒径微粒子と、8 0 nm 以上 2 0 0 nm 未満の大粒径微粒子の混合微粒子を外添したトナーが提案されている。上記提案では、トナー同士の付着力を小さくすることにより、転写不良の 1 つである細線等の中心部のみが転写されない「中抜け」の改良がなされた。しかしながら、高速印刷における試験においては、転写時にドット再現性が十分でなく、更なる改良が要求される。

【 0 0 0 7 】

また、画像の強度の向上を目的として、例えば、特許文献 3 には、ウレタン粒子を含有するトナーが提案されている。上記提案では、ウレタン粒子が、折り曲げ時に画像にかかる強度を緩和することで画像の強度を得ている。しかしながら、ウレタン粒子の粒径が大きく、特に光沢紙を出力した場合、光沢のムラが目立つ場合があった。

【 0 0 0 8 】

このように、P O D 市場のような高速な印刷において、長期間にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有し、優れた折り曲げ耐性を持つ画像を出力できるトナーは得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特許第 3 9 8 7 7 9 4 号明細書

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 2 6 2 1 7 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 9 - 1 9 8 9 7 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

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、長期間にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有し、優れた折り曲げ耐性を持つ画像を出力できるトナーを提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明のトナーを用いることにより、長期間にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有し、優れた折り曲げ耐性を持つ画像を出力できるトナーを得られることを見出した。

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は以下のとおりである。

少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナー粒子とシリカ粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子の個数平均粒径（D₁）が 0 . 0 6 μm 以上 0 . 2 0 μm 以下であり、圧縮度 C_s が 1 5 . 0 % 以上 4 0 . 0 % 以下であり、

該トナーは、下記式（1）の関係を満たすことを特徴とするトナー。

$$1 . 0 5 \quad P 1 / P 2 \quad 2 . 0 0 \quad \cdots \quad \text{式 (1)}$$

[式 (1) 中、

i) P 1 = P a / P b であり、

A T R 法を用い、A T R 結晶として G e、赤外光入射角として 4 5 ° の条件で測定し得られた該トナーの F T - I R スペクトルにおいて、

$2 8 4 3 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $2 8 5 3 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から $3 0 5 0 \text{ cm}^{-1}$ と $2 6 0 0 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が “ P a ” であり、

$1 7 1 3 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1 7 2 3 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から $1 7 6 3 \text{ cm}^{-1}$ と $1 6 3 0 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が “ P b ” であり、

10

20

30

40

50

i i) $P_2 = P_c / P_d$ であり、

A T R法を用い、A T R結晶としてK R S 5、赤外光入射角として45°の条件で測定し得られた該トナーのF T - I Rスペクトルにおいて、

2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が“ P_c ”であり、

1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値である、最大吸熱ピーク強度が“ P_d ”である。]

【発明の効果】

10

【0013】

本発明のトナーを用いることにより、長期間にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有し、優れた折り曲げ耐性を持つ画像を出力できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の表面処理装置の概略的断面図を示す。

【図2】本発明の折り曲げ耐性を評価した画像例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

20

【0016】

本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナー粒子とシリカ粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子の個数平均粒径(D_1)が $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、圧縮度 C_s が15.0%以上40.0%以下であり、

該トナーは、A T R法を用い、A T R結晶としてG e、赤外光入射角として45°の条件で測定し得られたF T - I Rスペクトルにおいて、 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度を P_a 、 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度を P_b とし、

A T R法を用い、A T R結晶としてK R S 5、赤外光入射角として45°の条件で測定し得られたF T - I Rスペクトルにおいて、 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度を P_c 、 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度を P_d としたときに、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする。

30

$$1.05 \leq P_1 / P_2 \leq 2.00 \quad \cdots \quad \text{式(1)}$$

[該式(1)において、該最大吸収ピーク強度 P_a は、 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度 P_b は、 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度 P_c は、 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度 P_d は、 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、 $P_1 = P_a / P_b$ 、 $P_2 = P_c / P_d$ である。]

40

【0017】

以下に述べる3つの理由より、長期間にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を有するトナーを得ることが可能である。

【0018】

第一に、本発明で使用される該シリカ粒子は、下記式(2)から求められる圧縮度 C_s

50

が 15.0%以上40.0%以下であることが重要である。

$$\text{圧縮度 } C_s (\%) = 100 \times (P_s - A_s) / P_s \quad (2)$$

(式中、 A_s はシリカ粒子のゆるみ見掛け密度 (g / cm^3)、 P_s はシリカ粒子の固め見掛け密度 (g / cm^3)である)

【0019】

該シリカ粒子の圧縮度 C_s が、上記範囲であることにより、外添時に該シリカ粒子がトナー粒子表面に適度に分散し、均一に付着され、長期間にわたって安定した画像濃度を得ることができる。

外添剤としてのシリカ粒子の効果を最大限にするためには、トナー粒子表面に均一に付着している事が重要である。さらにトナーの耐久性を高めるには、シリカ粒子が付着し難いトナー粒子表面の凸部にもシリカ粒子を付着させ、且つ、耐久時等にトナー表面への埋め込みを抑制することが必要である。

ここで圧縮度とは、粉体のほぐれ易さを示す指標である。圧縮度が大きくなるほど、粉体が圧縮凝集した状態(パッキングされた状態)からほぐれ難いこと示す。一方、圧縮度が小さくなるほど、圧縮凝集状態にあってもほぐれ易いことを示している。

【0020】

シリカ粒子の圧縮度 C_s が 40.0%よりも大きい場合、シリカ粒子同士の凝集性が高く、トナー粒子表面に均一に広がりにくいだけでなく、シリカ付着量のばらつきが大きなトナーになり易い。その結果、トナーの流動性や帯電性が不均一になり、安定した画像濃度が得られなくなる。

シリカ粒子の圧縮度 C_s が 15.0%未満の場合、外添時の衝撃によって凝集状態から簡単にほぐれ、トナー粒子表面に広がって付着する。しかしながら、シリカ粒子同士が単独でトナー表面に存在している場合、トナー粒子表面への静電的・非静電的付着力が弱い。その結果、トナー粒子表面から遊離したり、凹部に偏在して滞留してしまう場合がある。特に、スペーサー効果を目的に添加するシリカ粒子の場合、スペーサー粒子としての効果は得られず、耐久時にシリカ粒子がトナー粒子表面に埋め込まれ、耐久時に転写効率が低下する要因となる。

該シリカ粒子の圧縮度 C_s は、好ましくは 18.0%以上36.0%以下である。

また、該シリカ粒子の圧縮度 C_s を上記範囲にするには、ゆるみ見掛け密度 A_s 及び固め見掛け密度 P_s が以下の範囲である事が好ましい。

【0021】

該シリカ粒子のゆるみ見掛け密度 A_s は、0.15 g / cm^3 以上0.80 g / cm^3 以下が好ましく、0.17 g / cm^3 以上0.62 g / cm^3 以下がより好ましく、0.21 g / cm^3 以上0.60 g / cm^3 以下がさらに好ましい。

本発明において、シリカ粒子のゆるみ見掛け密度は個数平均粒径(D_1)を調整することによって調整することができ、この値を大きくするには個数平均粒径(D_1)を大きくすればよく、小さくするには、個数平均粒径(D_1)を小さくすればよい。

該シリカ粒子の固め見掛け密度 P_s は、0.20 g / cm^3 以上1.00 g / cm^3 以下が好ましく、0.25 g / cm^3 以上0.80 g / cm^3 以下がより好ましく、0.30 g / cm^3 以上0.75 g / cm^3 以下がさらに好ましい。

本発明において、シリカ粒子の固め見掛け密度は、シリカ粒子のBET比表面積を調整することによって調整することができ、この値を大きくするにはBET比表面積を小さくすればよく、この値を小さくするにはBET比表面積を大きくすればよい。

そして、シリカ粒子のBET比表面積の値を大きくするには、例えば製造時の火炎温度を低くすることで可能であり、逆に小さくするには、火炎温度を高くすることで可能である。

【0022】

第二に、本発明で使用される該シリカ粒子は、個数平均粒径(D_1)が0.06 μm 以上0.20 μm 以下であることが重要である。

該シリカ粒子の個数平均粒径(D_1)が、上記範囲であることにより、トナーの流動性

とスペーサー効果の両方の効果が得られ、長期間にわたって高い転写性（ドット再現性、転写効率）を維持する事ができる。また、先に述べた該シリカ粒子の圧縮度 C_s を所望の範囲にするために必要である。

【 0 0 2 3 】

トナーがストレスを受けても、トナー表面へのシリカ粒子の埋め込みを防止し耐久性を維持するためには、トナー表面でスペーサーとしての効果のある大粒径微粒子をトナー表面に存在させる事が必要である。しかしながら、大粒径微粒子は一般に流動性が悪く、単純に外添したのでは、トナー表面に均一に付着させることが難しく、スペーサーとしても効果が十分に得られない。

