

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6061672号
(P6061672)

(45) 発行日 平成29年1月18日 (2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 1 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 2 1

請求項の数 4 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2012-288228 (P2012-288228)
 (22) 出願日 平成24年12月28日 (2012. 12. 28)
 (65) 公開番号 特開2014-130239 (P2014-130239A)
 (43) 公開日 平成26年7月10日 (2014. 7. 10)
 審査請求日 平成27年12月25日 (2015. 12. 25)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 阿部 浩次
 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 照井 雄平
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

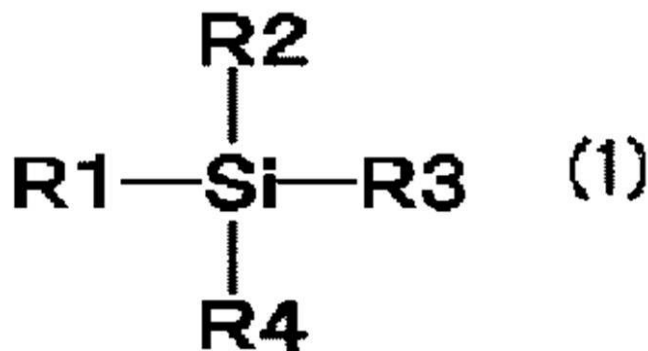
(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機ケイ素縮重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであって、
 該有機ケイ素縮重合体は、下記式 (1)

【化 1】



(式 (1) 中、R 1 は (i) C H ₂ = C H - または (i i) C H ₂ = C H - L - (式 (i i) 中、L はメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を示す)

であり、R 2、R 3 及び R 4 は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基またはアルコキ

シ基である。))

で表わされる構造を有する化合物に由来する部分構造を有する重合体であり、

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた前記トナー粒子の断面の観察において、

i) 測定される前記表層の平均厚み D_{av} が 5.0 nm 以上 150.0 nm 以下であり、

ii) 前記トナー粒子の断面の最大径である長軸 L の中点を通り、該断面を横断する直線を、長軸 L を基準として、該中点における交差角が均等 (交差角は 11.25°) になるように 16 本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの 32 本の線分を A_n ($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さを R_{A_n} ($n = 1$ 乃至 32)、前記線分 A_n 上の前記表層の厚みを $F_{R_{A_n}}$ ($n = 1$ 乃至 32) としたとき、前記 $F_{R_{A_n}}$ のうち、厚みが 5.0 nm 以下の表層の割合が 20.0% 以下であり、

集束イオンビームをプローブとして搭載した飛行時間型二次イオン質量分析 (FIB-TOF-SIMS) を用いたマッピング測定において、前記トナー粒子表面に一次イオンを照射した際に前記トナー粒子から放出されるケイ素イオン及び炭素イオンに関し、放出されるケイ素イオンの強度を IS_i 、放出される炭素イオンの強度を IC 、及び、照射した一次イオン量を I としたとき、 IS_i / I で表わされる AS_i と、 IC / I で表わされる AC との比 (AS_i / AC) が、 20.00 以上であり、

前記トナー粒子の表面の X 線光電子分光分析 (ESCA) を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素の濃度が $5.0\text{ atomic}\%$ 以上であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記トナー粒子の表面の X 線光電子分光分析 (ESCA) を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素の濃度が $10.0\text{ atomic}\%$ 以上である、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記式 (1) 中の R_1 は、ビニル基またはアリル基である、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記式 (1) 中の R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立してアルコキシ基である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法に用いられる静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。

【0003】

また、複写またはプリントを多く行うようなオフィスでの使用においては、多数枚の複写またはプリントによっても画質低下のない高耐久性が求められている。一方で、スモールオフィスや家庭での使用においては、高画質な画像を得ると共に、省スペース・省エネルギー・軽量化の観点から装置の小型化が求められている。上記要求に対応するために、環境安定性、低温定着性、現像耐久性及び保存安定性といったトナー性能をさらに向上させる必要がある。

【0004】

特にフルカラーの場合は、カラートナーを重ね合わせて画像を形成しているため、各々の色のカラートナーが同じように現像されなければ色再現に劣り、色ムラが生じてしまう。例えば、トナーの着色剤として用いられている顔料や染料がトナー粒子の表面に析出し

10

20

30

40

50

た場合、現像性に影響が出てしまい、色ムラが生じてしまうことがある。

【 0 0 0 5 】

さらに、フルカラー画像においては定着時の定着性及び混色性も重要である。例えば、要望されているプリントの高速化を達成するためには低温定着性に有効な結着樹脂が選択されるが、この結着樹脂による現像性及び耐久性への影響も大きい。

【 0 0 0 6 】

さらに、様々な温度及び湿度の下であっても、長期使用可能であり、かつ、高精細なフルカラー画像を出力することができるトナーが要望されている。このような要望に対応するためには、温度及び湿度といった使用環境の違いによって生じるトナーの帯電量の変化やトナー表面性の変化、また、現像ローラ、帯電ローラ、規制ブレード及び感光ドラムの如き部材への汚染といった課題を解決する必要がある。よって、様々な環境に長期保存しても安定した帯電性や部材汚染が生じない安定した現像耐久性を有するトナーの開発が求められている。

10

【 0 0 0 7 】

温度及び湿度によるトナーの保存安定性や帯電量の変動の原因の一つとして、トナーの離型剤や樹脂成分が、トナーの内部から表面に染み出す現象（以下、この現象をブリード（bleed）ともいう）が生じ、トナーの表面性を変化させることが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

このような課題を解決する手段の一つとしてトナー粒子の表面を樹脂で覆う方法がある。

20

【 0 0 0 9 】

特許文献1では、高温保存性及び印刷時の常温常湿環境下や高温高湿環境下における印字耐久性に優れたトナーとして、無機微粒子を表面に強く固着させたトナーが開示されている。しかしながら、無機微粒子をトナー粒子に強く固着させたとしても、無機微粒子同士の隙間から離型剤や樹脂成分が染み出すブリードの発生や耐久劣化による無機微粒子の遊離により、過酷環境における耐久性及び部材汚染に対しては更なる改善が必要となっている。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献2では、着色剤や極性物質がトナー表面に露出することなく、狭い帯電量分布を有し、帯電量の湿度依存性が極めて少ないトナーを得るために、反応系にシランカップリング剤を添加することを特徴とする重合トナーの製造方法が開示されている。しかしながら、このような方法では、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、環境安定性及び現像耐久性に対しては更なる改善が必要となっている。

30

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献3では、トナーの帯電量制御を行い、温度、湿度の環境に左右されず良質な印刷画像を形成する手段として、シラン化合物を用いてトナー表面を覆っている重合トナーが開示されている。しかしながら、シラン化合物の有機官能基の極性が大きく、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化やトナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対しては更なる改善が必要となっている。

40

【 0 0 1 2 】

さらに、特許文献4では、流動性、流動化剤の遊離、低温定着性、ブロッキング性を改善するトナーとして、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された被覆層を有する重合トナーが開示されている。しかしながら、ケイ素化合物を含む粒子塊の隙間から離型剤や樹脂成分が染み出すブリードの発生、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であることによって発生する高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化、トナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対して更なる改善が必要となっている。

【 先行技術文献 】

50

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2006-146056号公報

【特許文献2】特開平03-089361号公報

【特許文献3】特開平08-095284号公報

【特許文献4】特開2001-75304号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記課題を解決したトナーを提供する。より詳しくは、環境安定性、低温定着性、現像耐久性及び保存安定性に優れたトナーを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記の構成にすることで上記課題を解決することが可能であることを見だし、本発明に至った。

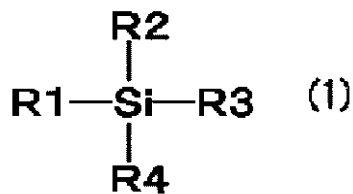
【0016】

すなわち、本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであって、該有機ケイ素重合体は、下記式(1)

