

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-61485

(P2013-61485A)

(43) 公開日 平成25年4月4日(2013.4.4)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

F I

G03G 9/08 375

テーマコード (参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2011-199904 (P2011-199904)
 (22) 出願日 平成23年9月13日 (2011.9.13)

(71) 出願人 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 角倉 康夫
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 野崎 駿介
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 長期に亘り環境変化による帯電性の変動が抑制された静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 トナー粒子と、該トナー粒子の表面に付着すると共に、体積平均粒径が70nm以上400nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下であるゾルゲルシリカと、含み、温度28℃、湿度85%の環境下で24時間放置した際の誘電損率が 5×10^{-3} 以上 30×10^{-3} 以下である静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー粒子と、

該トナー粒子の表面に付着すると共に、体積平均粒径が 70 nm 以上 400 nm 以下であり、平均円形度が 0.5 以上 0.9 以下であるゾルゲルシリカと、
を含み、

温度 28℃、湿度 85% の環境下で 24 時間放置した際の誘電損率が 5×10^{-3} 以上 30×10^{-3} 以下である静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

前記ゾルゲルシリカが超臨界二酸化炭素中で疎水化处理されたものである請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナーを少なくとも含む静電荷像現像剤。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナーを収容し、
画像形成装置に着脱されるトナーカートリッジ。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段を備え、
画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジ。

20

【請求項 6】

像保持体と、

前記像保持体を帯電する帯電手段と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、

請求項 3 に記載の静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、前記像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、

前記像保持体上に形成されたトナー画像を被転写体上に転写する転写手段と、

前記被転写体上に転写されたトナー画像を定着する定着手段と、

を備える画像形成装置

30

【請求項 7】

像保持体を帯電する帯電工程と、

帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、

請求項 3 に記載の静電荷像現像剤により、前記像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、

前記像保持体上に形成されたトナー画像を被転写体上に転写する転写工程と、

前記被転写体上に転写されたトナー画像を定着する定着工程と、

を有する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々の分野で利用されている。電子写真法においては、帯電工程、露光工程により感光体上に形成される静電潜像がトナーを含む現像剤により現像されて、転写工程、定着工程を経て可視化される。

【0003】

上記のトナーとしては、シリカ粒子を外添剤として含むものが知られており、例えば、

50

以下のようなものが提案されている。

例えば、特許文献 1 には、トナーの表面に、粒径 10 nm ~ 50 nm のアルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄から選ばれる少なくとも一種の球形酸化物粒子と、粒径 50 nm を超え ~ 300 nm のアルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄から選ばれる少なくとも一種の球形酸化物粒子と、が被覆（付着）しているものが提案されている。

特許文献 2 には、トナーの表面に、粒径 10 nm ~ 300 nm のアルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄から選ばれる少なくとも一種の球形酸化物粒子と、一次粒子粒径が 10 nm ~ 50 nm で、かつ二次粒子粒径が 50 nm ~ 500 nm のシリカと、が被覆（付着）されているものが提案されている。

また、特許文献 3 には、トナー粒子への外添剤が、平均一次粒子径が 80 nm ~ 150 nm である外添剤を含み、一次粒子径が 5 nm ~ 15 nm である外添剤粒子の個数割合が 50 ~ 95 %、一次粒子径が 15 nm ~ 40 nm である外添剤の粒子個数割合が 5 ~ 40 %、一次粒子径が 80 nm ~ 150 nm である外添剤粒子の個数割合が 0.03 ~ 2 % であり、前記平均一次粒子径が 80 nm ~ 150 nm である外添剤は、一次粒子径が 200 nm 以上である外添剤粒子の個数割合が 10 ~ 30 % であり、且つ 30 から 250 まですに加熱した際の重量減少率が 3.00 % 以下であるものが提案されている。

【0004】

また、トナー粒子への外添剤としては、特許文献 4 には、トナー粒子への外添剤が、少なくとも一つの偏平面を有する偏平状樹脂粒子であり、前記偏平面が 0.2 ~ 5 μm の直径を有し、前記偏平状樹脂粒子が 1.0 重量 % 以下の 20 から 90 かつ相対湿度 80 % 雰囲気下における水分吸着量を有するものが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 327194 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 327195 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 262171 号公報

【特許文献 4】特開 2009 - 237090 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、長期に亘り環境変化による帯電性の変動が抑制された静電荷現像用トナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

請求項 1 に係る発明は、トナー粒子と、該トナー粒子の表面に付着すると共に、体積平均粒径が 70 nm 以上 400 nm 以下であり、平均円形度が 0.5 以上 0.9 以下であるゾルゲルシリカと、を含み、温度 28 °C、湿度 85 % の環境下で 24 時間放置した際の誘電損率が 5×10^{-3} 以上 30×10^{-3} 以下である静電荷現像用トナーである。

【0008】

請求項 2 に係る発明は、前記ゾルゲルシリカが超臨界二酸化炭素中で疎水化処理されたものである請求項 1 に記載の静電荷現像用トナーである。

【0009】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の静電荷現像用トナーを少なくとも含む静電荷現像剤である。

【0010】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の静電荷現像用トナーを収容し、画像形成装置に着脱されるトナーカートリッジである。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

請求項 5 に係る発明は、請求項 3 に記載の静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段を備え、画像形成装置に着脱されるプロセスカートリッジである。

【 0 0 1 2 】

請求項 6 に係る発明は、像保持体と、前記像保持体を帯電する帯電手段と、帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、請求項 3 に記載の静電荷像現像剤を収容し、前記静電荷像現像剤により、前記像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像手段と、前記像保持体上に形成されたトナー画像を被転写体上に転写する転写手段と、前記被転写体上に転写されたトナー画像を定着する定着手段と、を備える画像形成装置である。

10

【 0 0 1 3 】

請求項 7 に係る発明は、像保持体を帯電する帯電工程と、帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程と、請求項 3 に記載の静電荷像現像剤により、前記像保持体上に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、前記像保持体上に形成されたトナー画像を被転写体上に転写する転写工程と、前記被転写体上に転写されたトナー画像を定着する定着工程と、を有する画像形成方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

請求項 1 に係る発明によれば、誘電損率が上記範囲を外れた場合、又は、ゾルゲルシリカの体積平均粒径及び平均円形度のいずれか一方が上記範囲を外れた場合に比べ、長期に亘り環境変化による帯電性の変動が抑制された静電荷像現像用トナーを提供することができる。

20

請求項 2 に係る発明によれば、超臨界二酸化炭素中で疎水化処理されていないゾルゲルシリカを用いた場合に比べ、長期に亘り環境変化による帯電性の変動がより抑制された静電荷像現像用トナーを提供することができる。

【 0 0 1 5 】

請求項 3 に係る発明によれば、誘電損率が上記範囲を外れた、又は、ゾルゲルシリカの体積平均粒径及び平均円形度のいずれか一方が上記範囲を外れた静電荷像現像用トナーを含む場合に比べ、長期に亘り環境変化による帯電性の変動が抑制された静電荷像現像剤を提供することができる。

30

【 0 0 1 6 】

請求項 4、5、6、7 に係る発明によれば、誘電損率が上記範囲を外れた、又は、ゾルゲルシリカの体積平均粒径及び平均円形度のいずれか一方が上記範囲を外れた静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤を適用した場合に比べ、環境変化があっても、長期に亘り品質（画像濃度の低下）が維持された画像が得られるトナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置、及び画像形成方法が提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本実施形態に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

40

【 図 2 】 本実施形態に係るプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

本発明の実施形態について以下に詳細に説明する。

< 静電荷像現像用トナー >

本実施形態に係る静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」と称する場合がある。）は、トナー粒子と、該トナー粒子の表面に付着すると共に、体積平均粒径が 70 nm 以上 400 nm 以下であり、平均円形度が 0.5 以上 0.9 以下であるゾルゲルシリカと、を含み、温度 28℃、湿度 85% の環境下で 24 時間放置した際の誘電損率が 5×10^{-3} 以上 30×10^{-3} 以下である静電荷像現像用トナーである。

50

このような構成のトナーは、長期に亘り環境変化による帯電性の変動を抑制しうる。この理由は定かでないが、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0019】

従来製法よりも誘電損率が高い湿式製法によるトナー粒子を含むトナーは、低湿環境下においては経時による帯電上昇が抑えられる傾向があるとの知見がある。

しかしながら、このようなトナーにおいて、背景技術にて挙げたような球形で大径のシリカを外添剤として用いると、高湿環境下においては帯電性が低下してしまうとの問題があった。これは、スパーサー効果を得るための球形で大径のシリカがトナー粒子の表面凹部に移行し、更に、トナーが連続的に機械的なストレスを受けてかかるシリカが更にトナー粒子に埋没することにより、トナー粒子の表面凸部のシリカによる被覆率が下がること、更には、かつ、特に高湿下においては、被覆率が下がったトナー表面に水分が付着してしまうためと考えられる。

ここで、大径とは、体積平均粒径で70nm以上のものを指す。

一方、本実施形態に係るトナーは、比較的大径であっても球形でないゾルゲルシリカを外添剤として用いている。このゾルゲルシリカは、異形状であって、且つ、その製造方法（ゾルゲル法）に起因して表面に角のない形状となることから、外部応力による粒子自身破壊やトナーへの埋没が抑制され、更には、トナー粒子の表面凹部への移行も抑制される（つまり、本実施形態におけるゾルゲルシリカは、トナー粒子表面において移動し難い形状を有する）。

そのため、高湿下においてもトナー粒子の表面凸部のシリカによる被覆率が維持されることになる。

また、本実施形態に係るトナーは、高湿環境下でも誘電損率が高いものであり、上述したように、低湿環境下においては経時による帯電上昇が抑えられる。

これらの結果、本実施形態に係るトナーは、長期に亘り、湿度環境が変化しても帯電性の変動を抑制することができるものと考えられる。

【0020】

まず、本実施形態に係るトナーの誘電損率について説明する。

本実施形態に係るトナーの誘電損率は、温度28℃、湿度85%の環境下で24時間放置した際に、 5×10^{-3} 以上 30×10^{-3} 以下であり、望ましくは、 10×10^{-3} 以上 20×10^{-3} 以下である。