【 0 0 2 4 】

10

従来から、トナーの流動性付与のために小粒径シリカ粒子と、トナーの耐久性維持のためにスペーサー粒子として大粒径シリカ粒子とを、混合して用いることが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

しかしながら、小粒径微粒子は、粒径が小さいため、トナーへの静電的付着力及び、非静電的付着性がより強く、大粒径微粒子よりも早くトナー粒子表面に付着していた。その結果、大粒径微粒子は、トナー粒子表面へ小粒径微粒子が付着した上に付着しなければならなくなる。このような場合、大粒径微粒子のトナー粒子表面への付着性が不十分となり、遊離しやすく、長期使用によってスペーサーとしての効果が得られなくなる。

【 0 0 2 5 】

上記の如く、複数種の粒子を混合して用いた場合、それぞれの帯電性や凝集性が異なるため、トナー粒子表面において均一に付着しなかったり、偏在して存在して、それぞれの機能を十分に発揮することができない場合があった。

20

【 0 0 2 6 】

そこで、本発明のトナーにおいては、上記特定の個数平均粒径（ D_1 ）を有する単一種のシリカ粒子を用いることによって、流動性付与とスペーサー効果付与の両方の効果を得ることができた。

【 0 0 2 7 】

シリカ粒子の個数平均粒径（ D_1 ）が $0.20 \mu m$ より大きい場合、粒径が大きくなり過ぎ、トナー粒子表面から遊離しやすく、耐久時に転写性が悪化しやすい。また、シリカ粒子同士の凝集性も低くなり、圧縮度 C_s が 15.0% 未満になりやすい。

30

シリカ粒子の個数平均粒径（ D_1 ）が $0.06 \mu m$ 未満の場合、耐久初期には流動性を確保できるが、スペーサー効果が十分に得られないため、耐久時にトナー粒子へのシリカ粒子の埋め込みが多くなる。その結果、トナーの流動性が大きく変化し、均一な帯電が得られず、安定した画像濃度が得られなくなる。また、シリカ粒子同士の凝集性が高くなり、圧縮度 C_s が 40.0% より大きくなりやすい。

該シリカ粒子の個数平均粒径（ D_1 ）は、好ましくは $0.08 \mu m$ 以上 $0.16 \mu m$ 以下である。

なお、本発明において、シリカ粒子の個数平均粒径（ D_1 ）は、例えば、分級又は解砕処理等により調整することが可能である。例えば、個数平均粒径を大きくする場合には、解砕強度を弱くすればよく、小さくする場合には、解砕強度を強くすればよい。

40

【 0 0 2 8 】

第三に、本発明のトナーは、 P_1 / P_2 が 1.05 以上 2.00 以下であることが重要である。

ここで、トナーの P_1 / P_2 を定義したパラメータに関して説明する。 P_1 は、トナー表面から約 $0.3 \mu m$ の間における結着樹脂に対するワックスの存在比率であり、 P_2 は、約 $1.0 \mu m$ の間における結着樹脂に対するワックスの存在比率である。

【 0 0 2 9 】

本発明では、トナー表面から約 $0.3 \mu m$ の間にワックスを多く存在させることにより、転写工程におけるドット再現性の低下を抑制することができる。

転写工程においては、像担持体や中間転写体上に顕像化されたトナー像に転写圧をかけ

50

ることで転写が行なわれる。トナーには、転写部材による剪断力がかかるが、転写圧により圧密されたトナー同士が一定の凝集性を有していない場合、その剪断力によりトナー像が乱れ、ドット再現性が低下する場合がある。

転写圧をかけられたトナーは、トナー粒子表面にシリカ粒子が埋め込まれ、トナー粒子同士がシリカ粒子を介さず直接接触することになる。

ワックスは、結着樹脂に比べ分子量が小さく軟らかく、付着力が強いため、トナー表面近傍（約0.3 μmの間）にワックスを多く存在させることにより、圧密されたトナー同士の凝集性を高めることができる。その結果、転写時の剪断力によりトナー像が乱れることによる、ドット再現性の低下を抑制することができる。

【0030】

10

しかしながら、トナー粒子表面にワックスが多く存在すると、トナー粒子表面にシリカ粒子が埋め込まれやすくなる。現像器内における現像剤の攪拌や現像剤担持体との周擦によって、トナー粒子表面へのシリカ粒子の埋め込みの度合いが大きくなると、転写効率が低下したり、トナーが十分な帯電を得られず、画像濃度が大きく変化する場合がある。

【0031】

そこで、本発明者らは鋭意検討し、トナー表面から約1.0 μmまでの間における、結着樹脂に対するワックスの存在比率をコントロールすることで、該シリカ粒子のトナー粒子表面への埋め込みを制御することができることを見出した。このことから、トナー表面から約1.0 μmにあるワックス存在比率をP2として採用した。そしてこれを指標とすることで、長期間にわたって安定した画像濃度を得ることができる。

20

【0032】

そのメカニズムは明確ではないが、本発明者らは以下のように推察している。

ワックスは、結着樹脂に比べ分子量が小さく軟らかいため、トナー粒子表面に多く存在すると、ストレスによってトナー粒子表層にシリカ粒子が埋め込まれやすくなる。しかしながら、シリカ粒子の埋め込みはトナー粒子表層だけではなく、その下層のやわらかさも関与していると考えられる。例えば、トナー粒子の最表層のワックス比率が高かったとしても、その下層が固い樹脂の層で構成されていれば、シリカ粒子はその機能を失うほどには埋め込まれない。特にある特定の粒径範囲にある比較的大きな粒径であるほど、シリカ粒子が埋め込まれることを抑える効果が大きい。その結果、耐久時においても、流動性が確保されることで安定した帯電を得られるため、安定した画像濃度を得ることができる。

30

【0033】

また、当該構成を採用することで、トナー表面に多く存在するワックスにより、トナー表面からのシリカ粒子の遊離を抑制することができる。一般的に、シリカ粒子は、湿度が異なる環境下においても安定した帯電特性を得るために、シリカ粒子表面をメチルクロロシラン類やシリコンオイル等によって疎水化处理されている。ワックスは、結着樹脂よりもより疎水性が高く、疎水化处理されたシリカ粒子との親和性が良いため、均一に分散したシリカ粒子をトナー表面に保持することができる。特に、凝集性が低く付着力の弱い大粒径シリカ粒子や、シリカ粒子を付着し難いトナー表面の凸部においても、トナー表面にシリカ粒子を保持することができる。その結果、耐久時においても、高い転写効率を維持することができる。

40

【0034】

上記理由から、トナー表面から約0.3 μmの間における結着樹脂に対するワックスの存在比率P1、及び、約1.0 μmの間における結着樹脂に対するワックスの存在比率P2を調整し、当該P1のP2に対する比（P1/P2）を制御することが必要である。その結果、優れたドット再現性と高い耐久性を確保できる。

【0035】

具体的には、本発明のトナーは、ATR法を用い、ATR結晶としてGe、赤外光入射角として45°の条件で測定し得られたFT-IRスペクトルにおいて、2843 cm⁻¹以上2853 cm⁻¹以下の範囲の最大吸収ピーク強度をPa、1713 cm⁻¹以上1723 cm⁻¹以下の範囲の最大吸収ピーク強度をPbとし、

50

A T R法を用い、A T R結晶としてK R S 5、赤外光入射角として4 5 °の条件で測定し得られたF T - I Rスペクトルにおいて、2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の最大吸収ピーク強度をP c、1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の最大吸収ピーク強度をP dとしたときに、下記式(1)の関係を満たしていることを特徴とする。

$$1.05 \leq P_1 / P_2 \leq 2.00 \quad \cdots \quad \text{式(1)}$$

[該式(1)において、該最大吸収ピーク強度P aは、2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から3 0 5 0 c m⁻¹と2 6 0 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度P bは、1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から1 7 6 3 c m⁻¹と1 6 3 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度P cは、2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から3 0 5 0 c m⁻¹と2 6 0 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、該最大吸収ピーク強度P dは、1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から1 7 6 3 c m⁻¹と1 6 3 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引いた値であり、P 1 = P a / P b、P 2 = P c / P dである。]

【 0 0 3 6 】

1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピークは、主に結着樹脂由来の - C O の伸縮振動に起因するピークである。

結着樹脂由来のピークとしては、上記以外にも芳香環のC Hの面外変角振動等様々なピークが検出されるが、1 5 0 0 c m⁻¹以下の範囲には、ピークが数多く存在し、結着樹脂のピークだけを分離することが困難であり、正確な数値を算出できない。このため、他のピークとの分離が容易な1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピークを結着樹脂由来のピークとして用いる。

【 0 0 3 7 】

また、2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピークは、主にワックス由来の - C H₂ - の伸縮振動(対称)に起因するピークである。

ワックスのピークとしては、上記以外にも1 4 5 0 c m⁻¹以上1 5 0 0 c m⁻¹以下にC H₂の面内変角振動のピークが検出されるが、結着樹脂由来のピークとも重なり合っており、ワックスのピークを分離することが困難である。このため、他のピークとの分離が容易な2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピークをワックス由来のピークとして用いる。