【0017】

【化1】

20



【0018】

(式中、R1は(i)CH₂=CH-または(ii)CH₂=CH-L-(式(ii)中、Lはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を示す)であり、R2乃至R4は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基である。)

30

で表わされる構造を有する化合物に由来する部分構造を有する重合体であり、

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた前記トナー粒子の断面の観察において、

i)測定される前記表層の平均厚みD_{av}が5.0nm以上150.0nm以下であり、

ii)前記トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点を通り、該断面を横断する直線を、長軸Lを基準として、該中点における交差角が均等(交差角は11.25°)になるように16本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの32本の線分をA_n(n=1乃至32)、各線分の長さをR_{A_n}(n=1乃至32)、前記線分A_n上の前記表層の厚みをF_{RA_n}(n=1乃至32)としたとき、前記F_{RA_n}のうち、厚みが5.0nm以下の表層の割合が20.0%以下であり、

40

集束イオンビームをプローブとして搭載した飛行時間型二次イオン質量分析(FIB-TOF-SIMS)を用いたマッピング測定において、前記トナー粒子表面に一次イオンを照射した際にトナー粒子から放出されるケイ素イオン及び炭素イオンに関し、放出されるケイ素イオンの強度をI_{Si}、放出される炭素イオンの強度をI_C、照射した一次イオン量をIとしたとき、I_{Si}/Iで表わされるA_{Si}と、I_C/Iで表わされるA_Cとの比(A_{Si}/A_C)が、20.00以上であり、

前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析(ESCA)を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素の濃度が5.0at om i c %以上であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、環境安定性、低温定着性、現像耐久性及び保存安定性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】TEM によって観測されたトナー粒子の断面画像の一例を示す図である。

【図 2】本発明のトナーの示差走査熱量計 (DSC) により測定されたりバーシングヒートフロー曲線を示す図である。

【図 3】本発明で使用する画像形成装置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】

10

【 0 0 2 1 】

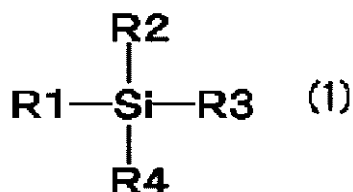
以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

本発明のトナーは、有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであって、該有機ケイ素重合体は、下記式 (1)

【 0 0 2 3 】

【化 2】



20

【 0 0 2 4 】

(式中、R1は(i)CH₂=CH-または(ii)CH₂=CH-L-(式(ii)中、Lはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を示す)であり、R2、R3、R4は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基である。)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性単量体を重合して得られる重合体であり、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた前記トナー粒子の断面の観察によって測定される前記表層の平均厚みD_{av.}が5.0nm以上150.0nm以下であり、集束イオンビームをプローブとして搭載した飛行時間型二次イオン質量分析(FIB-TOF-SIMS)を用いたマッピング測定において、前記トナー粒子表面に一次イオンを照射した際にトナー粒子から放出されるケイ素イオン及び炭素イオンに関し、放出されるケイ素イオンの強度をISi、放出される炭素イオンの強度をIC、照射した一次イオン量をIとしたとき、ISi/Iで表わされるASiと、IC/Iで表わされるACとの比ASi/ACが、20.00以上であることを特徴とする。

30

【 0 0 2 5 】

<有機ケイ素重合体を得るために用いられる化合物>

有機ケイ素重合体は、少なくとも上記式(1)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性単量体を重合させることによって得られる。

40

【 0 0 2 6 】

トナー粒子がこの有機ケイ素重合体を表層に有することにより、トナー粒子の表面の疎水性を向上させることができ、その結果、トナーの環境安定性を向上させることが可能となった。この有機ケイ素重合体を表層に含有させやすくするために、R1の炭素数は5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下であり、更に好ましくは2以下である。また、トナー粒子の表層の被覆性、トナーの帯電性及び耐久性の観点から、R1はビニル基またはアリル基であることが好ましく、より好ましくはビニル基である。R2、R3及びR4は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基である(以下、R2、R3及びR4を反応基ともいう)。これらの反応基が加水分解、付加重合または縮重合することにより架橋構造を形成する。トナー粒子の表面がこのような架橋構造を有す

50

ることによって、現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。その中でも、加水分解が室温でゆっくりと進み、有機ケイ素重合体のトナー粒子表面への析出性とトナー粒子表面に対する被覆性の観点から、それぞれ独立してアルコキシ基であることが好ましく、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。なお、R 2、R 3 及び R 4 の加水分解、付加重合または縮合重合は、反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH によって制御することができる。

【0027】

< A S i / A C >

また、本発明において、トナー粒子の表層を、集束イオンビームをプローブとして搭載した飛行時間型二次イオン質量分析（以下、F I B - T O F - S I M S と称する）を用いたマッピング測定において、トナー粒子表面に一次イオンを照射した際にトナー粒子から放出されるケイ素イオン（ $m/z = 27.50 \sim 28.50$ ）及び炭素イオン（ $m/z = 11.50 \sim 12.50$ ）に関し、放出されるケイ素イオンの強度（S I M S 検出器の電流値）を I S i、放出される炭素イオンの強度を I C（S I M S 検出器の電流値）、照射した一次イオン量（個）を I としたとき、I S i / I で表わされる A S i と、I C / I で表わされる A C との比（A S i / A C）が、20.00 以上であることが重要である。有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子において A S i / A C が 20.00 以上であることは、有機ケイ素重合体が表層に多く存在していることを意味する。これによりトナー粒子表面の表面自由エネルギーが下がるため、部材汚染を抑制することができ、その結果、現像耐久性を向上させることができる。

【0028】

また、A S i / A C は 40.00 以上であることが好ましく、より好ましくは 60.00 以上である。

【0029】

A S i / A C は、式（1）の R 1 の（i）または（i i）の構造の炭素数、加水分解の条件、付加重合及び縮合重合の反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH によって制御することができる。例えば、R 1 の炭素数は 5 以下にすることが好ましく、より好ましくは 3 以下であり、さらに好ましくは 2 以下である。また、式（1）で表わされる構造を有する化合物を反応温度 85 以上、反応時間 5 時間以上で重合させることが好ましく、より好ましくは反応温度 100 以上、反応時間 5 時間以上である。また式（1）で表わされる構造を有する化合物を反応させる際の反応溶媒の pH は 4.0 乃至 7.5 であることが好ましく、より好ましくは 8.5 乃至 11.0 である。上記のような反応条件で式（1）で表わされる構造を有する化合物を含有する単量体組成物を重合させることによって、より有機ケイ素重合体をトナー粒子の表面に存在させやすくなる。

【0030】

また、有機ケイ素重合体はトナー粒子の表面だけに存在するものではなく、トナー粒子の表層に含有されていることは、集束イオンビームを用いたエッチングによってトナー粒子の表層を一部削り、その際の A S i / A C を測定することによっても確認することができる。

【0031】

具体的には、集束イオンビームを用いたエッチングによってトナー粒子が受けた一次イオンの総量を意味するトナー粒子の累積ドーズレート（dose rate）が 1.66×10^{19} （個/m²）のとき、A S i / A C が 20.00 以上であることが好ましく、より好ましくは 40.00 以上である。このように、トナー粒子が有機ケイ素重合体を含有する表層を有することによって、樹脂成分や離型剤によるブリードの発生が抑えられ、現像耐久性、保存安定性及び環境安定性に優れたトナーを得ることができる。なお、トナー粒子の累積ドーズレートは、トナー粒子表面の硬さや材料の組成により、削れる度合いが異なってくる。