誘電損率が、 5×10^{-3} 未満であると、低湿下（温度28℃、湿度15%の環境下）での帯電が維持し難くなり、また、 30×10^{-3} を超えると、上記の高湿下での帯電が維持し難くなる。

【0021】

トナーの誘電損率は、以下のようにして測定する。

まず、トナー5gをペレット成型し、温度28℃、湿度85%の環境下で24時間放置した後、電極〔SE-71型固体用電極、安藤電気（株）製〕間にセットし、LCRメーター（4274A型、横河ヒューレットパッカー製）にて、5V、周波数100kHzで測定する。

なお、誘電損率は下記の式（1）によって求められる。

$$(14.39 / (W \times D^2)) \times G \times T \times 10^{12} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、W=2 f（f：測定周波数100kHz）、D：電極直径（cm）、G：電導度（S）、T：試料厚み（cm）を表す。

【0022】

上述のトナーの誘電損率は、例えば、トナー粒子の製造方法（湿式法により製造されたかどうか）や、ゾルゲルシリカの表面の疎水化度、更には、ゾルゲルシリカの疎水化処理条件等によって制御することができる。

中でも、本実施形態では、ゾルゲルシリカの疎水化処理条件により制御することが望ましい。

【0023】

次に、本実施形態に係るトナーを構成する、トナー粒子、ゾルゲルシリカ、その他の成分について詳細に説明する。

まず、トナー粒子について説明する。

【0024】

〔トナー粒子〕

トナー粒子は、例えば、結着樹脂と、必要に応じて、着色剤及び離型剤等の他の添加剤と、を含んで構成されている。

【0025】

結着樹脂としては、特に制限はないが、スチレン類（例えばスチレン、クロロスチレン等）、モノオレフィン類（例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等）、ビニルエステル類（例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等）、 α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類（例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等）、ビニルエーテル類（例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等）、ビニルケトン類（例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等）等の単独重合体及び共重合体、ジカルボン酸類とジオール類との共重合によるポリエステル樹脂等が挙げられる。

10

【0026】

特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

20

特にポリエステル樹脂は、エステル基がトナー表面に存在することから上記のような外添剤移行後の水分の吸着の影響を受けやすいため、ポリエステル樹脂を含むトナー粒子を採用した場合、長期に亘り環境変化による帯電性の変動を抑制する効果が大きい。

【0027】

着色剤としては、公知の着色剤であれば特に限定されないが、例えば、ファーンেসブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料が挙げられる。

30

【0028】

着色剤は、必要に応じて表面処理された着色剤を用いてもよく、分散剤と併用してもよい。また、着色剤は、複数種を併用してもよい。

【0029】

着色剤の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下の範囲が望ましい。

40

【0030】

離型剤としては、例えば、炭化水素系ワックス；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス；モンタンワックス等の合成或いは鉱物・石油系ワックス；脂肪酸エステル、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス；などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0031】

離型剤の融点は、保存性の観点から、50℃以上であることが望ましく、60℃以上であることがより望ましい。また、耐オフセット性の観点から、110℃以下であることが望ましく、100℃以下であることがより望ましい。

【0032】

50

離型剤の含有量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、例えば、2 質量部以上 30 質量部以下の範囲が望ましい。

【0033】

その他の添加剤としては、例えば、磁性体、帯電制御剤、無機粉体等が挙げられる。これらの添加剤は、内添剤としてトナー粒子に含まれる。

【0034】

トナー粒子は、単層構造のトナー粒子であってもよいし、芯部（コア粒子）と芯部を被覆する被覆層（シェル層）とで構成された所謂コア・シェル構造を有していてもよい。

ここで、コア・シェル構造のトナー粒子は、例えば、結着樹脂と必要に応じて着色剤及び離型剤等のその他添加剤とを含んで構成された芯部と、結着樹脂を含んで構成された被覆層と、で構成されていることがよい。

10

【0035】

- トナー粒子の体積平均粒径 -

トナー粒子の体積平均粒径（ D_{50v} ）としては、 $2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下が望ましく、 $4\mu m$ 以上 $8\mu m$ 以下がより望ましい。

【0036】

- トナー粒子の粒度分布 -

トナー粒子の粒度分布としては、体積平均粒度分布指標（ GSD_v ）が 1.13 以上 1.25 以下であることが望ましく、1.15 以上 1.19 以下であることがより望ましい。

20

トナー粒子の粒度分布が上記の範囲であることで、トナー粒子の表面積のバラツキが小さくなる。その結果、ゾルゲルシリカの付着状態のバラツキを抑えることができ、帯電性能の変動を抑制しうる。

【0037】

トナー粒子の体積平均粒径（ D_{50v} ）及び体積平均粒度分布指標（ GSD_v ）の値は、次のようにして測定し算出される。

まず、コールターカウンター T All（ベックマン・コールター社製）、マルチサイザー II（ベックマン・コールター社製）等の測定器を用いて測定されたトナー粒子の粒度分布を基にして分割された粒度範囲（チャンネル）に対して、個々のトナー粒子の体積及び数について小径側から累積分布を描き、累積 16% となる粒径を体積平均粒子径 D_{16v} と定義し、累積 50% となる粒径を体積平均粒子径 D_{50v} と定義し、また、累積 84% となる粒径を体積平均粒子径 D_{84v} と定義する。これらをのうち、 D_{16v} 及び D_{84v} を用いて、体積平均粒度分布指標（ GSD_v ）は、 $(D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$ とすることで算出される。

30

【0038】

〔ゾルゲルシリカ〕

本実施形態におけるゾルゲルシリカは、ゾルゲル法により得られたシリカ粒子であって、トナー粒子の表面に付着したものである。以下、「トナー粒子の表面に付着した」状態を外添したと表現する場合がある。

【0039】

40

- 体積平均粒径 -

ゾルゲルシリカの体積平均粒径は、 $70nm$ 以上 $400nm$ 以下であり、 $100nm$ 以上 $200nm$ 以下であることが望ましい。

ここで、 $70nm$ 未満では、ゾルゲルシリカをトナー粒子に外添させた際に、ゾルゲルシリカがトナー粒子に埋没してしまう。また、ゾルゲルシリカの体積平均粒径が $400nm$ を超えると、ファンデルワールス力が低下することによりトナー表面から脱離しやすくなり、被覆率が維持されないことから帯電性の変動を抑制できなくなる。また、ゾルゲルシリカのすり抜けが起こり、クリーニング性が悪化する。

【0040】

ゾルゲルシリカの体積平均粒径は、トナー粒子にゾルゲルシリカを外添させた後のゾル

50

ゲルシリカの一次粒子100個を、SEM (Scanning Electron Microscope) 装置により観察し、一次粒子の画像解析によって得られた円相当径の累積頻度における50%径(D50v)であり、この方法にて測定される。

【0041】

- 平均円形度 -

本実施形態におけるゾルゲルシリカは、平均円形度が0.5以上0.9以下であり、0.7以上0.8以下であることが望ましい。

ゾルゲルシリカの円形度が0.5未満であると、外部応力により破壊される場合があり、また、0.9を超えると、ゾルゲルシリカをトナー粒子に外添させた際にトナー粒子の表面を転がり易くなり、トナー粒子の凹部へ移行し易くなる。

10

【0042】

ゾルゲルシリカの円形度は、トナー粒子にゾルゲルシリカを外添させた後のゾルゲルシリカの一次粒子を、SEM装置により観察し、得られた一次粒子の画像解析から、下記式(4)により算出される「100/SF2」として得られる。

$$\text{円形度} (100/SF2) = 4 \times (A/I^2) \quad \cdots \text{式(4)}$$

〔式中、Iは画像上におけるシリカ粒子の一次粒子の周囲長を示し、Aはシリカ粒子の一次粒子の投影面積を表す。SF2は形状係数を表す。〕

ゾルゲルシリカの平均円形度は、上記画像解析によって得られた一次粒子100個の円相当径の累積頻度における50%円形度として得られる。

20

【0043】

- 成分 -

本実施形態におけるゾルゲルシリカは、シリカ、すなわちSiO₂を主成分とする粒子であればよく、結晶性でも非晶性でもよい。また、水ガラスやアルコキシシラン等のケイ素化合物を原料に製造された粒子であってもよいし、石英を粉砕して得られる粒子であってもよい。

また、ゾルゲルシリカの分散性の観点から、ゾルゲルシリカの表面は疎水化処理されていることが望ましい。例えば、ゾルゲルシリカの表面を超臨界二酸化炭素雰囲気下で疎水化処理剤により疎水化処理する方法や、ゾルゲルシリカの表面にアルキル基等の疎水化処理剤を結合する方法などが挙げられる。なお、疎水化処理の方法の詳細は後述する。

30

【0044】

本実施形態におけるゾルゲルシリカ、即ち、体積平均粒径が70nm以上400nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下であるゾルゲルシリカの添加量としては、トナー粒子の全質量に対して0.3質量%以上15質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

【0045】

- 製造方法 -

上記のようなゾルゲルシリカの製造方法は、ゾルゲル法を適用し、体積平均粒径が70nm以上400nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下であるシリカ粒子を製造し得る方法であれば特に制限されないが、以下に示す製造方法を適用することが望ましい。

40

【0046】

本実施形態におけるゾルゲルシリカの製造方法は、アルコールを含む溶媒中に、0.6mol/L以上0.85mol/L以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程(「アルカリ触媒溶液準備工程」ともいう)と、前記アルカリ触媒溶液中に、前記アルコールに対して、0.002mol/(mol・min)以上0.009mol/(mol・min)以下の供給量でテトラアルコキシシランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の1mol当たりに対して、0.1mol以上0.4mol以下でアルカリ触媒を供給してシリカ粒子を得る工程(「シリカ粒子生成工程」ともいう)と、を有する。