【 0 0 3 8 】

本発明において、上記結着樹脂由来の最大吸収ピーク強度(P b、P d)及びワックス由来の最大吸収ピーク強度(P a、P c)が、結着樹脂及びワックスの存在量に相関することを見出した。そこで、ワックス由来の最大吸収ピーク強度を結着樹脂由来の最大吸収ピーク強度で割ることで、結着樹脂に対するワックスの存在比率を算出している。

ここで、P a及びP cを求めるに当たり、2 8 4 3 c m⁻¹以上2 8 5 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から3 0 5 0 c m⁻¹と2 6 0 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引く理由は、ベースラインの影響を排除し、真のピーク強度を算出するためである。3 0 5 0 c m⁻¹と2 6 0 0 c m⁻¹付近には吸収ピークがないため、この2点の平均値を算出することで、ベースライン強度を算出できる。

【 0 0 3 9 】

一方、P b及びP dを求めるに当たり、1 7 1 3 c m⁻¹以上1 7 2 3 c m⁻¹以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値から1 7 6 3 c m⁻¹と1 6 3 0 c m⁻¹の吸収ピーク強度の平均値を差し引く理由も、ベースラインの影響を排除し、真のピーク強度を算出するためである。3 0 5 0 c m⁻¹と2 6 0 0 c m⁻¹付近には吸収ピークがないため、この2点の平均値を算出することで、ベースライン強度を算出できる。

【0040】

そして、トナー表面から約 $0.3 \mu\text{m}$ の間の結着樹脂に対するワックスの存在比率 (P_1) は、ATR法を用い、ATR結晶として Ge ($n_2 = 4.0$)、赤外光入射角として 45° の条件で測定し得られた、上記 P_a 及び P_b から算出される ($P_1 = P_a / P_b$)。ここで P_1 は、トナーの表面近傍の、結着樹脂に対するワックスの存在比率を表す。さらなる、(すなわち、トナー表面から約 $0.3 \mu\text{m}$ より小さい距離) トナー表面近傍の結着樹脂に対するワックスの存在比率を測定する場合、ATR結晶への赤外光 (IR) の入射角を大きくすることが考えられる。しかし、入射角を大きくしていくにつれてIRスペクトルの強度が低下してくる。その結果、数値の信頼性が低下してしまう。このため、発明者らはIRのスペクトルの強度が確保できる、入射角 45° の条件で測定を行い、トナー表面から約 $0.3 \mu\text{m}$ の間の結着樹脂に対するワックスの存在比率をトナー表面近傍の結着樹脂に対するワックスの存在比率 (P_1) とした。

10

【0041】

具体的には、 P_1 は 0.20 以上 1.50 以下であることが好ましく、より好ましくは、 0.30 以上 1.20 以下である。

P_1 は、ワックスの種類及び結着樹脂に対するワックスの添加量の調整、トナーの製造工程における熱風を用いたトナーの改質処理の実施により、上記範囲に制御することが可能である。例えば、 P_1 を増大させるには、熱風による表面処理温度を高くしたり、ワックスの添加量を多くしたり、一方、 P_1 を減少させるには、熱風による表面処理温度を低くしたり、ワックスの添加量を減少させたりすることにより、変化させることが可能である。

20

【0042】

一方、トナー表面から約 $1.0 \mu\text{m}$ の間の結着樹脂に対するワックスの存在比率 (P_2) は、ATR法を用い、ATR結晶として KRS5 ($n_2 = 2.4$)、赤外光入射角として 45° の条件で測定し得られた上記 P_c 及び P_d から算出される ($P_2 = P_c / P_d$)。

【0043】

具体的には、 P_2 は 0.10 以上 0.70 以下であることが好ましく、より好ましくは、 0.20 以上 0.60 以下である。

P_2 は、ワックスの種類や、結着樹脂に対する添加量を調整することで上記範囲に制御することが可能である。

30

【0044】

そして、優れたドット再現性と高い耐久性を確保するためには、 P_1 / P_2 が 1.05 以上 2.00 以下であり、好ましくは 1.20 以上 1.80 以下である。

P_1 / P_2 が 2.00 より大きい場合、トナーの表面近傍に偏在するワックス比率が高すぎる。このようなトナーの場合、表面近傍に偏在するワックスが多すぎるために、外添剤がトナー表面に埋め込まれやすくなる。その結果、トナーの流動性が低下し、トナーの帯電量が変化するため、耐久時の画像濃度が大きく変化する。

【0045】

P_1 / P_2 が 1.05 未満のトナーは、転写工程において圧密されたトナー同士の凝集性があまり高くならず、転写時の切断力によりトナー像が乱れ、ドット再現性が低下する。さらに、トナー表面にシリカを保持する事ができなくなり、外添剤の遊離や、凹部に偏在するため、耐久時において転写効率が悪化する。

40

P_1 / P_2 は、先に述べた P_1 と P_2 を独立に制御する手段を用いて、上記範囲に制御することが可能である。

【0046】

以上のように、本発明のトナーは、ワックスの存在状態を好適に保つことで、流動性付与とスパーサー効果の両方の特性を有するシリカ粒子が、トナー粒子表面に均一に分散、付着していることにより、長期にわたって高い転写性や高い現像性を維持できる耐久安定性を得られた。

50

【 0 0 4 7 】

さらに、本発明においてはシリカ粒子の圧縮度 C_s 、個数平均粒径 (D_1)、また、トナー粒子中でのワックスの偏在度合いを示す P_1 / P_2 に関する式 (1) が特定の範囲にあることで、これらが相乗効果的に作用し、優れた折り曲げ耐性をも有することがわかった。

【 0 0 4 8 】

この理由は定かではないが、以下のように推察している。

本発明のトナーにおいては、シリカ粒子が、添加時の混合等の衝撃により、トナー粒子表面に均一に分散され、且つ、トナー粒子表面に存在するワックスとの間の親和力も働き、適度に付着している。転写工程においてトナー像には転写圧がかけられ、トナー粒子の極表面層中にシリカ粒子が均一に埋め込まれた状態になる。そして、定着工程において、熱によりトナーが熔融され、定着ローラー等からの加圧により記録媒体上に定着される。

本発明のトナーにおいては、トナー熔融時、トナー粒子の極表面層中に均一に埋め込まれたシリカ粒子によるフィラー効果が発現し、トナー粒子の極表面層領域の極端な粘度低下を抑制し、記録媒体表面との接着性が向上すると考えられる。

さらに、定着後、トナーが再び固化すると同時に、シリカ粒子も記録媒体表面と画像の間で固定化され、アンカーとしての効果が発現する。それにより、優れた折り曲げ耐性が得られると推定している。

なお、シリカ粒子によって、本発明のトナーの低温定着性は殆ど阻害されないため、シリカ粒子によるフィラー効果は過度に高いものではない、または、そのフィラー効果が発現している領域が、極表面層領域であるかのいずれかであるものと推測している。

【 0 0 4 9 】

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、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、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、フィッシュートロプシュワックスの如き炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き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；カルナバワックスの如き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の如き脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

【 0 0 5 0 】

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、バ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類；ソルビトールの如き多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸の如き脂肪酸類と、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の如き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、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、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の如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪酸炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸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合物。

【 0 0 5 1 】

これらのワックスの中でも、低温定着性という観点で、パラフィンワックス、フィッシ

ャートロブシュワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。

【0052】

該ワックスは、結着樹脂100質量部あたり1.0質量部以上20.0質量部以下で使用されることが好ましく、3.0質量部以上15.0質量部以下で使用されることがより好ましい。また、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度としては、50以上110以下であることが、トナーの保存性とホットオフセット性を両立しやすいことから好ましい。

【0053】

本発明の該シリカ粒子は、個数基準の一次粒子径が $0.06\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子の個数割合が、好ましくは1.0個数%以上5.0個数%以下、より好ましくは2.0個数%以上5.0個数%以下である。

10

個数基準の一次粒子径が $0.06\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子の個数割合が、上記範囲である場合、粒径の小さなシリカがわずかに存在することで、該シリカ粒子の流動性を適度に保つことができる。その結果、スパーサーとしての効果がさらに高まり、耐久時においても転写効率が、より低下しにくくなる。

本発明において、個数基準の一次粒子径が $0.06\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子の個数割合は、シリカ粒子の分級又は解砕処理等により調整することができる。この割合を大きくするには、例えば、解砕処理を弱くすればよく、小さくする場合には、例えば解砕処理を強くすればよい。