【0032】

< トナー粒子の表層の平均厚み D a v . 及び表層の厚み F R A n のうち、厚みが 5.0

nm以下である表層の割合>

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面の観察によって測定される前記有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚み D_{av} が 5.0 nm 以上 150.0 nm 以下である必要がある。これにより、離型剤や樹脂成分によるブリードの発生が抑えられ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。保存安定性の観点から、トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} は 10.0 nm 以上 150.0 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 10.0 nm 以上 125.0 nm 以下であり、さらに好ましくは 15.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。

【0033】

有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子表層の平均厚み D_{av} は、式 (1) の R1 の炭素数や、加水分解、付加重合及び縮合重合の反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH によって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。

【0034】

トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} を大きくするには、R1 の炭素数を 5 以下にすることが好ましく、より好ましくは 3 以下であり、さらに好ましくは 2 以下である。これは、R1 の炭素数を 5 以下にすることで、より有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層側に存在させやすくなるためである。

【0035】

本発明における有機ケイ素重合体はトナー粒子の最表層に ASi/AC の最大値があることが好ましい。トナー粒子がこのような構成であることによって、樹脂成分や離型剤のブリードがより抑えられ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。なお、本発明においてトナー粒子の最表層とは、トナー粒子表面からトナー粒子の中心に向かって 0.0 乃至 10.0 nm のことである。

【0036】

また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面の観察において、前記トナー粒子の断面の最大径である長軸 L の中点を通り、該断面を横断する直線を、長軸 L を基準として、該中点における交差角が均等 (交差角は 11.25°) になるように 16 本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの 32 本の線分を A_n ($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さを RA_n ($n = 1$ 乃至 32)、前記線分 A_n 上の前記表層の厚みを FRA_n ($n = 1$ 乃至 32) としたとき、前記 FRA_n のうち、厚みが 5.0 nm 以下の表層の割合が 20.0 % 以下であることが好ましい。

【0037】

前記 FRA_n のうち、厚みが 5.0 nm 以下の表層の割合が 20.0 % 以下であることで、広範な環境においてもカブリや画像濃度安定性に優れたトナーを得ることができる。

【0038】

トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} 及び厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合は、式 (1) の R1 の炭素数、温度、反応時間、反応溶媒及び pH を制御することで制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。

【0039】

<トナー粒子の表面のケイ素元素の濃度>

本発明のトナーは、トナー粒子の表面の X 線光電子分光分析 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いた測定において、ケイ素元素の濃度 dSi と酸素元素の濃度 dO と炭素元素の濃度 dC の合計 ($dSi + dO + dC$) に対するケイ素元素の濃度 D_{Si} が 2.5 atomic % 以上であることが好ましく、より好ましくは 5.0 atomic % 以上であり、さらに好ましくは 10.0 atomic % 以上である。ESCA は数 nm の最表面の元素分析を行うものであり、トナー粒子の最表層にケイ素元素の濃度が 2.5 atomic % 以上あることで最表層の表面自由エネルギーを小さくすることができる。ケイ素元素の濃度を 2.5 atomic % 以上に調整することによって、流動性がさらに向上し、部材汚染やカブ

10

20

30

40

50

りの発生をより抑制することができる。トナー粒子の最表層にケイ素元素の濃度は、前記式(1)のR1の構造、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。なお、本発明において最表層とはトナー粒子の表面からトナー粒子の中心(長軸の中心)に0.0乃至10.0nmのことである。

【0040】

<有機ケイ素重合体の製造方法>

本発明の有機ケイ素重合体の代表的な製造例としては、ゾルゲル法と呼ばれる製造方法が挙げられる。ゾルゲル法は、金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M:金属、O:酸素、R:炭化水素、n:金属の酸化数)を出発原料に用いて、溶媒中で加水分解及び縮合重合させ、ゾル状態を経て、ゲル化する方法であり、ガラス、セラミックス、有機-無機ハイブリット、ナノコンポジットの合成に用いられる。この製造方法によれば、表層、繊維、バルク体、微粒子といった種々の形状の機能性材料を液相から低温で作製することができる。

【0041】

トナー粒子の表層は、具体的には、アルコキシシランに代表されるケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成される。この表層をトナーの粒子の表面に均一に設けることによって、従来のトナーで行なわれているような無機微粒子の固着や付着を行わなくても、環境安定性が向上し、かつ、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、保存安定性に優れたトナーが得られる。

【0042】

さらに、ゾルゲル法は、溶液から出発し、その溶液をゲル化することによって材料を形成しているため、様々な微細構造及び形状をつくることができる。特に、トナー粒子が水系媒体中で製造される場合には、有機ケイ素化合物のシラノール基の如き親水基による親水性によってトナー粒子表面に存在させやすい。しかし、有機ケイ素化合物の疎水性が大きすぎる場合(例えば、有機ケイ素化合物が疎水性の高い官能基を有する場合)、トナー粒子の表層に有機ケイ素化合物を析出させにくくなるため、その結果、トナー粒子は有機ケイ素重合体を含有する表層を形成しにくくなる。一方で、有機ケイ素化合物の疎水性が小さすぎる場合、トナー粒子の表層に有機ケイ素重合体が含有されていたとしても、トナーの帯電安定性が悪くなる傾向がある。微細構造及び形状は反応温度、反応時間、反応溶媒、pHや有機ケイ素化合物の種類及び添加量などによって調整することができる。

【0043】

前記有機ケイ素重合体を得るには、前記式(1)で表わされる構造を有する有機ケイ素化合物(以下、三官能性シランともいう)を1種以上用いる必要がある。

【0044】

前記式(1)で表わされる構造を有する化合物としては以下のものが挙げられる。

【0045】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジエトキシメトキシシラン、ビニルエトキシジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメトキシジクロロシラン、ビニルエトキシジクロロシラン、ビニルジメトキシクロロシラン、ビニルメトキシエトキシクロロシラン、ビニルジエトキシクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジアセトキシメトキシシラン、ビニルジアセトキシエトキシシラン、ビニルアセトキシジメトキシシラン、ビニルアセトキシメトキシエトキシシラン、ビニルアセトキシジエトキシシラン、ビニルトリヒドロキシシラン、ビニルメトキシジヒドロキシシラン、ビニルエトキシジヒドロキシシラン、ビニルジメトキシヒドロキシシラン、ビニルエトキシメトキシヒドロキシシラン、ビニルジエトキシヒドロキシシランの如き三官能性のビニルシラン; アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジエトキシメトキシシラン、アリルエトキシジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメトキシジクロロシラン、アリルエトキシジクロロシラン、アリルジメトキシクロロシラン、アリルメトキシエトキシクロロシラン、アリルジエトキシクロロシラン、アリルトリ

アセトキシシラン、アリルジアセトキシメトキシシラン、アリルジアセトキシエトキシシラン、アリルアセトキシジメトキシシラン、アリルアセトキシメトキシエトキシシラン、アリルアセトキシジエトキシシラン、アリルトリヒドロキシシラン、アリルメトキシジヒドロキシシラン、アリルエトキシジヒドロキシシラン、アリルジメトキシヒドロキシシラン、アリルエトキシメトキシヒドロキシシラン、アリルジエトキシヒドロキシシランの如き三官能性のアリルシラン。

【0046】

有機ケイ素化合物は単独で用いても、或いは2種類以上を複合して用いてもよい。

【0047】

前記式(1)を満たす有機ケイ素化合物の含有量は、有機ケイ素重合体中の50モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上である。前記式(1)を満たす有機ケイ素化合物の含有量を50モル%以上とすることによって、更にトナーの環境安定性を向上させることができる。

【0048】

また、前記式(1)の構造を有する有機ケイ素化合物と共に、一分子中に3つの反応基を有する有機ケイ素化合物(三官能性シラン)、一分子中に2つの反応基を有する有機ケイ素化合物(二官能性シラン)または1つの反応基を有する有機ケイ素化合物(一官能性シラン)を併用して得られた有機ケイ素重合体を用いてもよい。併用してもよい有機ケイ素化合物としては以下のようなものが挙げられる。