50

【 0 0 4 7 】

つまり、上記のゾルゲルシリカの製造方法では、上記濃度のアルカリ触媒が含まれるアルコールの存在下に、原料であるテトラアルコキシシランと、別途、触媒であるアルカリ触媒と、をそれぞれ上記関係で供給しつつ、テトラアルコキシシランを反応させて、特定シリカ粒子を生成する。

このゾルゲルシリカの製造方法では、上記手法により、体積平均粒径が70 nm以上400 nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下である異形状のゾルゲルシリカが得られる。この理由は、定かではないが以下の理由によるものと考えられる。

【 0 0 4 8 】

まず、アルコールを含む溶媒中に、アルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備し、この溶液中にテトラアルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給すると、アルカリ触媒溶液中に供給されたテトラアルコキシシランが反応して、核粒子が生成される。このとき、アルカリ触媒溶液中のアルカリ触媒濃度が上記範囲にあると、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子が生成すると考えられる。これは、アルカリ触媒は、触媒作用の他に、生成される核粒子の表面に配位し、核粒子の形状、分散安定性に寄与するが、その量が上記範囲内であると、アルカリ触媒が核粒子の表面を均一に覆わないため（つまりアルカリ触媒が核粒子の表面に偏在して付着するため）、核粒子の分散安定性は保持するものの、核粒子の表面張力及び化学的親和性に部分的な偏りが生じ、異形状の核粒子が生成されると考えられるためである。

そして、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給をそれぞれ続けていくと、テトラアルコキシシランの反応により、生成した核粒子が成長し、シリカ粒子が得られる。ここで、このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給を、その供給量を上記関係で維持しつつ行うことで、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子がその異形状を保ったまま粒子成長し、結果、異形状のシリカ粒子が生成されると考えられる。これは、このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給量を上記関係とすることで、核粒子の分散を保持しつつも、核粒子表面における張力と化学的親和性の部分的な偏りが保持されることから、異形状を保ちながらの核粒子の粒子成長が生じると考えられるためである。

【 0 0 4 9 】

ここで、テトラアルコキシシランの供給量は、シリカ粒子の粒度分布や円形度に関係すると考えられる。テトラアルコキシシランの供給量を、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.009 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下とすることで、粒子成長段階におけるテトラアルコキシシランと核粒子との接触確率を上げ、テトラアルコキシシランが核粒子に偏りなく供給される前に、テトラアルコキシシランと核粒子との反応を生じさせ得ると考えられる。つまり、テトラアルコキシシランと核粒子との反応が偏ると考えられる。そのため、核粒子へのテトラアルコキシシランの供給の偏在化を助長し、粒子成長のバラツキをもたらすと考えられる。

なお、シリカ粒子の平均粒径は、テトラアルコキシシランの総供給量に依存すると考えられる。

【 0 0 5 0 】

以上から、前述したゾルゲルシリカの製造方法では、粗大凝集物の発生が少なく、体積平均粒径が70 nm以上400 nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下である異形状のゾルゲルシリカが得られる、と考えられる。

【 0 0 5 1 】

また、前述したゾルゲルシリカの製造方法におけるアルカリ触媒溶液準備工程及びシリカ粒子生成工程（両工程を総じて「ゾルゲルシリカ製造工程」とも称する）では、異形状の核粒子を生成させ、この異形状を保ったまま核粒子を成長させてシリカ粒子が生成されると考えられることから、機械的負荷に対する形状安定性が高い異形状のシリカ粒子が得られると考えられる。

また、ゾルゲルシリカ製造工程では、生成した異形状の核粒子が異形状を保ったまま粒

子成長され、シリカ粒子が得られると考えられることから、機械的負荷に強く、壊れ難いシリカ粒子が得られると考えられる。

また、ゾルゲルシリカ製造工程では、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給し、テトラアルコキシシランの反応を生じさせることで、粒子生成を行っていることから、単にゾルゲル法により異形状のシリカ粒子を製造する場合に比べ、総使用アルカリ触媒量が少なくなり、その結果、アルカリ触媒の除去工程の省略も実現される。これは、特に、高純度が求められる製品にシリカ粒子を適用する場合に有利である。

【 0 0 5 2 】

- アルカリ触媒溶液準備工程 -

まず、前述したゾルゲルシリカの製造方法におけるアルカリ触媒溶液準備工程について説明する。

アルカリ触媒溶液準備工程は、アルコールを含む溶媒を準備し、これにアルカリ触媒を添加して、アルカリ触媒溶液を準備する。

【 0 0 5 3 】

アルコールを含む溶媒は、アルコール単独の溶媒であってもよいし、必要に応じて水；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；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；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の他の溶媒との混合溶媒であってもよい。混合溶媒の場合、アルコールの他の溶媒に対する量は 80 質量 % 以上（望ましくは 90 質量 % 以上）であることがよい。

なお、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

一方、アルカリ触媒としては、テトラアルコキシシランの反応（加水分解反応、縮合反応）を促進させるための触媒であり、例えば、アンモニア、尿素、モノアミン、四級アンモニウム塩等の塩基性触媒が挙げられ、特にアンモニアが望ましい。

【 0 0 5 5 】

アルカリ触媒の濃度（含有量）は、 0.6 mol/L 以上 0.85 mol/L であり、望ましくは 0.63 mol/L 以上 0.78 mol/L であり、より望ましくは 0.66 mol/L 以上 0.75 mol/L である。

アルカリ触媒の濃度が、 0.6 mol/L より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2 次凝集物等の粗大凝集物が生成されたり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

一方、アルカリ触媒の濃度が、 0.85 mol/L より多いと、生成した核粒子の安定性が過大となり、真球状の核粒子が生成され、平均円形度が 0.85 以下の異形状の核粒子が得られず、その結果、異形状の特定シリカ粒子が得られない。

なお、アルカリ触媒の濃度は、アルコール触媒溶液（アルカリ触媒 + アルコールを含む溶媒）に対する濃度である。

【 0 0 5 6 】

- シリカ粒子生成工程 -

次に、前述したゾルゲルシリカの製造方法におけるシリカ粒子生成工程について説明する。

シリカ粒子生成工程は、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給し、当該アルカリ触媒溶液中で、テトラアルコキシシランを反応（加水分解反応、縮合反応）させて、シリカ粒子を生成する工程である。

このシリカ粒子生成工程では、テトラアルコキシシランの供給初期に、テトラアルコキシシランの反応により、核粒子が生成した後（核粒子生成段階）、この核粒子の成長を経て（核粒子成長段階）、シリカ粒子が生成する。

【 0 0 5 7 】

アルカリ触媒溶液中に供給する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が、反応速度の制御性や得られるシリカ粒子の形状、粒径、粒度分布等の点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランがよい。

【0058】

テトラアルコキシシランの供給量は、アルカリ触媒溶液中のアルコールに対して、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.009 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下とする。

これは、アルカリ触媒溶液を準備する工程で用いたアルコール 1 mol に対して、1 分間当たり 0.002 mol 以上 0.009 mol 以下の供給量でテトラアルコキシシランを供給することを意味する。

テトラアルコキシシランの供給量を上記範囲とすることで、円形度が 0.5 以上 0.9 以下の異形状のシリカ粒子が、高い割合（例えば 95 個数%以上）で生成され易くなる。

なお、シリカ粒子の粒径については、テトラアルコキシシランの種類や、反応条件にもよるが、粒子生成の反応に用いるテトラアルコキシシランの総供給量を、例えばシリカ粒子分散液 1 L に対し 1.08 mol 以上とすることで、粒径が 100 nm 以上の一次粒子が得られ、シリカ粒子分散液 1 L に対し 5.49 mol 以下とすることで、粒径が 500 nm 以下の一次粒子が得られる。

【0059】

テトラアルコキシシランの供給量が、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ より少ないと、滴下されたテトラアルコキシシランと核粒子との接触確率をより下げることにはなるが、テトラアルコキシシランの総供給量を滴下し終わるまでに長時間を要し、生産効率が悪い。

テトラアルコキシシランの供給量が $0.009 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ より多いと、核粒子形成段階におけるテトラアルコキシシラン同士の反応や、粒子成長におけるテトラアルコキシシランと核粒子との反応に対する供給量が過大となり、反応系がゲル化し易く、核粒子形成及び粒子成長を阻害するためである。

【0060】

テトラアルコキシシランの供給量は、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.0085 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下が望ましく、より望ましくは、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.008 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下である。

【0061】

一方、アルカリ触媒溶液中に供給するアルカリ触媒は、上記例示したものが挙げられる。この供給するアルカリ触媒は、アルカリ触媒溶液中に予め含まれるアルカリ触媒と同じ種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよいが、同じ種類のものであることがよい。

【0062】

アルカリ触媒の供給量は、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の 1 mol 当たりに対して、 0.1 mol 以上 0.4 mol 以下とし、望ましくは 0.14 mol 以上 0.35 mol 以下であり、より望ましくは 0.18 mol 以上 0.30 mol 以上である。

アルカリ触媒の供給量が、 0.1 mol より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2次凝集物等の粗大凝集物が生成されたり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

一方、アルカリ触媒の供給量が、 0.4 mol より多いと、生成した核粒子の安定性が過大となり、核粒子生成段階で異形状の核粒子が生成されても、その核粒子成長段階で核粒子が球状に成長し、異形状のシリカ粒子が得られない。

【0063】

ここで、シリカ粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給するが、この供給方法は、連続的に供給する方

式であってもよいし、間欠的に供給する方式であってもよい。

【 0 0 6 4 】

また、シリカ粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中の温度（供給時の温度）は、例えば、5 以上 5 0 以下であることがよく、望ましくは 1 5 以上 4 0 以下の範囲である。