【0054】

20

本発明の該シリカ粒子は、BET比表面積(BET1)が、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

BET比表面積(BET1)が、上記範囲である場合、トナー粒子表面への付着性が適度に得られ、長期の使用においてシリカ粒子の遊離が抑えられ、より耐久安定性が高まる。

【0055】

本発明の該シリカ粒子は、個数平均粒径(D1)及び圧縮度Csが上記の範囲を満たせば、その製法は特に制限されない。

該シリカ粒子の製造方法として、例えば、以下の方法が挙げられる。珪素化合物をガス状にして火炎中において分解・溶融させる火炎溶融法、四塩化珪素を酸素、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る気相法(ヒュームドシリカ)、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、乾燥する湿式法(ゾルゲルシリカ)。

30

さらに、上記の如き製造方法によって得られたシリカ粒子を分級処理及び/または解砕処理によって、所望の個数平均粒径にする方法を用いても良い。

【0056】

本発明の該シリカ粒子は、個数平均粒径(D1)及び圧縮度Csを所望の範囲にするため、特に、火炎溶融法が好適に用いられる。

具体的には、火炎中(還元雰囲気下)に珪素化合物(必要に応じてスラリー状に調整する)を導入することによって、ガス状にし、シリカ微粒子を形成させる。火炎中において形成されたシリカ微粒子同士を所望の粒径になるように融着させ、冷却、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。

40

該シリカ粒子の粒径やBET比表面積は、原料の珪素化合物の濃度、火炎温度、処理時間を変更することによってコントロール可能である。

【0057】

火炎溶融法により得られるシリカ粒子の特徴として、形成された粒子同士が、比較的、独立した粒子として存在することができ、且つ、粒度分布がブロードなことである。この特徴により、ゾルゲル法シリカと、ヒュームドシリカの両方の中間的な特性を有するものであり、本発明のシリカ粒子として好適である。

50

【 0 0 5 8 】

さらに、本発明に用いる該シリカ粒子は、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、トナー粒子表面に存在するワックスとの親和性が高まり、トナー粒子からの遊離をより抑制しやすくなる。さらに、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り、耐久時においても帯電しやすくなり、安定した画像濃度が得られやすい。

【 0 0 5 9 】

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、アルミナ被膜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。

10

【 0 0 6 0 】

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、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルククロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、アリルフェニルククロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 γ -クロルエチルトリクロルシラン、 γ -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クロルシラン、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 - ジフェ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などが挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

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出来る。

【 0 0 6 2 】

オイル処理としては、シリコーンオイル、フッ素オイル、各種変性オイルを用いることができ、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、 α -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などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

シリコーンオイルとしては、25℃における粘度が $50 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものであればよく、オイル処理量は、該シリカ粒子の原体100質量部に対して3質量部以上35質量部以下の範囲で選択することが好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

本発明のトナーは、トナーの圧縮度 C_t が、好ましくは20.0%以上60.0%以下、より好ましくは30.0%以上50.0%以下である。

トナーの圧縮度 C_t は、下記式(3)から求められる。

$$\text{圧縮度 } C_t (\%) = 100 \times (P_t - A_t) / P_t \quad (3)$$

(式中、 A_t はトナーのゆるみ見掛け密度(g/cm^3)、 P_t はトナーの固め見掛け密度(g/cm^3)である)

40

【 0 0 6 5 】

先に述べたように、転写工程においては、像担持体や中間転写体上に顕像化されたトナー像に転写圧をかけることで転写が行なわれる。トナー像には、転写圧により圧密され、さらに転写部材による剪断力がかかり、トナー像が乱される場合がある。そこで、トナー像の乱れを少なくするためには、トナーの圧縮度を大きくする(圧密されたトナー同士の凝集性を高くする)ことが有効である。しかしながら、トナーの圧縮度が高すぎる場合、転写部材との付着性が強くなり、転写効率の低下となる恐れがある。そのためドット再現性をより良好なものにするには、この圧密されたトナー同士の凝集性を適度に調整することが有効である。

【 0 0 6 6 】

50

トナーの圧縮度 C_t が上記範囲であると、特に P O D 市場向けのような高速機においても、転写効率を下げることなく、トナーの飛び散りによるドット再現性の低下を、より抑制しやすくなる。

該トナーのゆるみ見掛け密度 A_t は、 0.30 g/cm^3 以上 0.45 g/cm^3 以下が好ましく、 0.33 g/cm^3 以上 0.43 g/cm^3 以下がより好ましい。

本発明において、トナーのゆるみ見掛け密度は、平均円形度の調整によって調整することができ、この値を大きくするには、平均円形度を大きくすればよく、小さくするには、平均円形度を小さくすればよい。そしてトナーの平均円形度は、例えば図 1 の表面処理装置を用いることで調整することができ、平均円形度を大きくするには、表面処理装置の条件について熱風の温度を高くすればよく、逆に小さくする場合には、熱風の温度を低くすればよい。

10

該トナーの固め見掛け密度 P_t は、 0.55 g/cm^3 以上 0.75 g/cm^3 以下が好ましく、 0.60 g/cm^3 以上 0.70 g/cm^3 以下がより好ましい。

本発明において、トナーの固め見掛け密度は、トナーの流動性の調整によって調整することができ、この値を大きくするには、トナーの流動性を高くすればよく、小さくするには、トナーの流動性を低くすればよい。トナーの流動性は、添加するシリカ粒子の個数平均粒径 (D_1) によって調整することができ、高くするにはシリカ粒子の個数平均粒径 (D_1) を小さくすればよく、低くするにはシリカ粒子の個数平均粒径 (D_1) を大きくすればよい。

【0067】

20

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の重合体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できる。

30

【0068】

上記の中で、低温定着性、帯電性の観点で、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

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り、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が挙げられる。

40

【0069】

例えば、2 価以上のアルコールモノマー成分として、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

50

ール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジブ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-ヘキサンテトラール、1,4-ソルピタン、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等が挙げられる。

【0070】

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、該芳香族ジオールであり、該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。

【0071】

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、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き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の如き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の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0072】

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。

【0073】

また、該ポリエステル樹脂は、1mg KOH/g以上20mg KOH/g以下であることが摩擦帯電の安定性の観点で好ましい。

【0074】

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。

【0075】

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。

【0076】

マゼンタトナー用着色顔料としては、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；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.パットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

【0077】

マゼンタトナー用染料としては、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、

10

20

30

40

50

109、121；C．I．ディスパースレッド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の如き油溶染料、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の如き塩基性染料。

【0078】

シアントナー用着色顔料としては、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。

10

【0079】

シアン用着色染料としては、C．I．ソルベントブルー70がある。

【0080】

イエロー用着色顔料としては、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、120、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。

20

【0081】

イエロー用着色染料としては、C．I．ソルベントイエロー162がある。

【0082】

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30.0質量部以下で使用されることが好ましい。

【0083】

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。トナーに含有さ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且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。

【0084】

ネガ系荷電制御剤としては、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、スルホン酸塩或いはスルホン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩或いはカルボン酸エステル化合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が挙げられる。

30

ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四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。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0.2質量部以上10.0質量部以下が好ましい。

【0085】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子に、該シリカ粒子を含有しているが、さらに流動性・転写性向上のため、外添剤として無機微粉体を添加してもよい。

40

外添剤としては、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部以下使用されることが好ましい。

【0086】

トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き公知の混合機を用いることができる。

50

【0087】

上記トナー粒子及びトナーの製造方法についても、特に限定されず、従来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製造の手順について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、結着樹脂及びワックス、並びに必要なに応じて、着色剤及び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、ナウタミキサ、メカノハイブリッドが挙げられる。

次に、混合した材料を熔融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。その熔融混練工程では、加圧ニーダー、パンバリュミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。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（東芝機械社製）、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（日本コークス工業社製）が挙げられる。

更に、熔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。

【0088】

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、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、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（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

その後、必要なに応じて慣性分級方式のエルボジェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボブレックス（ホソカワミクロン社製）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級し、トナー粒子を得る。

【0089】

本発明のトナーは、画像処理解像度 512×512 画素（1画素あたり $0.37 \mu\text{m} \times 0.37 \mu\text{m}$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された該トナーの、円相当径 $1.98 \mu\text{m}$ 以上、 $200.00 \mu\text{m}$ 以下の粒子を 0.200 以上、 1.000 以下の円形度の範囲において 800 分割して解析された平均円形度は、 0.950 以上、 0.980 以下であることが好ましく、 0.960 以上、 0.975 以下であることがより好ましい。

【0090】

該トナーの平均円形度が該範囲の場合、中間転写体を用いた場合でも高い転写効率を維持できるため、好ましい。

本発明においては、粉碎後、または、分級後に、熱風を用いてトナーの表面処理を行うことが、トナー表面近傍のワックス比率をコントロールし、耐久性とドット再現性の低下を抑制するために、好ましい。

また、本発明において該シリカ粒子は、熱風による表面処理を行なう前に添加してもよく、又は／さらに表面処理後に添加してもよい。

【0091】

上記熱風を用いた表面処理としては、熱風でトナーの表面を熔融状態にすることができ、かつ、熱風で処理されたトナーを冷風で冷却できる方式を採用できる手段であればどのようなものでもかまわない。例えば、メテオレインボー MR Type（日本ニューマチック社製）などを用いることが可能である。