【0049】

ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、トリメチルシリルクロライド、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミド、トリメチルシリルトリフロロメタンスルホネート、トリエチルシリルクロライド、t-ブチルジメチルシリルクロライド、トリ-i-プロピルシリルクロライド、1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラ-トリ-i-プロピルジシロキサン、トリメチルシリルアセチレン、ヘキサメチルジシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン、ビニルトリイソシアネートシラン。

【0050】

一般的に、ゾルゲル反応では、反応媒体の酸性度によって生成するシロキサン結合の結合状態が異なることが知られている。具体的には、反応媒体が酸性である場合には、水素イオンが一つの反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素に親電子的に付加する。次に、水分子中の酸素原子がケイ素原子に配位して、置換反応によってヒドロシリル基になる。水が十分に存在している場合には、H⁺ひとつで反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素をひとつ攻撃するため、反応媒体中のH⁺の含有率が少ないときには、ヒドロキシ基への置換反応が遅くなる。よって、シランに付いた反応基のすべてが加水分解する前に重縮合反応が生じ、比較的容易に、一次元的な線状高分子や二次元的な高分

10

20

30

40

50

子が生成し易い。

【 0 0 5 1 】

一方、反応媒体がアルカリ性の場合には、水酸化物イオンがケイ素に付加して 5 配位中間体を経由する。そのため全ての反応基（例えばアルコキシ基（-OR 基））が脱離しやすくなり、容易にシラノール基に置換される。特に、同一シランに 3 個以上の反応基を有するケイ素化合物を用いた場合には、加水分解及び重縮合が 3 次元的に生じて、3 次元の架橋結合の多い有機ケイ素重合体が形成される。また、反応も短時間で終了する。

【 0 0 5 2 】

従って、有機ケイ素重合体を形成するには、反応媒体がアルカリ性の状態でゾルゲル反応を進めることが好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、pH 8.0 以上であることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れた有機ケイ素重合体を形成することができる。また、ゾルゲル反応は、反応温度 85 以上、かつ、反応時間 5 時間以上で行うことが好ましい。このゾルゲル反応を上記反応温度及び反応時間で行うことによって、トナー粒子表面のゾルやゲルの状態のシラン化合物同士が結合した合一粒子の形成を抑制することができる。

【 0 0 5 3 】

更に、有機ケイ素化合物と共に、有機チタン化合物や有機アルミ化合物を用いてもよい。

【 0 0 5 4 】

有機チタン化合物としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

O - アリルオキシ（ポリエチレンオキシド）トリイソプロポキシチタネート、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス（トリエタノールアミン）ジイソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラノルマルプロポキシド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンジ n - ブトキシド（ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート）、チタンクロライドジエトキシド、チタンジイソプロポキシド（ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート）、チタンジイソプロポキシドビス（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタンジイソプロポキシドビス（エチルアセトアセテート）、チタンテトラエトキシド、チタン 2 - エチルヘキシオキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンラクテート、チタンメタクリレートイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、（2 - メタクリルオキシエトキシ）トリイソプロポキシチタネート、チタンテトラメトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンメチルフェノキシド、チタン n - ノニルオキシド、チタンオキシドビス（ペンタンジオネート）、チタン n - プロポキシド、チタンステアリルオキシド、チタンテトラキス（ビス 2, 2 - （アリルオキシメチル）ブトキシド）、チタントリイソステアロリルイソプロポキシド、チタンメタクリレートメトキシエトキシド、テトラキス（トリメチルシロキシ）チタン、チタントリス（ドデシルベンゼンスルフォネート）イソプロポキシド、チタノセンジフェノキシド。

【 0 0 5 6 】

有機アルミ化合物としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アルミニウム（III）トリノルマルブトキシド、アルミニウム（III）トリ s - ブトキシド、アルミニウム（III）ジ s - ブトキシドビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウム（III）トリ t - ブトキシド、アルミニウム（III）ジ - s - ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム（III）ジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム（III）トリエトキシド、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム（III）3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 4 - ピロネート、アルミニウム（III）トリイソプロポキシド、アルミニウム - 9 - オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキシド、アルミニウム（III）2, 4 - ペンタンジオネート

10

20

30

40

50

、アルミニウムトリフェノキシド、アルミニウム(III)2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート。

【0058】

尚、これらの有機チタン化合物及び有機アルミ化合物は複数種用いてもよい。これらの化合物を適宜に組み合わせたり、添加量を変えたりすることで、帯電量を調節することが可能である。

【0059】

また、有機ケイ素重合体は、上記式(1)で表わされる構造を有する化合物と上記ビニル系重合性単量体とが重合することによって得られたものであってもよい。

【0060】

<トナー粒子の製造方法>

次に、トナー粒子の製造方法について説明する。

【0061】

以下、有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層に含有させる具体的態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0062】

第一製法としては、重合性単量体、着色剤及び有機ケイ素化合物を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る態様(以下、懸濁重合法とも称する)である。

【0063】

第二製法としては、先にトナー母体を得た後、前記トナー母体を水系媒体中に投入して、水系媒体中で前記トナー母体に有機ケイ素重合体の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎することによって得られたものであったも良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合することによって得られたものであっても良く、また、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去することによって得られたものであっても良い。

【0064】

第三製法としては、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去してトナー粒子を得る態様である。

【0065】

第四製法としては、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子、ゾルまたはゲル状態の有機ケイ素化合物含有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合してトナー粒子を形成する態様である。

【0066】

第五製法としては、トナー母体の表面に有機ケイ素化合物を有する溶媒をスプレードライ法によりトナー母体表面に噴射し、熱風及び冷却により表面を重合又は乾燥させて、有機ケイ素化合物含有の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎して得ても良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合して得ても良く、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去して得ても良い。

【0067】

これらの製造方法によって製造されたトナー粒子は、有機ケイ素重合体を含有する表層が形成されるため、環境安定性(特に、過酷環境下での帯電性)が良好となる。また、過酷環境下においてもトナー内部の離型剤や樹脂のブリードによるトナー粒子の表面状態の変化が抑制される。

【0068】

また、上記の製造方法によって得られたトナー粒子またはトナーを熱風を用いて表面処理してもよい。熱風を用いてトナー粒子またはトナーの表面処理を行うことによって、ト

10

20

30

40

50

ナー粒子の表面近傍の有機ケイ素重合体の縮重合を促進して、環境安定性と現像耐久性が向上させることができる。

【0069】

上記熱風を用いた表面処理としては、熱風でトナー粒子またはトナーの表面を処理することができ、かつ、熱風で処理されたトナー粒子または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あってもよい。熱風を用いた表面処理を行う装置としては、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（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）、メテオレインボー MR Type（日本ニューマチック社製）が挙げられる。

【0070】

上記の製造方法において水系媒体とは、以下のものが挙げられる。

【0071】

水、メタノール、エタノール及びプロパノールの如きアルコール類、並びに、これらの混合溶媒。

【0072】

トナー粒子の製造方法として、上述した製造方法の中でも、第一製法である懸濁重合法が好ましい。懸濁重合法では有機ケイ素重合体がトナー粒子の表面に均一に析出し易く、トナー粒子の表層と内部との接着性に優れ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性が良好になる。以下、懸濁重合法についてさらに説明する。

【0073】

上記重合性単量体組成物には、必要に応じて離型剤、極性樹脂及び低分子量樹脂を添加してもよい。また、重合工程終了後は、生成した粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥してトナー粒子を得る。なお、上記重合工程の後半に昇温しても良い。更に未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、重合工程後半又は重合工程終了後に一部分散媒体を反応系から留去することも可能である。