【 0 0 6 5 】

以上の工程を経て、本実施形態におけるゾルゲルシリカが得られる。但し、得られたゾルゲルシリカは、親水性シリカ粒子である。

【 0 0 6 6 】

- 疎水化処理 -

前述のようにして得られたゾルゲルシリカは、親水性シリカ粒子であるため、疎水化処理がなされることが望ましい。

疎水化処理の 1 として、ゾルゲルシリカの表面を超臨界二酸化炭素雰囲気下で疎水化処理剤により疎水化処理する方法が挙げられる。

この手法により、水分率の環境変動が抑制された疎水性シリカ粒子が得られる。この理由は、定かではないが以下に示す理由によるものと考えられる。

【 0 0 6 7 】

疎水化処理剤により親水性シリカ粒子の表面を疎水化処理する際、超臨界二酸化炭素中で行うと、超臨界二酸化炭素中に疎水性処理剤が溶解した状態となると考えられる。超臨界二酸化炭素は界面張力が極めて低いという特性を持つことから、超臨界二酸化炭素中に溶解した状態の疎水性処理剤は、超臨界二酸化炭素と共に、親水性シリカ粒子の表面の孔部の深くまで拡散して到達し易くなるものと考えられる。そして、これにより、親水性シリカ粒子の表面のみならず、孔部の奥深くまで、疎水化処理がなされるためと考えられる。

そのため、このように超臨界二酸化炭素雰囲気下で疎水化処理された疎水性シリカ粒子は、水分率の環境変動が抑制されたものとなると考えられる。

特に、本実施形態では、処理される親水性シリカ粒子が、ゾルゲル法で得られた親水性シリカ粒子（ゾルゲルシリカ）であるため、ゾルゲル法により得られた親水性シリカ粒子が、例えば、気相法により得られた親水性シリカ粒子よりも、シリカ粒子表面積あたりに存在するシラノール基が多く、それ故にシリカ粒子表面に存在する吸着水も多いと考えられることから、吸着水が多い状態で、上記疎水化処理が行われ、水分率が高い状態で、なおかつ水分率の環境変動が抑制された疎水性シリカ粒子が得られるものと考えられる。

【 0 0 6 8 】

また、疎水化処理を超臨界二酸化炭素中で行うと、例えば、疎水化処理剤の分解生成物や、ゾルゲル法で用いるアルカリ触媒（例えばアンモニア等）の残留の少ない疎水性シリカ粒子が得られると考えられる。これは、これら残留物が超臨界二酸化炭素へ移行し易くなると考えられるためである。

特に、ゾルゲル法で用いるアルカリ触媒（例えばアンモニア等）は、従来、高温乾燥による除去が必要であったが、疎水化処理を超臨界二酸化炭素中に行えば、比較的低温で当該アルカリ触媒を除去できることから、高温乾燥に起因するシリカ粒子の粗大凝集物の発生も抑えられると考えられる。

そして、これらの結果、残留物の除去工程も省略することができる。

【 0 0 6 9 】

また、疎水化処理を超臨界二酸化炭素中で行うと、少量の疎水化処理剤で、短時間、且つ比較的均一に疎水化処理がなされることが考えられる。また、粗大凝集物の発生も抑制される。これは、疎水化処理剤が、超臨界二酸化炭素により、これに溶解した疎水化処理剤が親水性シリカ粒子の表面に到達し易くなると考えられるためである。

この点、粒子凝集が生じ易く、従来の均一処理が実現され難い乾式の疎水化処理や、均一処理を実現するために多量の疎水化処理剤や長時間の処理時間が必要である従来の湿式の疎水化処理に比べ、本実施形態に係る疎水性シリカ粒子の製造方法は有利である。

10

20

30

40

50

【0070】

以下、超臨界二酸化炭素雰囲気下で疎水化処理剤により疎水化処理する方法について具体的に説明する。

この方法では、具合的には、例えば、密閉反応器内に、親水性シリカ粒子（本実施形態におけるゾルゲルシリカ）を投入し、次いで親水性シリカ粒子に対して一定の割合の疎水化処理剤を加える。その後、密閉反応器内に、液化二酸化炭素を加えて加熱し、高圧ポンプにより反応器内を昇圧させ、二酸化炭素を超臨界状態とする。そして、二酸化炭素の超臨界状態を一定時間保つ、つまり、超臨界二酸化炭素中で、疎水化処理剤を反応させて、親水性シリカ粒子の疎水化処理を行う。なお、反応終了後は、密閉反応器内を減圧、冷却させる。

10

【0071】

ここで、超臨界二酸化炭素とは、臨界点以上の温度・圧力下においた状態の二酸化炭素であり、気体の拡散性と液体の溶解性との双方を持つものである。

【0072】

反応器の容積に対する親水性シリカ粒子の量（つまり仕込み量）は、例えば、50 g/L以上600 g/L以下がよく、望ましくは100 g/L以上500 g/L以下、より望ましくは150 g/L以上400 g/L以下である。

この量が上記範囲より少ないと疎水処理剤の超臨界二酸化炭素に対する濃度が低くなりシリカ表面との接触確率が低下し、疎水化反応が進み難くなる。一方で、この量が上記範囲よりも多いと、疎水処理剤の超臨界二酸化炭素に対する濃度が高くなり、疎水処理剤が超臨界二酸化炭素へ溶解しきれず分散不良となり、粗大凝集物を発生させやすくなる。

20

【0073】

超臨界二酸化炭素中における、超臨界二酸化炭素の密度は、例えば、0.10 g/ml以上0.60 g/ml以下がよく、望ましくは0.10 g/ml以上0.50 g/ml以下、より望ましくは0.2 g/ml以上0.30 g/ml以下である。

この密度が上記範囲より低いと、超臨界二酸化炭素に対する疎水処理剤の溶解度が低下し、凝集物を発生させる傾向がある。一方で、密度が上記範囲よりも高いと、シリカ細孔への拡散性が低下するため、疎水化処理が不十分となる場合がある。特に、シラノール基を多く含有しているゾルゲルシリカに対しては上記密度範囲での疎水化処理が必要である。

30

なお、超臨界二酸化炭素の密度は、温度及び圧力等により調整される。

【0074】

疎水化処理剤としては、例えば、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）を持つ公知の有機珪素化合物が挙げられ、具体例には、例えば、シラザン化合物（例えばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルクロシラン、トリメチルメトキシシランなどのシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン等）等が挙げられる。疎水化処理剤は、1種で用いてもよいし、複数種用いてもよい。

これら疎水化処理剤の中も、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどのトリメチル基を有する有機珪素化合物が好適である。

40

【0075】

疎水化処理剤の使用量は、特に限定はされないが、疎水化の効果を得るためには、例えば、親水性シリカ粒子に対し、例えば、1質量%以上60質量%以下がよく、望ましくは5質量%以上40質量%以下、より望ましくは10質量%以上30質量%以下である。

【0076】

ここで、疎水化処理の温度条件（反応下の温度条件）、つまり超臨界二酸化炭素の温度は、例えば、140℃以上210℃以下がよく、望ましくは155℃以上185℃以下、より望ましくは165℃以上175℃以下である。

この温度が上記範囲未満であると、疎水化処理剤と親水性シリカ粒子表面との反応性の

50

低下が顕著であり、結果、トナーに付与した際の誘電損率が上昇することがある。一方で、温度が上記範囲を超えると、親水性シリカ粒子のシラノール基間による縮合反応が進み、結果として、適度な水分を保持できなくなることでトナーに付与した際の誘電損率が低下することがある。

【0077】

一方、疎水化処理の圧力条件（反応下の圧力条件）、つまり超臨界二酸化炭素の圧力は、上記密度を満足する条件であればよいが、例えば、8 MPa以上30 MPa以下がよく、望ましくは10 MPa以上25 MPa以下、より望ましくは15 MPa以上20 MPa以下である。

【0078】

以上説明した疎水化処理する工程を経て、疎水性のゾルゲルシリカ粒子が得られる。

【0079】

〔その他の成分〕

本実施形態に係るトナーにおいて、トナー粒子は、前述したゾルゲルシリカ以外の外添剤を付着していてもよい。

前述したゾルゲルシリカ以外の外添剤としては、例えば、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などの無機粒子が挙げられる。また、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩を用いてもよい。

前述したゾルゲルシリカ以外の外添剤の添加量としては、トナー粒子の全質量に対して0.3質量%以上3.0質量%以下とすればよい。

【0080】

また、トナーの流動性の確保のため、また画像濃度むらの抑制の点から、前述したゾルゲルシリカ、即ち、体積平均粒径が70 nm以上400 nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下であるゾルゲルシリカに加え、小径のシリカ粒子を外添剤として併用することが望ましい。併用することで、長期に亘る環境変化による帯電性の変動抑制がさらに向上する。

この小径のシリカ粒子としては、体積平均粒径が10 nm以上70 nm以下が望ましく、より望ましくは10 nm以上50 nm以下である。

また、この小径のシリカ粒子は、トナー粒子の全質量に対し、0.3質量%以上3.0質量%以下の範囲で用いられることが望ましく、より望ましくは0.5質量%以上2.0質量%以下である。

また、この小径のシリカ粒子の形状は、球形状、異形状のいずれであってもよく、上記の粒径の範囲を満たしていれば、その製造方法も問わない。

【0081】

〔トナーの製造方法〕

次に、本実施形態に係るトナーの製造方法について説明する。

本実施形態に係るトナーは、トナー粒子を製造後、トナー粒子に対して、体積平均粒径が70 nm以上400 nm以下であり、平均円形度が0.5以上0.9以下であるゾルゲルシリカを外添することで得られる。

トナー粒子の製造方法としては、混練粉碎法や湿式造粒法が挙げられるが、表面の材料がより均一に近くなり、そのため外添剤の埋め込みに対してトナー粒子間の差が少ない懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集・合一法等の湿式造粒法により行われることが望ましい。湿式造粒法としては、特により形状の制御とトナー粒子間の形状差が小さい乳化凝集・合一法、が特に好ましい。

得られたトナー粒子にゾルゲルシリカやその他の外添剤を外添する方法としては、例えば、V型ブレンダーやヘンシェルミキサーやレディゲミキサー等の公知の混合機によって

10

20

30

40

50

混合する方法が挙げられる。

【0082】

< 静電荷像現像剤 >

本実施形態に係る静電荷像現像剤は、本実施形態に係るトナーを少なくとも含むものである。

本実施形態に係る静電荷像現像剤は、本実施形態に係るトナーのみを含む一成分現像剤であってもよいし、当該トナーとキャリアと混合した二成分現像剤であってもよい。

【0083】

キャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアが挙げられる。キャリアとしては、例えば、樹脂コートキャリア、磁性分散型キャリア、樹脂分散型キャリア等が挙げられる。