【0092】

また、本発明においては、上記微粉碎物を得た後、熱風により表面処理を行い、続いて分級をすることにより得られたトナーであることが好ましい。若しくは、予め分級したものを、熱風により表面処理を行っても良い。

ここで、上記熱風を用いた表面処理の方法の概略を、図1を用いて説明するが、これに

10

20

30

40

50

限定されるものではない。図 1 は本発明で用いた表面処理装置の一例を示した断面図である。具体的には、上記微粉碎物（ここでは、トナー粒子ともいう）を得た後、当該表面処理装置に供給する。そして、トナー粒子供給口（100）から供給されたトナー粒子（114）は、高圧エア供給ノズル（115）から噴射されるインジェクションエアにより加速され、その下方にある気流噴射部材（102）へ向かう。気流噴射部材（102）からは拡散エアが噴射され、この拡散エアによりトナー粒子が外側方向へ拡散する。この時、インジェクションエアの流量と拡散エアの流量とを調節することにより、トナーの拡散状態をコントロールすることができる。また、トナー粒子の融着防止を目的として、トナー粒子供給口（100）の外周、表面処理装置外周及び移送配管（116）の外周には冷却ジャケット（106）が設けられている。尚、該冷却ジャケットには冷却水（好ましくはエチレングリコール等の不凍液）を通水することが好ましい。一方、拡散エアにより拡散したトナー粒子は、熱風供給口（101）から供給された熱風により、トナー粒子の表面が処理される。この時、熱風の吐出温度は100 以上、300 以下であることが好ましく、150 以上、250 以下であることがより好ましい。熱風の温度が100 未満の場合にはトナー粒子の表面を溶融状態にすることができない場合がある。また、300 を超える場合には溶融状態が進みすぎる事で、ワックスを過度にトナー表面に偏析させる場合や、トナー粒子同士の合一に起因する、トナー粒子の粗大化や融着が生じる場合がある。

【0093】

熱風により表面が処理されたトナー粒子は、装置上部外周に設けた冷風供給口（103）から供給される冷風により冷却される。この時、装置内の温度分布の制御、トナー粒子の表面状態をコントロールする目的で、装置の本体側面に設けた第二の冷風供給口（104）から冷風を導入することが好ましい。第二の冷風供給口（104）の出口はスリット形状、ルーバー形状、多孔板形状、メッシュ形状等を用いる事ができ、導入方向は中心方向へ水平、装置壁面に沿う方向が、目的に応じて選択可能である。

この時、上記冷風温度は-50 以上、10 以下であることが好ましく、-40 以上、8 以下であることがより好ましい。また、上記冷風は除湿された冷風であることが好ましい。具体的には、冷風の絶対水分量が 5 g/m^3 以下であることが好ましい。更に好ましくは、 3 g/m^3 以下である。

【0094】

これらの冷風温度が-50 未満の場合には装置内の温度が下がりすぎてしまい、本来の目的である熱による処理が十分に為されず、トナーの表面を溶融状態にすることができない場合がある。また、10 を超える場合には、装置内における熱風ゾーンの制御が不十分になり、表面処理時にワックスを過度にトナー表面に偏析させることがある。

その後、冷却されたトナー粒子は、プロワーで吸引され、移送配管（116）を通じて、サイクロン等で回収される。

【0095】

本発明のトナーは、トナー単独で構成される一成分系の現像剤として使用することも可能であるが、トナーと磁性キャリアを含む二成分系現像剤としても用いることが好ましい。すなわち、本発明の二成分系現像剤は、本発明のトナーと磁性キャリアを含む二成分系現像剤である。ここで、磁性キャリアは、特に限定されず、公知の磁性キャリアが使用できる。鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、及びマンガン元素から選ばれる元素単独または複合のフェライトで構成されるキャリアが例示できる。また、磁性体が樹脂中に分散されている磁性体含有樹脂キャリアコアの表面に樹脂成分を含有する磁性体含有樹脂キャリアなども、上記磁性キャリアとして挙げられる。

【0096】

本発明の二成分系現像剤において、トナーと磁性キャリアの混合比率は、磁性キャリア100質量部に対してトナーを2質量部以上35質量部以下とすることが好ましく、4質量部以上25質量部以下とすることがより好ましい。トナーを上記範囲とすることで安定した画像濃度を達成し、かつ、トナーの飛散を低減することができる。

【 0 0 9 7 】

該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。

< シリカ粒子の個数平均粒径 (D 1) 、及び 0 . 0 6 μ m 以下の個数割合の測定方法 >

走査型電子顕微鏡 (S E M) S - 4 8 0 0 (日立ハイテクノロジー) を用いて、シリカ粒子を観察し、ランダムに選択した 1 0 0 個のシリカ粒子について最大直径を計測した。該最大直径を数平均することにより、シリカ粒子の個数平均粒径 (D 1) を求めた。また、得られた 1 0 0 個の最大直径の測定値より 0 . 0 6 μ m 以下のシリカ粒子の個数割合を算出した。

【 0 0 9 8 】

< シリカ、トナーの圧縮度 C s 、C t の測定方法 >

10

パウダーテスト P T - R (ホソカワミクロン社製) を用い、まず、ゆるみ見掛け密度 A (g / c m ³) の測定を行った。測定に使用するサンプルは、2 3 , 5 0 % R H の環境下、2 4 時間調湿させたものを用いた。測定環境は、2 3 , 5 0 % R H で行った。また測定は、現像剤を目開き 7 5 μ m の篩を用いて、振幅を 1 m m で振動させながら、容積 1 0 0 m l の金属製カップに捕集し、ちょうど 1 0 0 m l となるように擦り切った。そして、金属製カップに捕集したサンプルの質量から、ゆるみ見掛け密度 A (g / c m ³) を算出した。

次に、固め見掛け密度 P (g / c m ³) を測定した。目開き 7 5 μ m の篩を用いて、振幅を 1 m m で振動させながら、金属性カップからオーバーフローするようにサンプルを補給しつつ、金属性カップを振幅 1 8 m m にて上下往復 1 8 0 回タッピングさせた。タッピング後の現像剤重量から、固め見掛け密度 P (g / c m ³) を計算した。

20

そして、下記式により圧縮度 C s 及び C t をそれぞれ求めた。

シリカの圧縮度 C s (%) = 1 0 0 × (P s - A s) / P s

(式中、A s はシリカ粒子のゆるみ見掛け密度 (g / c m ³)、P s はシリカ粒子の固め見掛け密度 (g / c m ³) である)

トナーの圧縮度 C t (%) = 1 0 0 × (P t - A t) / P t

(式中、A t はトナーのゆるみ見掛け密度 (g / c m ³)、P t はトナーの固め見掛け密度 (g / c m ³) である)

【 0 0 9 9 】

< A T R 法で測定した F T - I R スペクトルにおける P 1 / P 2 の測定方法 >

30

A T R 法による F T - I R スペクトルは、U n i v e r s a l A T R S a m p l i n g A c c e s s o r y (ユニバーサル A T R 測定アクセサリー) を装着した S p e c t r u m O n e (フーリエ変換赤外分光分析装置) P e r k i n E l m e r 社製を用いて行った。

赤外光の入射角は 4 5 ° に設定した。

A T R 結晶としては、G e の A T R 結晶 (屈折率 = 4 . 0)、K R S - 5 の A T R 結晶 (屈折率 = 2 . 4) を用いて行った。

その他の条件は以下の通りである。

R a n g e

S t a r t : 4 0 0 0 c m ⁻¹

40

E n d : 6 0 0 c m ⁻¹ (G e の A T R 結晶)
4 0 0 c m ⁻¹ (K R S - 5 の A T R 結晶)

D u r a t i o n

S c a n n u m b e r : 1 6

R e s o l u t i o n : 4 . 0 0 c m ⁻¹

A d v a n c e d : C O ₂ / H ₂ O 補正あり

【 0 1 0 0 】

具体的な測定手順は以下の通りである。

P 1 の算出方法

(1) G e の A T R 結晶 (屈折率 = 4 . 0) を装置に装着する。

50

(2) Scan type を Background、Units を EGY に設定し、バックグラウンドを測定する。

(3) Scan type を Sample、Units を A に設定する。

(4) トナーを ATR 結晶の上に、0.01 g 精秤する。

(5) 圧力アームでサンプルを加圧する。(Force Gauge は 90)

(6) サンプルを測定する。

(7) 得られた FT-IR スペクトルを、Automatic Correction でベースライン補正をする。

(8) 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値を算出する。(Pa1)

10

(9) 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を算出する。(Pa2)

(10) $Pa1 - Pa2 = Pa$ とする。

$Pa = 2843\text{ cm}^{-1}$ 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度

(11) 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値を算出する。(Pb1)

(12) 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を算出する (Pb2)

(13) $Pb1 - Pb2 = Pb$ とする。

$Pb = 1713\text{ cm}^{-1}$ 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度