【0074】

（低分子量樹脂）

上記低分子量樹脂として、本発明の効果に影響を与えない範囲で、以下の樹脂を用いることができる。

【0075】

ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、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-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、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-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。

【0076】

上記樹脂は単独或いは混合して使用することができる。

【0077】

本発明のトナーにおいては、高温時におけるトナーの粘度変化の改良を目的として、結着樹脂が重合性官能基を有していてもよい。重合性官能基としては、ビニル基、イソシアナート基、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、水酸基が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

なお、GPCにより求められる低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量(Mw)は、2000乃至6000であることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

(極性樹脂)

上記極性樹脂としては、飽和又は不飽和のポリエステル系樹脂が好ましい。

【 0 0 8 0 】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合したものをを用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、及び、トリメリット酸が挙げられる。

10

【 0 0 8 1 】

アルコール成分単量体としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、及び、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

(離型剤)

上記離型剤としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコン樹脂。なお、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

20

【 0 0 8 4 】

(重合性単量体)

上記懸濁重合法における重合性単量体として、上記式(1)で表わされる構造を有する化合物の他に、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。

30

【 0 0 8 5 】

スチレン； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチル、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；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、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエ

40

50

ステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン。

【 0 0 8 6 】

これらのビニル系重合体の中でも、スチレン重合体、スチレン - アクリル共重合体またはスチレン - メタクリル共重合体が好ましい。また、有機ケイ素重合体との接着性が良好になり、保存安定性と現像耐久性が良化する。（その他の添加剤）

重合性単量体の重合に際して、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤。

【 0 0 8 8 】

これらの重合開始剤の添加量は、重合性単量体に対して 0 . 5 乃至 3 0 . 0 質量 % であることが好ましい。また、重合開始剤は複数使用してもよい。

【 0 0 8 9 】

また、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の添加量としては、重合性単量体の 0 . 0 0 1 乃至 1 5 . 0 0 0 質量 % であることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

ジビニルベンゼン、ビス (4 - アクリロキシポリエトキシフェニル) プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 2 0 0、# 4 0 0、# 6 0 0 の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート (M A N D A 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの。

【 0 0 9 2 】

多官能の架橋剤としては以下のものが挙げられる。

【 0 0 9 3 】

ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2 - ビス (4 - メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル) プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート。架橋剤の添加量としては、重合性単量体に対して 0 . 0 0 1 乃至 1 5 . 0 0 0 質量 % であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

(結着樹脂)

トナー粒子を構成する結着樹脂はビニル系樹脂であることが好ましい。ビニル系樹脂は

10

20

30

40

50

前述したビニル系重合性単量体の重合により生成される。ビニル系樹脂は、環境安定性に優れている。また、ビニル系樹脂は、前記式(1)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性単量体を重合して得られる有機ケイ素重合体をトナー粒子表面への析出性、表面均一性に優れているため、好ましい。

【0095】

(分散安定剤)

上記重合性単量体の重合の際に用いられる媒体が水系媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として以下のものを使用することができる。

【0096】

リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

10

【0097】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。このような界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。

【0098】

ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

20

【0099】

また、難水溶性無機分散安定剤を用いて水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の添加量は重合性単量体100質量部に対して、0.2乃至2.0質量部であることが好ましい。また、重合性単量体組成物100質量部に対して300乃至3,000質量部の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0100】

上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤を得るためには、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散剤を生成させてもよい。具体的には、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

30

【0101】

(着色剤)

トナーに用いられる着色剤としては、特に限定されず、以下に示す公知のものを使用することが出来る。

【0102】

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノ化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が用いられる。具体的には以下のものが挙げられる。

40

【0103】

C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー62、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグ

50

メントイエロー 110、C.I.ピグメントイエロー 111、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 129、C.I.ピグメントイエロー 147、C.I.ピグメントイエロー 155、C.I.ピグメントイエロー 168、C.I.ピグメントイエロー 180。

【0104】

橙色顔料としては以下のものが挙げられる。

【0105】

パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ RK、インダスレンブリリアントオレンジ GK。

10

【0106】

赤色顔料としては、ベンガラ、パーマネントレッド 4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド C、レーキッド D、ブリリアントカーミン 6B、ブリラントカーミン 3B、エオキシレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。

【0107】

C.I.ピグメントレッド 2、C.I.ピグメントレッド 3、C.I.ピグメントレッド 5、C.I.ピグメントレッド 6、C.I.ピグメントレッド 7、C.I.ピグメントレッド 23、C.I.ピグメントレッド 48:2、C.I.ピグメントレッド 48:3、C.I.ピグメントレッド 48:4、C.I.ピグメントレッド 57:1、C.I.ピグメントレッド 81:1、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントレッド 144、C.I.ピグメントレッド 146、C.I.ピグメントレッド 166、C.I.ピグメントレッド 169、C.I.ピグメントレッド 177、C.I.ピグメントレッド 184、C.I.ピグメントレッド 185、C.I.ピグメントレッド 202、C.I.ピグメントレッド 206、C.I.ピグメントレッド 220、C.I.ピグメントレッド 221、C.I.ピグメントレッド 254。

20

【0108】

青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー BG などの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。

30

【0109】

C.I.ピグメントブルー 1、C.I.ピグメントブルー 7、C.I.ピグメントブルー 15、C.I.ピグメントブルー 15:1、C.I.ピグメントブルー 15:2、C.I.ピグメントブルー 15:3、C.I.ピグメントブルー 15:4、C.I.ピグメントブルー 60、C.I.ピグメントブルー 62、C.I.ピグメントブルー 66。

40

【0110】

紫色顔料としては、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【0111】

緑色顔料としては、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G が挙げられる。

【0112】

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

【0113】

黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネ

50

タイト、上記黄色系着色剤、赤色系着色剤及び青色系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【 0 1 1 4 】

また、トナーの製造方法によっては、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面処理を施して表面改質をおこなってもよい。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【 0 1 1 5 】

染料を処理する好ましい方法として、予め染料の存在下に重合性単量体を重合し、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する方法が挙げられる。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【 0 1 1 6 】

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 3 . 0 乃至 1 5 . 0 質量部であることが好ましい。

【 0 1 1 7 】

（荷電制御剤）

トナーは、荷電制御剤を有していてもよい。前記荷電制御剤としては、公知のものが使用できる。特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【 0 1 1 8 】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

有機金属化合物及びキレート化合物として、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類も含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4 級アンモニウム塩、カリックスアレーンが挙げられる。

【 0 1 2 0 】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの如き 4 級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リントングステン酸、リンモリブデン酸、リントングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

【 0 1 2 2 】

これら荷電制御剤は単独で或いは 2 種類以上組み合わせて含有することができる。

【 0 1 2 3 】

これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【 0 1 2 4 】

また、荷電制御樹脂としては、スルホン酸系官能基を有する重合体が好ましい。スルホン酸系官能基を有する重合体とはスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体である。

【 0 1 2 5 】

スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体としては、側鎖にスルホン酸基を有する高分子型化合物が挙げられる。高湿下での帯電安定性が向上するという点から、特にスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーを共重合比で 2 質量 % 以上、好ましくは 5 質量 % 以上含有し、且つガラス転移温度（ T_g ）が 40 乃至 90 のスチレン及びノ又はスチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体である高分子型化合物が好ましい。

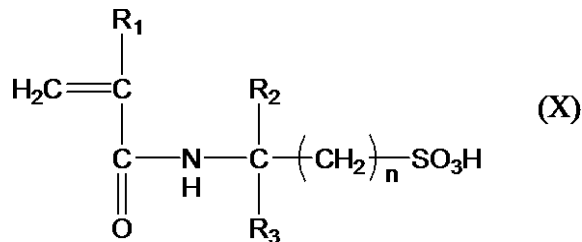
10

【 0 1 2 6 】

上記のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、下記一般式（X）で表せるものが好ましく、具体的には、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパン酸や 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパン酸が挙げられる。