10

【0084】

前記二成分現像剤における、本実施形態に係るトナーと上記キャリアとの混合比（質量比）は、トナー：キャリア＝1：100乃至30：100程度の範囲が望ましく、3：100乃至20：100程度の範囲がより望ましい。

【0085】

< 画像形成装置及び画像形成方法 >

次に、本実施形態に係る静電荷像現像用トナー（静電荷像現像剤）を用いた、本実施形態に係る画像形成装置及び画像形成方法について説明する。

本実施形態に係る画像形成装置は、静電潜像保持体と、前記静電潜像保持体の表面を帯電する帯電手段と、前記静電潜像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、本実施形態に係る静電荷像現像用現像剤を収納すると共に、前記静電潜像保持体の表面に形成された前記静電潜像を該現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、前記トナー像を記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体のトナー像を定着する定着手段と、を備えて構成される。

20

【0086】

本実施形態に係る画像形成装置によれば、静電潜像保持体の表面を帯電する帯電工程と、帯電した前記静電潜像保持体の表面に静電荷像を形成する静電潜像形成工程と、本実施形態に係る静電荷像現像用現像剤により、静電潜像保持体の表面に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像工程と、前記トナー像を記録媒体に転写する転写工程と、前記記録媒体のトナー像を定着する定着工程と、を有する画像形成方法が実施される。

30

【0087】

本実施形態に係る画像形成装置における画像の形成は、静電潜像保持体として電子写真感光体を利用した場合、例えば、以下のように行う。まず、電子写真感光体の表面を、コロトロン帯電器、接触帯電器等により帯電した後、露光し、静電荷像を形成する。次いで、表面に現像剤層を形成させた現像ロールと接触若しくは近接させて、静電潜像にトナーを付着させ、電子写真感光体上にトナー像を形成する。形成されたトナー像は、コロトロン帯電器等を利用して紙等の記録媒体表面に転写される。更に、記録媒体表面に転写されたトナー像は、定着装置により定着され、記録媒体に画像が形成される。

【0088】

40

なお、本実施形態に係る画像形成装置において、例えば、現像手段を含む部分が、画像形成装置に対して脱着されるカートリッジ構造（トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ等）であってもよい。

トナーカートリッジとしては、例えば、本実施形態に係る静電荷像現像用トナーを収納し、画像形成装置に脱着されるトナーカートリッジが好適に用いられる。

プロセスカートリッジとしては、例えば、本実施形態に係る静電荷像現像用現像剤を収納すると共に、静電潜像保持体の表面に形成された静電潜像を該静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段を備え、画像形成装置に脱着されるプロセスカートリッジが好適に用いられる。

【0089】

50

以下、本実施形態に係る画像形成装置の一例を示すが、これに限定されるわけではない。なお、図に示す主用部を説明し、その他はその説明を省略する。

【0090】

図1は、4連タンデム方式のカラー画像形成装置を示す概略構成図である。図1に示す画像形成装置は、色分解された画像データに基づくイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)の各色の画像を出力する電子写真方式の第1乃至第4の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10K(画像形成手段)を備えている。これらの画像形成ユニット(以下、単に「ユニット」と称する場合がある)10Y、10M、10C、10Kは、互いに予め定められた距離離間して並設されている。なお、これらユニット10Y、10M、10C、10Kは、画像形成装置本体に対して脱着可能なプロセスカートリッジであってもよい。

10

【0091】

各ユニット10Y、10M、10C、10Kの図面における上方には、各ユニットを通して中間転写体としての中間転写ベルト20が延設されている。中間転写ベルト20は、図における左から右方向に互いに離間して配置された駆動ローラ22及び中間転写ベルト20内面に接する支持ローラ24に巻きつけて設けられ、第1のユニット10Yから第4のユニット10Kに向う方向に走行されるようになっている。尚、支持ローラ24は、図示しないバネ等により駆動ローラ22から離れる方向に力が加えられており、両者に巻きつけられた中間転写ベルト20に張力が与えられている。また、中間転写ベルト20の像保持体側面には、駆動ローラ22と対向して中間転写体クリーニング装置30が備えられている。

20

また、各ユニット10Y、10M、10C、10Kの現像装置(現像手段)4Y、4M、4C、4Kのそれぞれには、トナーカートリッジ8Y、8M、8C、8Kに収められたイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーを含むトナーが供給可能である。

【0092】

上述した第1乃至第4のユニット10Y、10M、10C、10Kは、同等の構成を有しているため、ここでは中間転写ベルト走行方向の上流側に配設されたイエロー画像を形成する第1のユニット10Yについて代表して説明する。尚、第1のユニット10Yと同等の部分に、イエロー(Y)の代わりに、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)を付した参照符号を付すことにより、第2乃至第4のユニット10M、10C、10Kの説明を省略する。

30

【0093】

第1のユニット10Yは、像保持体として作用する感光体1Yを有している。感光体1Yの周囲には、感光体1Yの表面を予め定められた電位に帯電させる帯電ローラ2Y、帯電された表面を色分解された画像信号に基づくレーザ光線3Yによって露光して静電荷像を形成する露光装置(静電荷像形成手段)3、静電荷像に帯電したトナーを供給して静電荷像を現像する現像装置(現像手段)4Y、現像したトナー像を中間転写ベルト20上に転写する1次転写ローラ5Y(1次転写手段)、及び1次転写後に感光体1Yの表面に残存するトナーを除去する感光体クリーニング装置(クリーニング手段)6Yが順に配置されている。

40

尚、1次転写ローラ5Yは、中間転写ベルト20の内側に配置され、感光体1Yに対向した位置に設けられている。更に、各1次転写ローラ5Y、5M、5C、5Kには、1次転写バイアスを印加するバイアス電源(図示せず)がそれぞれ接続されている。各バイアス電源は、図示しない制御部による制御によって、各1次転写ローラに印加する転写バイアスを可変する。

【0094】

以下、第1ユニット10Yにおいてイエロー画像を形成する動作について説明する。まず、動作に先立って、帯電ローラ2Yによって感光体1Yの表面が-600V乃至-800V程度の電位に帯電される。

感光体1Yは、導電性(20における体積抵抗率： 1×10^{-6} cm以下)の基体

50

上に感光層を積層して形成されている。この感光層は、通常は高抵抗（一般の樹脂程度の抵抗）であるが、レーザ光線 3 Y が照射されると、レーザ光線が照射された部分の比抵抗が変化する性質を持っている。そこで、帯電した感光体 1 Y の表面に、図示しない制御部から送られてくるイエロー用の画像データに従って、露光装置 3 を介してレーザ光線 3 Y を出力する。レーザ光線 3 Y は、感光体 1 Y の表面の感光層に照射され、それにより、イエロー印字パターンの静電荷像が感光体 1 Y の表面に形成される。

【 0 0 9 5 】

静電荷像とは、帯電によって感光体 1 Y の表面に形成される像であり、レーザ光線 3 Y によって、感光層の被照射部分の比抵抗が低下し、感光体 1 Y の表面の帯電した電荷が流れ、一方、レーザ光線 3 Y が照射されなかった部分の電荷が残留することによって形成される、いわゆるネガ潜像である。

10

このようにして感光体 1 Y 上に形成された静電荷像は、感光体 1 Y の走行に従って予め定められた現像位置まで回転される。そして、この現像位置で、感光体 1 Y 上の静電荷像が、現像装置 4 Y によって可視像（現像像）化される。

【 0 0 9 6 】

現像装置 4 Y 内には、例えば、少なくともイエロートナーとキャリアとを含む本実施形態に係る静電荷像現像剤が収納されている。イエロートナーは、現像装置 4 Y の内部で攪拌されることで摩擦帯電し、感光体 1 Y 上に帯電した帯電荷と同極性（負極性）の電荷を有して現像剤ロール（現像剤保持体）上に保持されている。そして感光体 1 Y の表面が現像装置 4 Y を通過していくことにより、感光体 1 Y 表面上の除電された潜像部にイエロートナーが静電的に付着し、潜像がイエロートナーによって現像される。イエローのトナー像が形成された感光体 1 Y は、引続き予め定められた速度で走行され、感光体 1 Y 上に現像されたトナー像が予め定められた 1 次転写位置へ搬送される。

20

【 0 0 9 7 】

感光体 1 Y 上のイエロートナー像が 1 次転写へ搬送されると、1 次転写ローラ 5 Y に 1 次転写バイアスが印加され、感光体 1 Y から 1 次転写ローラ 5 Y に向う静電気力がトナー像に作用され、感光体 1 Y 上のトナー像が中間転写ベルト 2 0 上に転写される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（-）と逆極性の（+）極性であり、例えば第 1 ユニット 1 0 Y では制御部に（図示せず）によって + 1 0 μ A 程度に制御されている。

一方、感光体 1 Y 上に残留したトナーはクリーニング装置 6 Y で除去されて回収される。

30

【 0 0 9 8 】

また、第 2 のユニット 1 0 M 以降の 1 次転写ローラ 5 M、5 C、5 K に印加される 1 次転写バイアスも、第 1 のユニットに準じて制御されている。

こうして、第 1 のユニット 1 0 Y にてイエロートナー像の転写された中間転写ベルト 2 0 は、第 2 乃至第 4 のユニット 1 0 M、1 0 C、1 0 K を通して順次搬送され、各色のトナー像が重ねられて多重転写される。