20

(14) $Pa / Pb = P1$ とする。

【0101】

P2 の算出方法

(1) KRS-5 の ATR 結晶 (屈折率 = 2.4) を装置に装着する。

(2) トナーを ATR 結晶の上に、0.01 g 精秤する。

(3) 圧力アームでサンプルを加圧する。(Force Gauge は 90)

(4) サンプルを測定する。

(5) 得られた FT-IR スペクトルを、Automatic Correction でベースライン補正をする。

(6) 2843 cm^{-1} 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値を算出する。(Pc1)

30

(7) 3050 cm^{-1} と 2600 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を算出する。(Pc2)

(8) $Pc1 - Pc2 = Pc$ とする。

$Pc = 2843\text{ cm}^{-1}$ 以上 2853 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度

(9) 1713 cm^{-1} 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の吸収ピーク強度の最大値を算出する。(Pd1)

(10) 1763 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} の吸収ピーク強度の平均値を算出する (Pd2)

(11) $Pd1 - Pd2 = Pd$ とする。

40

$Pd = 1713\text{ cm}^{-1}$ 以上 1723 cm^{-1} 以下の範囲の最大吸収ピーク強度

(12) $Pc / Pd = P2$ とする。

【0102】

P1 / P2 の算出方法

上記のようにして求めた P1 と P2 を用い、 $P1 / P2$ を算出する。

【0103】

< トナーの平均円形度の測定方法 >

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

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

50

どを除去したイオン交換水約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0.2ml加える。更に測定試料を約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、電氣的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォクリア社製））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を約2ml添加する。

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」（シスメックス社製）を使用した。該手順に従い調整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、トータルカウントモードにて3000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、解析粒子径を指定することにより、その範囲の粒子の個数割合（%）、平均円形度を算出することができる。トナーの平均円形度は、円相当径1.98μm以上、39.96μm以下とし、トナーの平均円形度を求めた。

【0104】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。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。

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社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した。解析粒子径を円相当径1.98μm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った。

【0105】

<樹脂のピーク分子量（Mp）、数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）の測定方法>

ピーク分子量（Mp）、数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。試料としては、樹脂を用いる。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約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。

装置 : HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）
 カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）
 溶離液 : テトラヒドロフラン（THF）
 流速 : 1.0ml/min
 オープン温度 : 40.0
 試料注入量 : 0.10ml

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（例えば、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）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0106】

<外添剤のBET比表面積の測定>

10

20

30

40

50

外添剤のBET比表面積の測定は、JIS Z 8830 (2001年)に準じて行なう。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 (島津製作所社製)」を用いる。測定条件の設定及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比表面積とする。

【0107】

尚、BET比表面積は以下のようにして算出する。

10

まず、外添剤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)と外添剤の窒素吸着量 V_a (モル $\cdot g^{-1}$)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_o (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 (モル $\cdot g^{-1}$)を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、外添剤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 (モル $\cdot g^{-1}$)を、下記のBET式を適用して求める。

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

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

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)。

20

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

$$\text{直線の切片} = 1 / (V_m \times C)$$

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該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、該で算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積(0.162 nm^2)から、下記の式に基づいて、外添剤のBET比表面積 S (m^2 / g)を算出する。

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

30

(ここで、 N はアボガドロ数(モル $^{-1}$)である。)

【0108】

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。

【0109】

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5ml)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約0.1gの外添剤を入れる。

外添剤を入れた該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 バキュープレップ061 (島津製作所社製)」にセットし、23にて真空脱気を約10時間継続する。尚、真空脱気の際には、外添剤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0.4 Pa (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、風袋との差から外添剤の正確な質量を算出する。尚、この際に、試料セル内の外添剤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。

40

次に、外添剤が入った該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、該装置の分析ポートに試料セルをセットする。尚、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

50

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。

【0110】

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なう。フリースペースは、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。

【0111】

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トナー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上述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。尚、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、上述したように外添剤の BET 比表面積を算出する。

【0112】

< トナーの重量平均粒径 (D_4) の測定方法 >

トナーの重量平均粒径 (D_4) は、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)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「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)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

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。

【0113】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように該専用ソフトの設定を行った。

該専用ソフトの「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、 K_d 値は「標準粒子10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

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

【0114】

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丸底ビーカーに該電解水溶液約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、解析ソフトの「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約30mlを入れ、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 Sys

10

20

30

40

50

tem Tetora150」(日科機バイオス社製)の水槽内に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を約2ml添加する。

(4)該(2)のピーカーを該超音波分散器のピ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、ピーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにピーカーの高さ位置を調整する。

(5)該(4)のピ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。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該(1)の丸底ピーカーに、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、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7)測定データを装置付属の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。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【0115】

<ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度、樹脂のガラス転移温度Tg>

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、ワックスを10mg精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30以上200以下の間で、昇温速度10/minで測定を行う。尚、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30以上200以下の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを、ワックスの最大吸熱ピークとする。

また、樹脂のガラス転移温度(Tg)は、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度測定と同様に、樹脂を10mg精秤し測定する。温度40以上100以下の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化前と比熱変化後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度Tgとする。

【実施例】

【0116】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0117】

<樹脂の製造例>

(結着樹脂1)

1,2-プロピレングリコール50.0質量部、テレフタル酸45.0質量部、アジピン酸6.0質量部、チタンテトラブトキシド0.3質量部をガラス製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、3時間反応せしめた。さらにトリメリット酸6.5質量部とチタンテトラブトキシド0.2質量部を加え、190の温度で攪拌しつつ、3時間反応せしめ、結着樹脂1を得た。

結着樹脂1のガラス転移温度(Tg)は63.1、ピーク分子量(Mp)18,200、数平均分子量(Mn)6,300、重量平均分子量(Mw)88,500であった。

【0118】

(結着樹脂2)

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72.0質量部、テレフタル酸27.3質量部、無水トリメリット酸0.7質量部及びチ

タンテトラブトキシド 0.5 質量部をガラス製 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、2.5 時間反応せしめて結着樹脂 2 を得た。結着樹脂 2 のガラス転移温度 (T_g) は 54.3、ピーク分子量 (M_p) 2,300、数平均分子量 (M_n) 1,900、重量平均分子量 (M_w) 3,200 であった。

【0119】

尚、各結着樹脂のガラス転移温度 (T_g)、ピーク分子量 (M_p)、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) を表 1 に示す。

【0120】

【表 1】

樹脂	T _g (°C)	M _p	M _n	M _w
結着樹脂1	63.1	18200	6300	88500
結着樹脂2	54.3	2300	1900	3200

【0121】

< シリカ粒子の製造例 >

(シリカ粒子)

シリカ粒子の製造には、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、原料の珪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。火炎中において珪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。

原料の珪素化合物として、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを用いて、シリカ微粒子を製造し、得られたシリカ微粒子 100 質量部に、ヘキサメチルジシラザン 4 質量% で表面処理したものをシリカ粒子 A - 1 とした。

【0122】

シリカ粒子 A - 2 ~ A - 10 については、原料とした珪素化合物の濃度、火炎濃度、処理時間を変更したこと以外は上記と同様な操作を用いて作製した。

【0123】

(ゾルゲルシリカ)

ゾルゲル法で作成したシリカ微粒子 100 質量部に、ヘキサメチルジシラザン 2 質量% で表面処理した。

【0124】

(ヒュームドシリカ)

乾式法で作成したシリカ微粒子 100 質量部に、ヘキサメチルジシラザン 1 質量% で表面処理した。

【0125】

得られたシリカ粒子のゆるみ見掛け密度 A_s、固め見掛け密度 P_s、圧縮度 C_s、個数平均粒径 (D₁)、個数基準の一次粒子径が 0.06 μm 以下の個数割合、BET 比表面積を表 2 に示す。

【0126】

10

20

30

40

【表 2】

	ゆるみ見掛け密度 As (g/cm ³)	固め見掛け密度 Ps (g/cm ³)	圧縮度Cs (%)	個数平均粒径D1 (μ m)	個数基準の一次粒子 径が0.06 μ m以下の 個数割合(個数%)	BET比表面積 (m ² /g)
シリカ粒子A-1	0.51	0.67	23.9	0.11	3.4	24
シリカ粒子A-2	0.59	0.75	21.3	0.13	2.9	19
シリカ粒子A-3	0.29	0.45	35.6	0.09	4.7	32
シリカ粒子A-4	0.62	0.78	20.5	0.15	2.2	16
シリカ粒子A-5	0.68	0.84	19.0	0.17	1.8	14
シリカ粒子A-6	0.74	0.90	17.8	0.19	1.2	13
シリカ粒子A-7	0.18	0.29	37.9	0.07	15.3	42
シリカ粒子A-8	0.16	0.26	38.5	0.06	37.9	47
シリカ粒子A-9	0.78	0.92	15.2	0.20	0.9	11
シリカ粒子A-10	0.81	1.01	19.8	0.22	1.3	9
ゾルゲルシリカ	0.69	0.81	14.8	0.12	0.1	29
ヒュームドシリカ	0.13	0.22	40.9	0.03	85.2	58