【 0 1 2 7 】

【 化 3 】



20

【 0 1 2 8 】

[上記一般式（X）中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 と R_3 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数が 1 乃至 10 のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 n は 1 乃至 10 の整数を示す。]

スルホン酸基を有する重合体は、トナー粒子中に結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 乃至 10 質量部含有させることにより、水溶性開始剤との併用によって、トナーの帯電状態を一層良好なものとすることができる。

30

【 0 1 2 9 】

これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合性単量体 100 質量部に対して、0.01 乃至 10.00 質量部であることが好ましい。

【 0 1 3 0 】

（有機微粉体、無機微粉体）

本発明のトナーは、各種特性付与を目的として、トナー粒子に各種有機微粉体又は無機微粉体を外添し、トナーとすることができる。該有機微粉体又は無機微粉体は、トナー粒子に添加した時の耐久性から、トナー粒子の重量平均粒径の 1 / 10 以下の粒径であることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

40

有機微粉体又は無機微粉体としては、以下のようなものが用いられる。

（1）流動性付与剤：シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック及びフッ化カーボン。

（2）研磨剤：チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物、窒化ケイ素の如き窒化物、炭化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩。

（3）滑剤：フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩。

（4）荷電制御性粒子：酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナの如き金属酸化物、カーボンブラック。

50

【0132】

有機微粉体又は無機微粉体は、トナーの流動性の改良及びトナーの帯電均一化のためにトナー粒子の表面を処理する。有機微粉体又は無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電性の調整、高湿環境下での帯電特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された有機微粉体又は無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された有機微粉体又は無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電性が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0133】

有機微粉体又は無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独であるいは併用して用いられてもよい。

【0134】

その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時にあるいは処理した後に、シリコンオイルより処理されたものである。シリコンオイルで処理された疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナーの帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上で好ましい。

【0135】

これら有機微粉体又は無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対し、0.01乃至10.00質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02乃至1.00質量部、更に好ましくは0.03乃至1.00質量部である。有機微粉体または無機微粉体のトナー粒子への埋め込みや遊離による部材汚染が良化する。これら有機微粉体又は無機微粉体は、単独で用いても、又、複数併用してもよい。

【0136】

ここで、有機微粉体又は無機微粉体のBET比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0137】

有機微粉体又は無機微粉体の比表面積BETは、BET法（好ましくはBET多点法）に従って、動的定圧法による低温ガス吸着法により求めることができる。例えば、比表面積測定装置「ジェミニ2375 Ver. 5.0」（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて測定することにより、BET比表面積（ m^2/g ）を算出することができる。

【0138】

有機微粉体又は無機微粉体はトナー粒子表面に強固に固着や付着させてもよい。本発明のトナー粒子表面に強固に固着又は付着させるには、ヘンシェルミキサー、メカノフュージョン、サイクロミックス、タービュライザ、フレキシミックス、ハイブリタイゼーション、メカノハイブリット、ノビルタが挙げられる。

【0139】

また、回転周速を早めたり、処理時間を長めにしたりすることで有機微粉体又は無機微粉体を強く固着や付着することができる。

【0140】

<トナーの物性>

以下に、トナーの物性について説明する。

(80 粘度)

トナーの、定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80 粘度は、 $1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $40,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。この80 粘度が 1000 乃至 $40000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることで、トナーは低温定着性に優れる。80 粘度は、より好ましくは $2,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 乃至 $20,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。なお、本発明において、上記80 粘度は、低分子量樹脂の添加量や結着樹脂製造時の単量体種、

10

20

30

40

50

開始剤量、反応温度及び反応時間により調整することができる。

【0141】

トナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80 粘度の値は以下の方法により求めることができる。

【0142】

装置としては、例えばフローテスターCFT-500D(株式会社島津製作所製)を用い、下記の条件で測定を行う。

・サンプル : 1.0gのトナーを秤量し、これを100kg/cm²の荷重で1分間加圧成型器を用いて成型してサンプルとする。

・ダイ穴径 : 1.0mm

・ダイ長さ : 1.0mm

・シリンダ圧力: 9.807×10⁵(Pa)

・測定モード : 昇温法

・昇温速度 : 4.0/min

上記の方法により、30乃至200におけるトナーの粘度(Pa・s)を測定し、80の粘度(Pa・s)を求める。当該値をトナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80 粘度とする。

【0143】

(重量平均粒径(D4))

トナーの重量平均粒径(D4)は、4.0乃至9.0μmであることが好ましく、より好ましくは5.0乃至8.0μmであり、さらに好ましくは5.0乃至7.0μmである。

【0144】

(ガラス転移温度(Tg))

トナーのガラス転移温度(Tg)は35乃至100であることが好ましく、より好ましくは40乃至80であり、さらに好ましくは45乃至70である。ガラス転移温度が上記範囲であることによって、耐ブロッキング性、耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透明性をさらに向上させることができる。

【0145】

(THF不溶分の含有量)

トナーのテトラヒドロフラン(THF)不溶分の含有量は、トナーの着色剤及び無機微粉体以外のトナー成分に対して50.0質量%未満であることが好ましく、より好ましくは0.0質量%以上45.0質量%未満であり、さらに好ましくは5.0質量%以上40.0質量%未満である。THF不溶分の含有量を50.0質量%未満とすることによって、低温定着性を向上させることができる。

【0146】

上記トナーのTHF不溶分の含有量とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の質量割合を意味する。本発明において、トナーのTHF不溶分の含有量とは、以下のように測定された値である。

【0147】

トナー1.0gを秤量し(W1g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて20時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分を濃縮した後、40で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W2g)。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を(W3g)とする。THF不溶分の含有量は、下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分の含有量(質量\%)} = \{ (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) \} \times 100$$

トナーのTHF不溶分の含有量は、結着樹脂の重合度、架橋度によって調整することが可能である。

(重量平均分子量(Mw)、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))

【 0 1 4 8 】

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定された重量平均分子量（ M_w ）（以下、トナーの重量平均分子量ともいう）は、５，０００乃至５０，０００であることが好ましい。トナーの重量平均分子量（ M_w ）が上記範囲内であることによって、耐ブロッキング性及び現像耐久性と、低温定着性及び画像のグロスとの両立をさせることができる。なお、本発明において、トナーの重量平均分子量（ M_w ）は、低分子樹脂の添加量及び重量平均分子量（ M_w ）やトナー製造時の反応温度、反応時間、開始剤量、連鎖移動剤量及び架橋剤量により調整することができる。

【 0 1 4 9 】

10

また、本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定された重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比〔 M_w / M_n 〕は、５．０乃至１００．０であることが好ましく、より好ましくは５乃至３０である。〔 M_w / M_n 〕が上記範囲内であることによって、定着可能温度領域を広くすることができる。

【 0 1 5 0 】

< トナー粒子またはトナーの物性の測定方法及び評価方法 >

本発明のトナー粒子またはトナーの物性の測定方法及び評価方法について以下に説明する。

（飛行時間型二次イオン質量分析（ＦＩＢ－ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）を用いたマッピング測定

20

）
 ＦＩＢ－ＴＯＦ－ＳＩＭＳによる測定は、株式会社トヤマ社製 ＦＩＢ加工機能付きの二次イオン質量分析装置「ＦＩＢ－ＴＯＦ－ＳＩＭＳ」（単一微粒子履歴解析装置の市販機バージョン）を使用した。

【 0 1 5 1 】

分析条件は以下の通り行った。

【 0 1 5 2 】

サンプル調整：サンプルホルダにインジウム板をのせて、その上にトナー粒子を付着させた。トナー粒子がサンプルホルダ上で動いてしまう場合には、サンプルホルダにインジウム板をのせて、カーボンペーストを塗った上にトナー粒子を固定しても良い。カーボンペーストなどの固定補助剤やシリコンウエハーを用いる場合にはトナー粒子がない状態でバックグラウンドを同条件で測定し換算する。