【 0 0 9 9 】

第 1 乃至第 4 のユニットを通して 4 色のトナー像が多重転写された中間転写ベルト 2 0 は、中間転写ベルト 2 0 と中間転写ベルト内面に接する支持ローラ 2 4 と中間転写ベルト 2 0 の像保持面側に配置された 2 次転写ローラ（2 次転写手段）2 6 とから構成された 2 次転写部へと至る。一方、記録紙（被転写体）P が供給機構を介して 2 次転写ローラ 2 6 と中間転写ベルト 2 0 とが圧接されている隙間に予め定められたタイミングで給紙され、2 次転写バイアスが支持ローラ 2 4 に印加される。このとき印加される転写バイアスは、トナーの極性（-）と同極性の（-）極性であり、中間転写ベルト 2 0 から記録紙 P に向う静電気力がトナー像に作用され、中間転写ベルト 2 0 上のトナー像が記録紙 P 上に転写される。尚、この際の 2 次転写バイアスは 2 次転写部の抵抗を検出する抵抗検出手段（図示せず）により検出された抵抗に応じて決定されるものであり、電圧制御されている。

40

【 0 1 0 0 】

この後、記録紙 P は定着装置（ロール状定着手段）2 8 における一対の定着ロールの圧

50

接部（ニップ部）へと送り込まれトナー像が加熱され、色重ねしたトナー像が溶融されて、記録紙 P 上へ定着される。

【0101】

トナー像を転写する被転写体としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等
に使用される普通紙、OHPシート等が挙げられる。

定着後における画像表面の平滑性を更に向上させるには、前記被転写体の表面も可能な
限り平滑であることが好ましく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコー
ト紙、印刷用のアート紙等が好適に使用される。

【0102】

カラー画像の定着が完了した記録紙 P は、排出部へ向けて搬出され、一連のカラー画像
形成動作が終了される。

なお、上記例示した画像形成装置は、中間転写ベルト 20 を介してトナー像を記録紙 P
に転写する構成となっているが、この構成に限定されるものではなく、感光体から直接ト
ナー像が記録紙に転写される構造であってもよい。

【0103】

< プロセスカートリッジ、トナーカートリッジ >

図 2 は、本実施形態に係る静電荷像現像剤を収容するプロセスカートリッジの好適な一
例の実施形態を示す概略構成図である。プロセスカートリッジ 200 は、感光体 107 と
ともに、帯電ローラ 108、現像装置 111、感光体クリーニング装置 113、露光のた
めの開口部 118、及び、除電露光のための開口部 117 を取り付け、レール 116 を用
いて組み合わせ、そして一体化したものである。なお、図 2 において符号 300 は被転写
体を示す。

そして、このプロセスカートリッジ 200 は、転写装置 112 と、定着装置 115 と、
図示しない他の構成部分とから構成される画像形成装置に対して着脱自在としたものであ
る。

【0104】

図 2 で示すプロセスカートリッジ 200 では、帯電装置 108、現像装置 111、ク
リーニング装置 113、露光のための開口部 118、及び、除電露光のための開口部 117
を備えているが、これら装置は選択的に組み合わせることが可能である。本実施形態のプ
ロセスカートリッジでは、感光体 107 のほかには、帯電装置 108、現像装置 111、
クリーニング装置（クリーニング手段）113、露光のための開口部 118、及び、除電
露光のための開口部 117 から構成される群から選択される少なくとも 1 種を備える。

【0105】

次に、本実施形態に係るトナーカートリッジについて説明する。本実施形態に係るトナ
ーカートリッジは、静電荷像現像用トナーを収納し、画像形成装置に脱着されるトナーカ
ートリッジである。

【0106】

なお、図 1 に示す画像形成装置は、トナーカートリッジ 8Y、8M、8C、8K の着脱
が可能な構成を有する画像形成装置であり、現像装置 4Y、4M、4C、4K は、各々の
現像装置（色）に対応したトナーカートリッジと、図示しないトナー供給管で接続されて
いる。また、トナーカートリッジ内に収容されているトナーが少なくなった場合には、こ
のトナーカートリッジが交換される。

【実施例】

【0107】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本実施形態をより具体的に詳細に説明するが、本実施
形態はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。また、「部」は特に断りがない限
り「質量部」を示す。

【0108】

[ゾルゲルシリカ粒子の製造]

< ゾルゲルシリカ (S1) >

10

20

30

40

50

(造粒工程)

- アルカリ触媒溶液準備工程〔アルカリ触媒溶液の調製〕 -

金属製攪拌棒、滴下ノズル(テフロン(登録商標)製マイクロチューブポンプ)、及び、温度計を有した容積3 Lのガラス製反応容器にメタノール300質量部、10%アンモニア水47.8質量部を入れ、攪拌混合して、アルカリ触媒溶液を得た。

【0109】

- 粒子生成工程〔ゾルゲルシリカ粒子懸濁液の調製〕 -

次に、アルカリ触媒溶液の温度を25℃に調整し、アルカリ触媒溶液を窒素置換した。その後、アルカリ触媒溶液を攪拌しながら、テトラメトキシシラン(TMOS)450質量部と、触媒(NH₃)濃度が4.44%のアンモニア水270質量部とを、下記供給量で、同時に滴下を行いゾルゲルシリカ粒子の懸濁液(ゾルゲルシリカ粒子懸濁液)を得た。

10

ここで、テトラメトキシシランの供給量は、7.1質量部/min、4.44%アンモニア水の供給量は、4.26質量部/minとした。

得られたゾルゲルシリカ粒子懸濁液の粒子を、既述の粒度測定装置で測定したところ体積平均粒子径(D50v)は73nmであった。

【0110】

(乾燥工程)

次に、得られた親水性のゾルゲルシリカ粒子の懸濁液(親水性のゾルゲルシリカ粒子分散液)を、スプレードライにより乾燥して、溶媒を除去し、親水性のゾルゲルシリカ粒子の粉末を得た。

20

【0111】

(疎水化処理工程)

得られた親水性のゾルゲルシリカ粒子の粉末100質量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下で170℃に加熱しながら200rpmで攪拌し、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)を親水性のゾルゲルシリカ粒子の粉末に対し、30質量部滴下し2時間反応させた。その後、冷却させ疎水処理された疎水性のゾルゲルシリカ粒子の粉末(S1)を得た。

【0112】

得られた疎水性のゾルゲルシリカ粒子(S1)を、トナー粒子に添加し、疎水性のゾルゲルシリカ粒子の一次粒子100個についてSEM写真撮影を行った。次に、得られたSEM写真に対して、画像解析を行った結果、疎水性のゾルゲルシリカ粒子(S1)の一次粒子は、平均円形度が0.743であった。

30

【0113】

[ゾルゲルシリカ粒子(S2)~(S19)]

ゾルゲルシリカ粒子(S1)の作製における、(造粒工程)でのアルカリ触媒溶液準備工程におけるメタノール、10%アンモニア水、粒子生成工程における反応温度、テトラメトキシシラン(TMOS)の質量部数及び供給量、4.44%アンモニア水の質量部数、アンモニア濃度及び供給量、疎水化処理工程における処理温度を下記表1に示す条件で行い、疎水性のゾルゲルシリカ粒子(S2)~(S19)まで得た。

40

なお、それぞれの粒径、平均円形度は表1のようであった。

【0114】

【表 1】

表1:ゾルゲルシリカ粒子の製造条件

| 番 号 | 造粒工程 | | | | | | | | | | 疎水化処理工程 |
|-----|--------------|------------------------------|-------------|-------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------------------|-------------|--|---------|
| | アルカリ触媒溶液準備工程 | | | | 粒子生成工程 | | | | | | |
| | メタノール 質量部 | 10%NH ₄ OH 質量部 | 反応温度 (℃) | TMOS 質量部 | NH ₄ OH 質量部 | NH ₄ OH 濃度 (wt%) | TMOS 流量 質量部/min | NH ₄ OH 流量 質量部/min | 処理温度 (℃) | | |
| | | | | | | | | | | | |
| S1 | 300 | 47.8 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.1 | 4.26 | 170 | | |
| S2 | 300 | 48.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7 | 4.20 | 170 | | |
| S3 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 170 | | |
| S4 | 300 | 50.8 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 6.9 | 4.14 | 170 | | |
| S5 | 300 | 55 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 6.8 | 4.08 | 170 | | |
| S6 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 12.5 | 7.50 | 170 | | |
| S7 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 8.3 | 4.98 | 170 | | |
| S8 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 5.4 | 3.24 | 170 | | |
| S9 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 4.2 | 2.52 | 170 | | |
| S10 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 200 | | |
| S11 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 185 | | |
| S12 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 155 | | |
| S13 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 140 | | |
| S14 | 300 | 47.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.3 | 4.38 | 170 | | |
| S15 | 300 | 55.7 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 6.9 | 4.14 | 170 | | |
| S16 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 13.7 | 8.22 | 170 | | |
| S17 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 3.1 | 1.86 | 170 | | |
| S18 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 220 | | |
| S19 | 300 | 49.5 | 25 | 450 | 270 | 4.44 | 7.2 | 4.32 | 110 | | |

10

20

30

40

[トナー粒子の製造]

< 樹脂 1 および樹脂粒子分散液 1 の作製 >

加熱乾燥したフラスコに、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35モル部と、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65モル部と、テレフタル酸80モル部と、n-ドデセニルコハク酸10モル部と、イソフタル酸10モル部と、これらの酸成分(テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸、イソフタル酸の合計モル数)に対して0.05モル部のジブチル錫オキサイドと、を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気を保ち昇温した後、150~230 で約12時間共縮重合反応させ、その後、210~250 で徐々に減圧して、非結晶性ポリエステル樹脂1を合成した。

10

非結晶性ポリエステル樹脂30質量部を酢酸エチル100質量部に溶解し1.5質量部アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)イオン交換水150部とともに加え、60 に加熱して、乳化機(Ultra Turrax T-50、IKA製)を用いて8000rpmで攪拌し、その後酢酸エチルを蒸発させることで、体積平均粒径180nmの樹脂粒子分散液1を作製した。

【0116】

< 樹脂粒子分散液 2 の作製 >

スチレン296質量部、アクリル酸n-ブチル104質量部、アクリル酸6質量部、n-ドデシルメルカプタン10質量部、アジピン酸ジビニル1.6質量部を混合し混合物を、アニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)8質量部をイオン交換水550質量部に溶解した溶液に加えて、フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム(和光純薬(株)製)8質量部を溶解したイオン交換水61質量部を投入し、窒素置換を0.1リットル/分で20分行った。その後、フラスコ内を攪拌しながら内容物が70 になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、樹脂粒子分散液2を作製した。