【0127】

次に、トナーの製造例について述べる。

10

20

30

40

50

< トナーの製造例 >

(トナー製造例 1)

- ・ 結着樹脂 1 40.0 質量部
- ・ 結着樹脂 2 60.0 質量部
- ・ フィッシャートロプシュワックス (最大吸熱ピークのピーク温度 78) 5.0 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 4.0 質量部
- ・ 3 , 5 - ジ - t - プチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.5 質量部

上記材料をヘンシェルミキサー (FM - 75 型、三井鉱山社製) でよく混合した後、温度 120 に設定した二軸混練機 (PCM - 30 型、池貝社製) で熔融混練した。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。

10

次に、得られた粗砕物を、ターボ工業社製のターボ・ミル (T - 250 : RSS ローター / SNB ライナー) を用いて、5.8 μm の微粉碎物を作製した。

次に、得られた微粉碎物をハンマー形状と数を改良したホソカワミクロン社製の粒子設計装置 (製品名 : ファカルティ) を用いて分級を行い、平均円形度が 0.944 のトナー粒子 1 を得た。

【 0128 】

得られたトナー粒子 1 100 質量部に、シリカ粒子 A - 1 2.5 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 BET 比表面積 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化チタン微粒子 0.2 質量部を添加し、ヘンシェルミキサー (FM - 75 型、三井鉱山 (株) 製) で、回転数 30 s^{-1} 、回転時間 10 min 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 = $5 \text{ kg} / \text{hr}$ とし、また、熱風温度 $C = 220$ 、熱風流量 = $6 \text{ m}^3 / \text{min}$ 、冷風温度 $E = 5$ 、冷風流量 = $4 \text{ m}^3 / \text{min}$ 、冷風絶対水分量 = $3 \text{ g} / \text{m}^3$ 、ブロー風量 = $20 \text{ m}^3 / \text{min}$ 、インジェクションエア流量 = $1 \text{ m}^3 / \text{min}$ とした。得られた処理トナー粒子 1 は、平均円形度が 0.964、重量平均粒径 (D_4) が 6.3 μm であった。

20

【 0129 】

得られた処理トナー粒子 1 100 質量部に、イソブチルトリメトキシシラン 16 質量 % で表面処理した BET 比表面積 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化チタン微粒子 0.2 質量部添加し、ヘンシェルミキサー (FM - 75 型、三井三池化工機 (株) 製) で回転数 30 s^{-1} 、回転時間 2 min 混合して、トナー 1 を得た。

30

【 0130 】

トナー 1 において、 $P_1 = 0.414$ 、 $P_2 = 0.312$ 、 $P_1 / P_2 = 1.33$ 、トナーのゆるみ見掛け密度 $A_t = 0.36 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、固め見掛け密度 $P_t = 0.64 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、圧縮度 $C_t = 43.8\%$ であった。

【 0131 】

(トナー製造例 2 乃至 19)

トナー製造例 1 において、表 3 に示すトナー処方、製造条件を変更する以外は同様にして、トナー 2 乃至 19 を得た。

【 0132 】

40

【表 3】

	ワックス添加量 (質量部)	熱処理前添加粒子		熱処理工程		熱処理後添加粒子	
		種類	添加量(質量部)	処理の有無	処理温度	種類	添加量
トナー1	5.0	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2	有	220℃	酸化チタン微粒子	0.2
トナー2	10.0	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2	有	220℃	酸化チタン微粒子	0.2
トナー3	5.0	酸化チタン微粒子	0.2	有	220℃	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー4	10.0	酸化チタン微粒子	0.2	有	220℃	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー5	10.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー6	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-2/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー7	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-3/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー8	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-4/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー9	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-5/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー10	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-6/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー11	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-7/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー12	3.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-8/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー13	10.0	酸化チタン微粒子	0.2	有	240℃	シリカ粒子A-9/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー14	5.0	-	-	無	-	ゾルゲルシリカ/酸化チ タン微粒子	2.5/0.2
トナー15	5.0	-	-	無	-	ヒュームドシリカ/酸化 チタン微粒子	1.5/0.2
トナー16	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-10/酸 化チタン微粒子	2.5/0.2
トナー17	1.5	-	-	無	-	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー18	10.0	酸化チタン微粒子	0.2	有	260℃	シリカ粒子A-1/酸化 チタン微粒子	2.5/0.2
トナー19	5.0	-	-	無	-	シリカ粒子A-10/ ヒュームドシリカ/酸化 チタン微粒子	1.8/0.7/0.2

【0133】

得られたトナー1乃至19の各物性を表4に示す。

【0134】

10

20

30

40

【表 4】

	P1	P2	P1/P2	ゆるみ見掛け密度 At(g/cm ³)	固め見掛け密度 Pt(g/cm ³)	圧縮度Ct(%)	平均円形度
トナー1	0.414	0.312	1.33	0.36	0.64	43.8	0.964
トナー2	0.662	0.381	1.74	0.39	0.72	45.8	0.973
トナー3	0.420	0.349	1.20	0.35	0.57	38.6	0.961
トナー4	0.745	0.411	1.81	0.37	0.54	31.5	0.978
トナー5	0.403	0.342	1.18	0.39	0.59	33.9	0.945
トナー6	0.338	0.297	1.14	0.38	0.54	29.6	0.944
トナー7	0.338	0.297	1.14	0.45	0.57	21.1	0.944
トナー8	0.338	0.297	1.14	0.37	0.49	24.5	0.944
トナー9	0.338	0.297	1.14	0.35	0.43	18.6	0.944
トナー10	0.338	0.297	1.14	0.34	0.42	19.0	0.944
トナー11	0.338	0.297	1.14	0.48	0.59	18.6	0.944
トナー12	0.097	0.092	1.05	0.52	0.60	13.3	0.946
トナー13	0.853	0.436	1.96	0.29	0.73	60.3	0.986
トナー14	0.338	0.297	1.14	0.38	0.68	44.1	0.944
トナー15	0.338	0.297	1.14	0.49	0.69	29.0	0.944
トナー16	0.338	0.297	1.14	0.33	0.41	19.5	0.944
トナー17	0.088	0.087	1.01	0.43	0.70	38.6	0.939
トナー18	0.887	0.439	2.02	0.35	0.71	50.7	0.992
トナー19	0.338	0.297	1.14	0.42	0.49	14.3	0.944

【0135】

< 磁性キャリアの製造例 >

体積基準の50%粒径(D50)が35μmのマグネタイト粒子100質量部に、シリコーン樹脂(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

10

20

30

40

50

ラン 0.5 質量部、トルエン 98.5 質量部の混合液を、添加し、さらに溶液減圧ニーダーで攪拌混合しながら 70、5 時間減圧乾燥を行い、溶剤を除去した。その後、140 で 2 時間焼き付け処理して、篩振とう機（300 MM - 2 型、筒井理化学機械：75 μ m 開口）で篩い、磁性キャリアを得た。キャリアの D50 は 37 μ m であった。

【0136】

（実施例 1 乃至 13、比較例 1 乃至 5、参考例 1）

次に、このように作製したトナーと磁性キャリアを表 5 の組み合わせで二成分系現像剤を作製した。二成分系現像剤は、磁性キャリア 100 質量部に対して、トナー 8 質量部の配合割合とし、V 型混合機で 5 分間混合した。

【0137】

【表 5】

	トナー
実施例 1	トナー 1
実施例 2	トナー 2
実施例 3	トナー 3
実施例 4	トナー 4
実施例 5	トナー 5
実施例 6	トナー 6
実施例 7	トナー 7
実施例 8	トナー 8
実施例 9	トナー 9
実施例 10	トナー 10
実施例 11	トナー 11
実施例 12	トナー 12
実施例 13	トナー 13
比較例 1	トナー 14
比較例 2	トナー 15
比較例 3	トナー 16
比較例 4	トナー 17
比較例 5	トナー 18
参考例 1	トナー 19

【0138】

< 二成分系現像剤の評価 >

画像形成装置として、キヤノン製デジタル商業印刷用プリンター imagePRESS C7000VP 改造機を用い、画像形成し評価を行った。なお、上記二成分系現像剤は、画像形成装置のシアン用現像器に入れて評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

【0139】

尚、改造した点は現像剤担持体には周波数 10.0 kHz、Vpp 1.7 kV の交流電圧と直流電圧 V_{DC} を印加した。そして、単色での FFh 画像（ベタ画像）のドラム上でのトナー載り量が 0.45 mg / cm^2 になるように、直流電圧 V_{DC} を調整した。

尚、転写工程における転写電流値は以下のように調整した。第一の転写工程の転写電流値：28 μ A（常温常湿環境、高温高湿環境）。第二の転写工程の転写電流値：35 μ A（常温常湿環境）、40 μ A（高温高湿環境）。