30

【 0 1 5 3 】

サンプルの前処理：なし

測定方法：ＦＩＢエッチングによりトナー粒子の表面を掘り、以下の分析条件で等比間隔毎にＳＩＭＳを測定する。

【 0 1 5 4 】

分析条件：二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ、１ステップ）

一次イオン源情報：イオン種（自然同位体比） Ga^+

加速電圧（ keV ） ３０

40

ビーム電流（ pA ）：１８０

マッピング時間（ min ）：１２

ピクセル数（ $pixel$ ）：６５５３６

電荷中和モード：ＯＮ

測定モード： $positive$

分析面積：１０．０ $\mu m \times$ １４．１ μm

パルス数（ $sweep / pixel$ ）：５

ピクセル数（ $pixel / map$ ）： ≈ 65536

繰り返し数（ $/ map$ ）：１０

イオン照射回数（パルス数 \times 繰り返し数＝ $sweep$ ）：５０

50

パルス幅 (sec) : 2.00×10^{-7}
 照射イオン量 (個) : 7.37×10^8
 ドーズレート (個/m²) : 5.2×10^{18}
 周波数 (Hz) : 16000

【0155】

〔1マッピングで視野全体に照射される一次イオン量 I_a の計算〕

1マッピングで視野全体に照射される一次イオン量を I_a とする。

$I_a = (\text{ビーム電流 (A)} \times \text{パルス幅 (sec)} \times \text{ピクセル数} \times \text{イオン照射回数}) / \text{素電荷 (C)}$

上記分析条件の場合、一次イオン量 I_a は以下ようになる。なお、素電荷は 1.6×10^{-19} (C) とした。 10

【0156】

$(180 \times 1.0 \times 10^{-12} \times 2.00 \times 10^{-7} \times 65536 \times 50) / 1.6 \times 10^{-19} = 7.37 \times 10^8$

〔1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 (個) I_{mp} の計算〕

A_p : 粒子投影面積 (m²) または粒子像のピクセル数

粒子投影面積は、SEMによりマッピングする面積中に存在する粒子の平均粒子径 D_{mp} (μm) を求めて計算する。

A_m : マッピングの面積 (m²) またはマッピング視野のピクセル数

A_p / A_m : マッピング面積における粒子投影面積の割合 20

A_p / A_m は面積換算で計算しても良く、ピクセル換算 $A_p / A_m = (\text{粒子像がある Pixel 数} / (\text{マッピング視野の Pixel 数}))$ で求めても良い。

【0157】

1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 (個) I_{mp} は以下のようにして求められる。

$I_{mp} = I_a \times (A_p / A_m)$

〔1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 I_{mp} に対するケイ素原子の強度 IS_i の計算〕

上記条件で測定されたマススペクトルにおいて $M/Z = 27.5 \sim 28.5$ の検出値 (Intensity counts) の合計を IS_i 、1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 (I_{mp}) で割る。 30

$AS_i = IS_i / I_{mp}$

【0158】

本発明のようにサンプルホルダのバックグラウンドを測定した場合、マススペクトルにおいて $M/Z = 27.5 \sim 28.5$ の検出値 (Intensity counts) の合計を IS_iB とした場合、 IS_iB を1マッピングで視野全体に照射される一次イオン量 I_a で割って、以下のように補正する。

$AS_i = (IS_i / I_{mp}) - (IS_iB / I_a)$

〔1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 I_{mp} に対する炭素原子の強度 AC の計算〕 40

【0159】

上記条件で測定されたマススペクトルにおいて $M/Z = 11.5 \sim 12.5$ の検出値 (Intensity counts) の合計を IC 、1マッピングで粒子に照射される一次イオン量 (I_{mp}) で割る。

$AC = IC / I_{mp}$

【0160】

本発明のようにサンプルホルダのバックグラウンドを測定した場合、マススペクトルにおいて $M/Z = 11.5 \sim 12.5$ の検出値 (Intensity counts) の合計を ICB とした場合、 ICB を1マッピングで視野全体に照射される一次イオン量 I_a で割って、以下のように補正する。 50

$$AC = (IC / Imp) - (ICB / Ia)$$

【0161】

〔エッチング視野における粒子の割合〕

Ae: エッチング面積 (m^2)

Ap / Ae: エッチング面積当たりのトナー粒子投影面積の割合

【0162】

〔前述の分析条件における計算例〕

前述の計算から $Ia = 7.37 \times 10^8$ 、及び、分析結果から $Ap / Am = 0.3$ 、 $ISI = 20000$ 、 $IC = 15000$ 、 $ISIB = 0$ 、 $ICB = 0$ が求められたとする。

【0163】

$$Imp = 7.37 \times 10^8 \times 0.3 = 2.21 \times 10^8$$

$$ASI = (ISI / Imp) - (ISIB / Ia) \\ = 20000 / 2.21 \times 10^8 = 9.04 \times 10^{-5}$$

$$AC = (ISI / Imp) - (ISIB / Ia) \\ = 15000 / 2.21 \times 10^8 = 1.05 \times 10^{-6}$$

$$ASI / AC = 86.10$$

【0164】

〔照射経過時間 T におけるエッチング面積あたりの累積ドーズレート EDRt の計算〕

照射経過時間 T (sec) におけるエッチング面積あたりの累積ドーズレート EDRt、すなわち照射経過時間 T (sec) におけるエッチング時に単位面積あたりに受けた一次イオンの総量は以下のように求める。

【0165】

{エッチング条件}

ビーム電流 (pA): 180

エッチング面積: $10.0 (\mu m) \times 14.0 (\mu m)$

ステップ数: 照射経過時間 T (sec) = 0.00、2.07、4.13、8.27、16.53、33.07、66.13、529.07 の 8 回

$$EDRt = \{ \text{ビーム電流 (A)} \times \text{照射経過時間 (sec)} \} / \{ \text{素電荷 (C)} (1.6 \times 10^{-19}) \times \text{エッチング面積 (m}^2) \}$$

$$= 180 (\text{pA}) \times 1.0 \times 10^{-12} \times T (\text{sec}) / \{ 1.6 \times 10^{-19} \times 10.0 \times 1.0 \times 10^{-6} \times 14.0 \times 1.0 \times 10^{-6} \}$$

【0166】

本発明におけるエッチングは以下の通り 8 段階で行う。

T: 照射経過時間 (sec)、EDRt: 累積ドーズレート (個/ m^2)

0 段階目: T = 0.00 (sec)、EDRt = 0.00 (個/ m^2)

1 段階目: T = 2.07 (sec)、EDRt = 1.66×10^{19} (個/ m^2)

2 段階目: T = 4.13 (sec)、EDRt = 3.11×10^{19} (個/ m^2)

3 段階目: T = 8.27 (sec)、EDRt = 6.64×10^{19} (個/ m^2)

4 段階目: T = 16.53 (sec)、EDRt = 1.33×10^{20} (個/ m^2)

5 段階目: T = 33.07 (sec)、EDRt = 2.65×10^{20} (個/ m^2)

6 段階目: T = 66.13 (sec)、EDRt = 5.31×10^{20} (個/ m^2)

7 段階目: T = 529.07 (sec)、EDRt = 4.25×10^{21} (個/ m^2)

【0167】

〔照射経過時間 T におけるトナー投影面積あたりの累積ドーズレート PDRt の計算〕

照射経過時間 T におけるトナーの投影面積あたりの累積ドーズレート PDRt は以下のようにして求める。

$$PDRt = (\text{照射経過時間 T (sec) におけるエッチング面積あたりの累積ドーズレート}) \times Ap / Ae$$

(透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面の観察によって測定されるトナー粒子の表層の平均厚みの Dav、及び厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合の測定)