20

【0117】

< 顔料分散液の調製 >

・C.I. Pigment Blue 15:3 50質量部

(銅フタロシアニン、大日本インク製)

・アニオン性界面活性剤ネオゲンSC(第一工業製薬) 5質量部

30

・イオン交換水 200質量部

以上を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA製ウルトラタラックス)により10分間分散し、中心粒径175nmのシアン着色剤分散液を得た。

【0118】

< 離型剤分散液の調製 >

・ワックス(WEP-2、日本油脂社製) 25質量部

・アニオン性界面活性剤ネオゲンSC(第一工業製薬) 5質量部

・イオン交換水 200質量部

以上を95 に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径215nmのワックス分散液を得た。

40

【0119】

< トナー粒子(T1)の作製 >

下記の組成のものを、丸型ステンレス製フラスコ中でホモジマイザー(IKA製、ウルトラタラックスT50)で混合分散した後、フラスコ内の内容物を攪拌しながら45 まで加熱攪拌し、45 で30分間保持した。

・樹脂粒子分散液1: 500質量部

・顔料分散液: 20質量部

・離型剤分散液: 70質量部

・10重量%ポリ塩化アルミニウム水溶液(浅田化学社製): 0.8質量部

50

- ・ 10 質量% 硫酸アンモニウム水溶液（浅田化学社製）： 1.0 質量部
- ・ 10 質量% 硫酸アルミニウム水溶液（浅田化学社製）： 1.2 質量部

【0120】

この内容物に樹脂粒子分散液 20 質量部を加え、温度 48 で 30 分間保持した。さらに、樹脂粒子分散液 20 質量部を加え、温度 49 で 30 分間保持した。

得られた内容物を光学顕微鏡で観察すると、粒径が約 6.0 μm の凝集粒子が生成していることが確認された。水酸化ナトリウム水溶液で、pH を 8 に調整し、その後、温度を上げて 90 にしたのち約 1 時間かけて凝集体を合一させ、冷却後、ろ過し、イオン交換水で充分洗浄後、乾燥してトナー粒子（T1）を得た。

【0121】

このトナー粒子（T1）の粒径をコールターカウンターで測定すると、体積平均粒径は 6.0 μm であった。また、体積粒度分布の指標である体積 GSD は 1.16 であった。

ここで、体積 GSD は、コールターカウンターを用いて測定した体積平均粒度分布曲線において、84% の体積平均粒径 D84 及び 16% の体積平均粒径 D16 を各々求め、各々の値を、 $(D84 / D16)^{1/2}$ に代入して求めることができる。また、上記体積平均粒径は、50% の体積平均粒径 D50 を示す。

【0122】**< トナー粒子（T2）の作製 >**

下記の組成のものを、丸型ステンレス製フラスコ中でホモジマイザー（IKA 製、ウルトラタックス T50）で混合分散した後、フラスコ内の内容物を攪拌しながら 48 で 30 分間保持した。

- ・ 樹脂粒子分散液 1： 500 質量部
- ・ 顔料分散液： 20 質量部
- ・ 離型剤分散液： 70 質量部
- ・ 10 質量% 硫酸アンモニウム水溶液（浅田化学社製）： 1.5 質量部

【0123】

得られた内容物を光学顕微鏡で観察すると、粒径が約 5.8 μm の凝集粒子が生成していることが確認された。水酸化ナトリウム水溶液で、pH を 8 に調整し、その後、温度を上げて 90 にしたのち約 1 時間かけて凝集体を合一させ、冷却後、ろ過し、イオン交換水で充分洗浄後、乾燥してトナー粒子（T2）を得た。

このトナー粒子（T2）の粒径をコールターカウンターで測定すると、体積平均粒径は 5.8 μm であった。また、体積粒度分布の指標である体積 GSD は 1.21 であった。

【0124】**< トナー粒子（T3）の作製 >**

下記の組成のものを、丸型ステンレス製フラスコ中でホモジマイザー（IKA 製、ウルトラタックス T50）で混合分散した後、フラスコ内の内容物を攪拌しながら 48 で 20 分間保持した。

- ・ 樹脂粒子分散液 2： 320 質量部
- ・ 顔料分散液： 80 質量部
- ・ 離型剤分散液： 96 質量部
- ・ 10 質量% 硫酸アルミニウム水溶液（浅田化学社製）： 1.2 質量部
- ・ イオン交換水： 1270 質量部

【0125】

次に追加で樹脂粒子分散液 2 を 80 質量部、緩やかに投入し、48 で 30 分間保持したのち、1N の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH を 6.5 に調整した。

その後 1 / 分の昇温速度で 95 まで昇温し、30 分間保持した。0.1N 硝酸水溶液を添加して pH を 4.8 に調整し、95 で 2 時間放置した。その後更に前記 1N 水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH を 6.5 に調整し 95 で 5 時間放置した。

冷却後、ろ過し、イオン交換水で充分洗浄後、乾燥してトナー粒子（T3）を得た。

【0126】

このトナー粒子（Ｔ３）の粒径をコールターカウンターで測定すると、体積平均粒径は 5.7 μm であった。また、体積粒度分布の指標である体積 G S D は 1.22 であった。

【0127】

<トナー粒子（Ｔ４）の作製>

トナー粒子（Ｔ１）に用いた分散前の非結晶性ポリエステル樹脂 1： 174 質量部、C . I . P i g m e n t B l u e 15：3： 16 質量部、ワックス（W E P - 2、日本油脂社製）： 10 質量部をバンバリーミキサー（神戸製鋼社製）に入れ、内部の温度が 110 \pm 5 になるように圧力を加え、80 r p m で混練を 10 分間行った。得られた混練物を冷却後、ハンマーミルにて粗粉碎し、これをジェットミルにて約 6.8 μm に微粉碎した後、エルボージェット分級機（松坂貿易社製）にて分級し、トナー粒子（Ｔ４）を得た。

10

得られたトナー粒子（Ｔ４）体積平均粒径は 5.8 μm であった。また、体積粒度分布の指標である体積 G S D は 1.36 であった。

【0128】

<実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 6>

<トナーの作製>

表 2 に示すトナー粒子と疎水性のゾルゲルシリカ粒子との組み合わせに従って、トナー粒子 100 質量部に対して、疎水性のゾルゲルシリカ粒子を 1.5 質量部、及び R X 50（日本アエロジル（株）製 平均粒径：40 nm）を 1.0 質量部を、ヘンシェルミキサーを用いて 1300 r p m で 3 分間混合ブレンドした。その後、目開き 45 μm の振動篩いで篩分して各トナーを調製した。

20

【0129】

<キャリアの作製>

- ・フェライト粒子（体積平均粒径：35 μm ）：100 質量部
- ・トルエン：14 質量部
- ・パーフルオロアクリレート共重合体（臨界表面張力：24 d y n / c m）：1.6 質量部
- ・カーボンブラック（商品名：V X C - 72、キャボット社製、体積抵抗率：100 c m 以下）：0.12 質量部

【0130】

・架橋メラミン樹脂粒子（平均粒径：0.3 μm 、トルエン不溶）：0.3 質量部
まず、パーフルオロアクリレート共重合体に、カーボンブラックをトルエンに希釈して加えサンドミルで分散した。次いで、これにフェライト粒子以外の上記各成分を 10 分間スターラーで分散し、被覆層形成液を調合した。次いでこの被覆層形成液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、温度 60 において 30 分間攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被覆層を形成してキャリアを得た。

30

【0131】

<現像剤の作製>

得られた各トナー 36 質量部とキャリア 414 質量部とを、2 リットルの V ブレンダーに入れ、20 分間攪拌し、その後 212 μm で篩分して、各現像剤を作製した。これを、実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 6 とした。

40

【0132】

<実施例 17>

R X 50 を加えなかった以外は、実施例 1 と同様の条件で混合ブレンドし、トナーを調整した。

そして、得られたトナー 36 質量部とキャリア 414 質量部とを、2 リットルの V ブレンダーに入れ、20 分間攪拌し、その後 212 μm で篩分して現像剤を作製した。これを実施例 17 とした。

【0133】

<誘電損率の測定>

50

各例で得られたトナーについて、前述のようにして誘電損率を測定した。
結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 4 】

(評価)

各例で得られた現像剤を、富士ゼロックス (株) 社製 DocuCentre - I I I C 7 6 0 0 (改造機) の現像器に充填し、シアン現像機位置にセットした。1 枚当たりのトナー消費量が 1 0 m g となるような出力画像を、まず低湿度環境下 (温度 2 8 、湿度 1 5 %) において連続 1 0 0 0 0 枚、その後高湿度環境下 (温度 2 8 、湿度 8 5 %) において、連続 1 0 0 0 0 枚出力、合計 2 0 0 0 0 枚を出力して帯電特性、および画質を評価した。

10

【 0 1 3 5 】

- 帯電性の変動 -

帯電性の変動は、1 0 0 0 0 枚出力後の高湿度環境下帯電量 (A) と 1 0 0 0 0 枚出力後の低湿度環境下帯電量 (B) との比 (A / B) で表した。帯電量はブローオフ帯電量測定機 (東芝社製、T B 2 0 0) を用いて測定した。評価指標は以下の通りである。

- ・ : 帯電性の変動が 0 . 9 以上 1 . 0 以下の範囲内であって、全く問題のないレベル
- ・ : 帯電性の変動が 0 . 8 以上 0 . 9 未満の範囲内であって、問題のないレベル
- ・ : 帯電性の変動が 0 . 7 以上 0 . 8 未満の範囲内であって、実用可能なレベル
- ・ x : 帯電性の変動が 0 . 7 より下であり、実用不可能なレベル