印刷環境：常温常湿環境：温度 23 / 湿度 60 % RH（以下「N / N」）

：高温高湿環境：温度 30 / 湿度 80 % RH（以下「H / H」）

また、FFh 画像とは、256 階調を 16 進数で表示した値であり、00h を 256 階

10

20

30

40

50

調の1階調目(白地部)、FFhを256階調の256階調目(ベタ部)とする。上記条件で、画像比率2%、FFh画像のオリジナル原稿(A4)を用いて、50,000枚耐久試験を行い、以下の評価を行った。

紙:CS-814レーザープリンター用紙(81.4g/m²)
(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

【0140】

(1) 転写効率

各環境における、耐久後での転写効率を評価した。

評価用画像として、5cm×5cmの大きさのFFh画像パターンを形成した画像を用いた。この画像をドラム上に現像させた後、紙上に転写させた後、定着工程前より未定着画像を得た。ドラム上のトナー量と、紙上のトナー量との重量変化から転写効率を求めた(ドラム上トナー量が全量紙上に転写された場合を転写効率100%とする)。

(評価基準)

- A: 転写効率が95%以上 (非常に良好)
- B: 転写効率が90%以上95%未満 (良好)
- C: 転写効率が80%以上90%未満 (本発明において許容レベル)
- D: 転写効率が70%以上80%未満 (本発明において許容できないレベル)

【0141】

(2) 耐久後の画像濃度の変化

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0.45mg/cm²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3枚出力し、3枚目の画像濃度を測定した。耐久初期及び耐久後の画像濃度の差を以下の基準で評価とした。

(評価基準)

- A: 0.00以上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 (本発明において許容レベル)
- D: 0.20以上 (本発明において許容できない)

【0142】

(3) ドット再現性

各環境における、耐久前後でのドット再現性を評価した。

1画素を1ドットで形成するドット画像(FFh画像)を作成した。紙上の1ドットあたりの面積が、20000μm²以上25000μm²以下となるように、レーザービームのスポット径を調整した。デジタルマイクロスコプVHX-500(レンズワイドレンジズームレンズVH-Z100・キーエンス社製)を用い、ドット1000個の面積を測定した。ドット面積の個数平均(S)とドット面積の標準偏差()を算出し、ドット再現性指数を下記式により算出した。

$$\text{ドット再現性指数}(I) = \quad / S \times 100$$

(評価基準)

- A: Iが4.0未満 (非常に良好)
- B: Iが4.0以上6.0未満 (良好)
- C: Iが6.0以上8.0未満 (本発明において許容レベル)
- D: Iが8.0以上 (本発明において許容できない)

【0143】

(4) 折り曲げ耐性

N/N環境における、画像の折り曲げ耐性を評価した。

FFh画像のトナーの載り量を0.45mg/cm²となるように現像電圧を初期調整し、10cm×10cmの大きさのFFh画像を出力した。ついで、定着画像を十字に折り曲げ、4.9kPaの荷重をかけつつ柔軟な薄紙(例えば、商品名「ダスパー」、小津

10

20

30

40

50

産業社製)により5往復摺擦した。図2に示すような十字の部分においてトナーが剥離し、紙の地肌が見えるサンプルを得る。ついで、800ピクセル/インチの解像度で512ピクセル四方の領域をCCDカメラで十字の部分を撮影した。閾値を60%に設定し画像を二値化し、トナーが剥離した部分は白部であり、白部の面積率が小さいほど、折り曲げ耐性に優れていることを表す。

尚、折り曲げ耐性の評価には以下の用紙を使用した。

紙：GF-C157高白色用紙(157g/m²)

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

(評価基準)

A：白部の面積率が2.0%未満 (非常に良好)

B：白部の面積率が2.0%以上4.0%未満 (良好)

C：白部の面積率が4.0%以上6.0%未満 (本発明において許容レベル)

D：白部の面積率が6.0%以上 (本発明において許容できない)

【0144】

【表 6】

	転写効率(耐久後)		画像濃度の変化		ドット再現性				折り曲げ 耐性
	N/N	H/H	N/N	H/H	N/N		H/H		
					初期	耐久後	初期	耐久後	
実施例1	A(98)	A(98)	A(0.01)	A(0.02)	A(1.8)	A(2.9)	A(1.9)	A(3.3)	A(0.2)
実施例2	A(98)	A(96)	A(0.02)	A(0.03)	A(2.2)	A(3.2)	A(2.2)	A(3.5)	A(0.3)
実施例3	A(98)	A(97)	A(0.01)	A(0.02)	A(1.9)	A(3.1)	A(2.1)	A(3.7)	A(0.3)
実施例4	A(97)	A(95)	A(0.02)	A(0.04)	A(2.4)	A(3.4)	A(2.5)	B(4.0)	A(0.4)
実施例5	A(95)	B(93)	A(0.02)	A(0.04)	A(2.3)	A(3.3)	A(2.7)	B(4.1)	A(0.3)
実施例6	B(94)	B(91)	A(0.02)	A(0.03)	A(2.6)	A(3.6)	A(2.9)	B(4.5)	A(0.4)
実施例7	B(93)	B(90)	A(0.02)	B(0.05)	A(2.9)	A(3.8)	A(3.1)	B(5.2)	A(1.3)
実施例8	B(93)	B(91)	A(0.02)	A(0.04)	A(2.7)	A(3.6)	A(2.9)	B(4.4)	A(0.5)
実施例9	B(90)	C(89)	A(0.03)	B(0.05)	A(3.7)	B(4.5)	A(3.9)	B(5.3)	A(1.2)
実施例10	B(90)	C(86)	A(0.04)	B(0.06)	A(3.5)	B(4.9)	A(3.8)	C(6.0)	A(1.9)
実施例11	C(88)	C(85)	B(0.06)	B(0.09)	A(3.6)	B(4.8)	B(4.1)	C(6.3)	A(1.5)
実施例12	C(85)	C(83)	B(0.08)	C(0.14)	B(4.2)	B(5.3)	B(4.6)	C(7.1)	B(2.0)
実施例13	C(84)	C(82)	C(0.10)	C(0.18)	A(3.9)	B(5.8)	B(4.4)	C(6.5)	B(3.4)
比較例1	C(84)	D(77)	C(0.14)	D(0.21)	A(3.9)	C(7.8)	B(4.8)	D(8.9)	C(4.1)
比較例2	D(79)	D(72)	D(0.20)	D(0.30)	B(4.4)	D(8.4)	C(6.0)	D(9.1)	D(6.2)
比較例3	C(83)	D(75)	C(0.15)	D(0.27)	A(3.9)	D(8.2)	B(4.4)	D(10.3)	C(4.4)
比較例4	B(90)	D(78)	C(0.16)	C(0.19)	C(6.0)	D(8.9)	C(6.6)	D(9.4)	B(2.4)
比較例5	C(89)	C(80)	D(0.22)	D(0.32)	A(3.9)	C(7.7)	B(5.3)	D(8.8)	D(6.1)
参考例1	C(85)	D(76)	C(0.16)	D(0.23)	B(4.5)	D(8.5)	B(4.9)	D(10.1)	C(4.0)

【符号の説明】

【0145】

100：トナー供給口、101：熱風供給口、102：気流噴射部材、103：冷風供給口、104：第二の冷風供給口、106：冷却ジャケット、114：トナー、115：高圧エア供給ノズル、116：移送配管

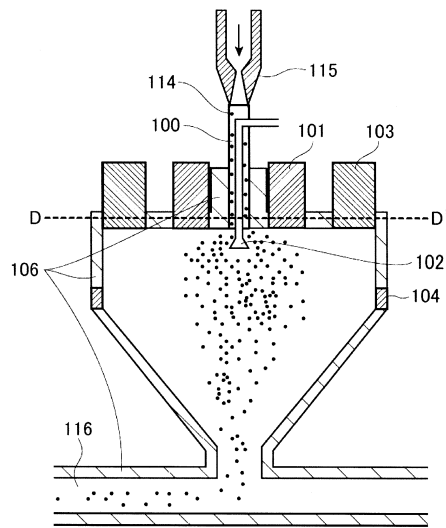
10

20

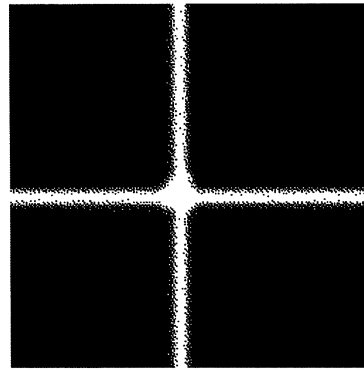
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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 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 塩足 吉彬
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 中村 邦彦
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
- (72)発明者 板倉 隆行
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2009-237007(JP,A)
特開2009-237166(JP,A)
特開2007-279239(JP,A)
特開2010-169895(JP,A)
国際公開第2009/123329(WO,A1)
特開2005-031159(JP,A)
特開2004-212496(JP,A)
特開平11-149173(JP,A)
特開2007-199579(JP,A)
特開2007-304331(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08