結果を表 2 に示す。なお、表 2 中では、帯電性の変動を「帯電維持性」と表記した。

20

【 0 1 3 6 】

- 画質の評価 -

画質に関しては、低湿度環境下で 1 枚目の出力画像と 2 0 0 0 0 枚出力後の画像濃度の比を比較した。画像濃度は X - R i t e 9 6 8 (X - R i t e 社製) を用いて $n = 5$ 測定し、平均値を画像濃度とした。評価指標は以下のとおりである。

- ・ : 濃度の変動が 0 . 9 以上 1 . 0 以下の範囲内であって、全く問題のないレベル
- ・ : 濃度の変動が 0 . 8 以上 0 . 9 未満の範囲内であって、問題のないレベル
- ・ : 濃度の変動が 0 . 7 以上 0 . 8 未満の範囲内であって、実用可能なレベル
- ・ x : 濃度の変動が 0 . 7 より下であり、実用不可能なレベル

【 0 1 3 7 】

30

【表 2】

表2

| | トナー 粒子 | ゾルゲルシリカ | | | 第二の シリカ粒子 | トナー 誘電損率 ($\times 10^{-3}$) | 評価 | |
|--------|-----------|---------|-----------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------|----|
| | | 種 | 平均 円形度 | 体積 平均粒径 (nm) | 体積 平均粒径 (nm) | | 帯電 維持性 | 画質 |
| 実施例 1 | T1 | S1 | 0.743 | 73 | 40 | 15 | △ | △ |
| 実施例 2 | T1 | S2 | 0.746 | 107 | 40 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | T1 | S3 | 0.753 | 149 | 40 | 15 | ◎ | ◎ |
| 実施例 4 | T1 | S4 | 0.757 | 204 | 40 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | T1 | S5 | 0.753 | 386 | 40 | 15 | △ | △ |
| 実施例 6 | T1 | S6 | 0.524 | 149 | 40 | 15 | △ | △ |
| 実施例 7 | T1 | S7 | 0.695 | 149 | 40 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例 8 | T1 | S8 | 0.816 | 149 | 40 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例 9 | T1 | S9 | 0.867 | 149 | 40 | 15 | △ | △ |
| 実施例 10 | T1 | S10 | 0.751 | 149 | 40 | 6 | △ | △ |
| 実施例 11 | T1 | S11 | 0.751 | 149 | 40 | 9 | ○ | ○ |
| 実施例 12 | T1 | S12 | 0.751 | 149 | 40 | 21 | ○ | ○ |
| 実施例 13 | T1 | S13 | 0.751 | 149 | 40 | 28 | △ | △ |
| 実施例 14 | T2 | S3 | 0.753 | 149 | 40 | 15 | ○ | ○ |
| 実施例 15 | T3 | S3 | 0.753 | 149 | 40 | 15 | ◎ | ◎ |
| 実施例 16 | T4 | S3 | 0.753 | 149 | 40 | 15 | ○ | △ |
| 実施例 17 | T1 | S3 | 0.753 | 149 | なし | 15 | ◎ | ○ |
| 比較例 1 | T1 | S14 | 0.744 | 61 | 40 | 15 | × | × |
| 比較例 2 | T1 | S15 | 0.750 | 415 | 40 | 15 | × | × |
| 比較例 3 | T1 | S16 | 0.478 | 149 | 40 | 15 | × | × |
| 比較例 4 | T1 | S17 | 0.915 | 150 | 40 | 15 | × | × |
| 比較例 5 | T1 | S18 | 0.753 | 149 | 40 | 3 | × | × |
| 比較例 6 | T1 | S19 | 0.753 | 149 | 40 | 33 | × | × |

【 0 1 3 8 】

上記結果から、本実施例は、比較例に比べ、環境変化による帯電性の変動が少なく、良好な画質の画像が得られることが分かる。

特に、トナー粒子の粒度分布が 1 . 1 9 ~ 1 . 1 5 の場合には、その他の実施例に比べて、良好であることが分かる。

なお、実施例 1 5 は、画質として画像濃度は問題がなかったものの、2 0 0 0 0 枚目の画像には画像に光沢ムラがわずかに発生した。

【符号の説明】

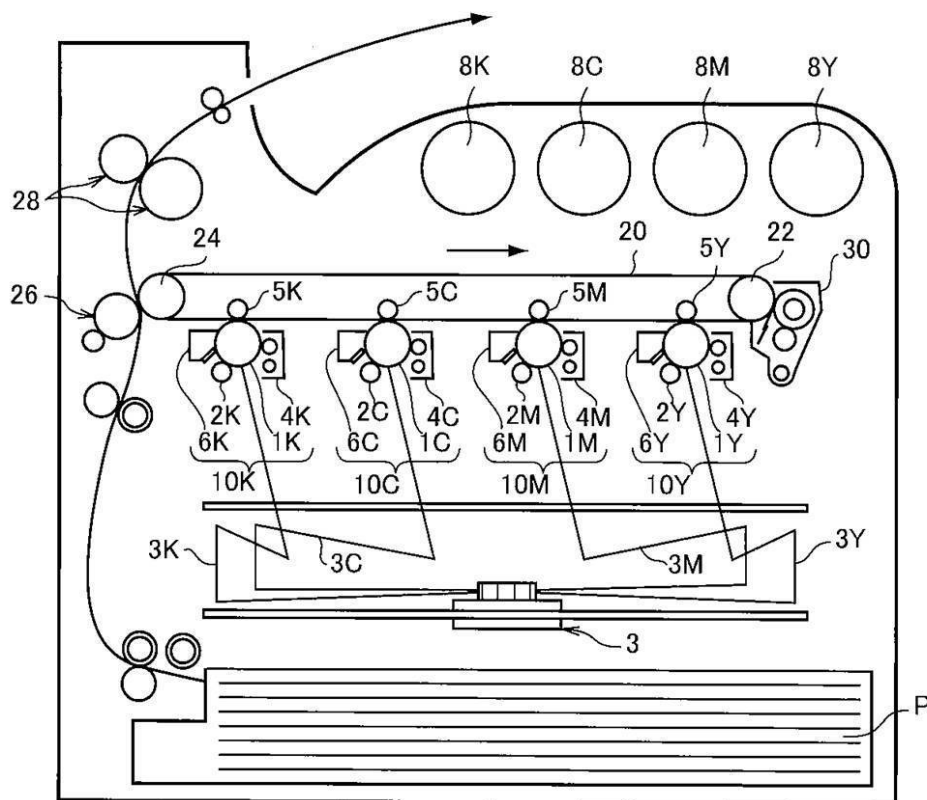
【 0 1 3 9 】

- 1 Y、1 M、1 C、1 K、1 0 7 感光体（像保持体）
- 2 Y、2 M、2 C、2 K、1 0 8 帯電ローラ
- 3 Y、3 M、3 C、3 K レーザ光線
- 3、1 1 0 露光装置
- 4 Y、4 M、4 C、4 K、1 1 1 現像装置（現像手段）
- 5 Y、5 M、5 C、5 K 1 次転写ローラ
- 6 Y、6 M、6 C、6 K、1 1 3 感光体クリーニング装置（クリーニング手段）
- 8 Y、8 M、8 C、8 K 現像剤カートリッジ
- 1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 K ユニット
- 2 0 中間転写ベルト

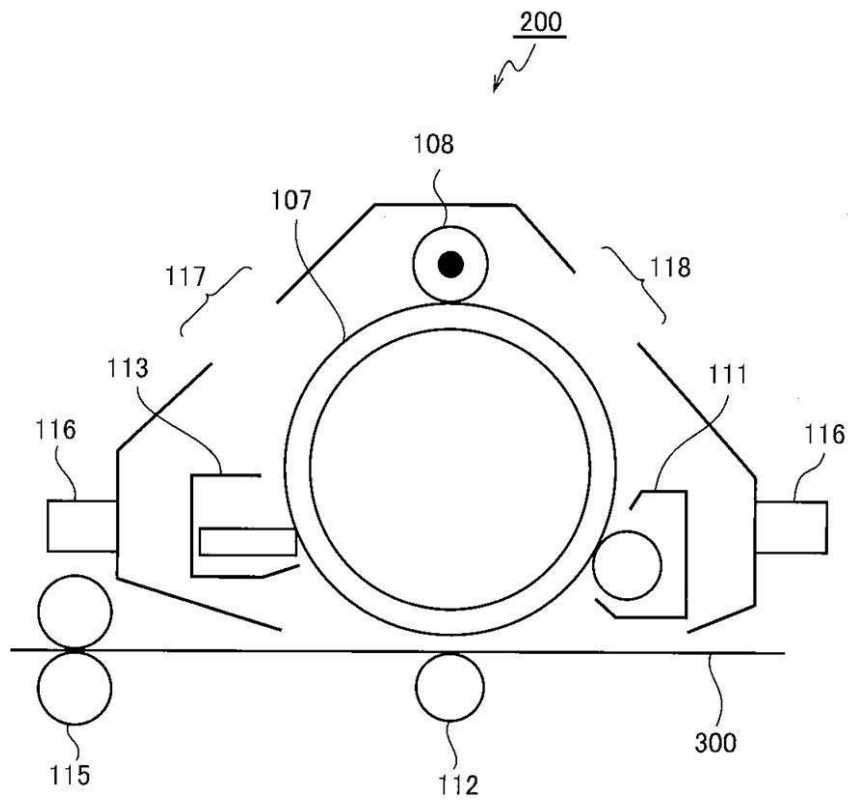
- 2 2 駆動ローラ
- 2 4 支持ローラ
- 2 6 2次転写ローラ（転写手段）
- 2 8、1 1 5 定着装置（定着手段）
- 3 0 中間転写体クリーニング装置
- 1 1 2 転写装置
- 1 1 6 取り付けレール
- 1 1 7 除電露光のための開口部
- 1 1 8 露光のための開口部
- 2 0 0 プロセカートリッジ、
- P、3 0 0 記録紙（被転写体）

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉川 英昭
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 川島 信一郎
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 竹内 栄
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 銭谷 優香
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 高橋 左近
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 奥野 広良
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- F ターム(参考) 2H500 AA09 BA27 BA32 CB12 EA06A EA47D EA52D EA57D