【 0 1 6 8 】

本発明のトナー粒子の断面の観察は以下の方法により行うことができる。

トナー粒子の断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を分散させた後、40 の雰囲気下で2日間置き、エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い、薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて1万～10万倍の倍率で拡大し、トナー粒子の断面を観察する。本発明においては、用いる結着樹脂と有機ケイ素重合体の中の原子の原子量の違いを利用し、原子量が大きいとコントラストが明るくなることを利用して確認を行っている。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四三酸化ルテニウム染色法及び四三酸化オスミウム染色法を用いてもよい。

10

【 0 1 6 9 】

さらに、F E I 社製電子顕微鏡 T e c n a i T F 2 0 X T を用い加速電圧 2 0 0 k V で T E M 明視野像を取得した。次に G a t a n 社製 E E L S 検出器 G I F T r i d i e m を用い、T h r e e W i n d o w 法により S i - K 端 (9 9 e V) の E F マッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認した。

【 0 1 7 0 】

なお、TEMにてトナー粒子の表層の平均厚みの D_{av} 、及び厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合を決定するために用いられる測定対象のトナー粒子は、TEMの顕微鏡写真より得られるトナー粒子の断面積から円相当径 D_{tem} を求め、その値がコールターカウンタを用いる後述の方法により求めたトナーの重量平均粒径の $\pm 10\%$ の幅に含まれるものである。

20

【 0 1 7 1 】

上記の測定対象のトナー粒子1個について、トナー粒子の断面の最大径である長軸 L の中点を通り、該断面を横断する直線を、長軸 L を基準として、該中点における交差角が均等 (交差角は 11.25°) になるように16本ひく (図1参照)。こうして形成される中点からトナー粒子表面までの32本の線分をそれぞれ A_n ($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さを $R A_n$ 、有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の厚みを $F R A_n$ とする。この $F R A_n$ から線分上の32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚み D_{av} を求める。さらに、表層の厚み $F R A_n$ のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合を求める。

30

【 0 1 7 2 】

(TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{temav} 、)

TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{temav} は後述する方法で求めた。

【 0 1 7 3 】

まず、1つのトナー粒子に対して、TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{tem} を下記式に従って求める。

【 0 1 7 4 】

$$D_{tem} = (R A_1 + R A_2 + R A_3 + R A_4 + R A_5 + R A_6 + R A_7 + R A_8 + R A_9 + R A_{10} + R A_{11} + R A_{12} + R A_{13} + R A_{14} + R A_{15} + R A_{16} + R A_{17} + R A_{18} + R A_{19} + R A_{20} + R A_{21} + R A_{22} + R A_{23} + R A_{24} + R A_{25} + R A_{26} + R A_{27} + R A_{28} + R A_{29} + R A_{30} + R A_{31} + R A_{32}) / 16$$

40

この測定及び計算をトナー粒子10個に対して行う。得られた円相当径のトナー粒子1個あたりの平均値を計算したものを、トナー粒子の断面積から求めた円相当径 D_{temav} とする。

【 0 1 7 5 】

(トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} 、)

トナー粒子表層の平均厚み D_{av} は以下の方法で求めた。

50

【0176】

まず、1つのトナー粒子の表層の平均厚み $D_{(n)}$ を以下の方法で求めた。

【0177】

$D_{(n)} = (\text{軸上の32箇所の表層の厚みの合計}) / 32$

この計算をトナー粒子10個に対して行った。得られたトナー粒子の表層の平均厚み $D_{(n)}$ ($n = 1$ 乃至 10) から、トナー粒子1個あたりの平均値を下記式に従って計算し、トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} を求めた。

$D_{av} = \{ D_{(1)} + D_{(2)} + D_{(3)} + D_{(4)} + D_{(5)} + D_{(6)} + D_{(7)} + D_{(8)} + D_{(9)} + D_{(10)} \} / 10$

【0178】

10

〔トナー粒子の表層の厚み FRA_n のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合〕
表層の厚み FRA_n のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合は以下の方法で求めた。

【0179】

まず、1つのトナー粒子に対して、以下の式に基づいて厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合を求めた。

(厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合) = ((表面の厚み FRA_n が 5.0 nm 以下の数) / 32) $\times 100$

この計算をトナー粒子10個に対して行った。トナー粒子10個について得られた計算結果の平均値を求め、それをトナー粒子の表層の厚み FRA_n のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合とした。

20

【0180】

(トナー粒子表面に存在するケイ素元素の濃度 (atomic %))

本発明におけるトナー粒子表面に存在するケイ素元素の含有量 (atomic %) は、ESCA (X線光電子分光分析) により表面組成分析を行い算出した。

【0181】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置: ULVAC - PHI 社製 Quantum 2000

X線光電子分光装置測定条件: X線源 Al K

X線: $100 \mu\text{m}$ 25 W 15 kV

30

ラスター: $300 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$

Pass Energy: 58.70 eV Step Size: 0.125 eV

中和電子銃: 20 μA 、1 V Arイオン銃: 7 mA、10 V

Sweep数: Si 15回、C 10回、O 5回

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度 (原子%) を算出した。

【0182】

(トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) の測定方法)

トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、下記条件により測定される。

40

【0183】

[測定条件]

・カラム (昭和電工株式会社製): Shodex GPC KF-801、KF-802、KF-803、KF-804、KF-805、KF-806、KF-807 (直径 8.0 mm 、長さ 30 cm) の7連

・溶離液: テトラヒドロフラン (THF)

・温度: 40

・流速: 0.6 ml/min

50

- ・検出器：R I
- ・試料濃度及び量：0.1質量%の試料を10 μ l

【0184】

〔試料調製〕

測定対象（トナー、各種樹脂）0.04gをテトラヒドロフラン20mlに分散、溶解後、24時間静置し、0.2 μ mフィルター〔マイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）〕で濾過し、その濾液を試料として用いる。

【0185】

検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製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を用いる、このとき、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。

【0186】

GPCの分子量分布の作成において、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め、低分子量側は分子量約400まで測定する。

【0187】

（トナー及び各種樹脂のガラス転移温度（T_g）の測定方法）

トナー及び各種樹脂のガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量計（DSC）M-DSC（商品名：Q1000、TA-インスツルメンツ社製）を用いて、下記手順にて測定する。測定する試料（トナー、各種樹脂）6mgを精秤する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20乃至200の間で、昇温速度1/分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅 ± 0.5 、周波数1/minで測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移温度（T_g： ）を計算する。T_gは、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値をT_g（ ）として求めたものである。

【0188】

DSCによって測定される昇温時の吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークのピーク面積で表されるトナー1g当たりの熱量積分値（J/g）を測定した。トナーのDSC測定によって得られたリバーシングフロー曲線の一例を図2に示した。

【0189】

熱量積分値（J/g）は、上記の測定から得られたリバーシングフロー曲線を用いて求める。計算には解析ソフト Universal Analysis 2000 for Windows 2000/XP Version 4.3A（TAインスツルメンツ社製）を用い、Integral Peak Linearの機能を用いて、35と135での測定点を結ぶ直線と吸熱曲線とで囲まれた領域から熱量積分値（J/g）を求める。

【0190】

（トナーの重量平均粒径（D₄）及び個数平均粒径（D₁）の測定方法）

トナーの重量平均粒径（D₄）及び個数平均粒径（D₁）は、100 μ mのア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、算出する。

【0191】

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。

10

20

30

40

50

【0192】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【0193】

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μ m」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0194】

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、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μ m以上60 μ m以下に設定する。

【0195】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、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平底ビーカーに前記電解水溶液約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、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System 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、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。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前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。尚、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)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0196】

(トナーの平均円形度及びモード円形度の測定方法)

トナーの平均円形度の測定には、フロー式粒子像分析装置である「FPIA-3000型」(シスメックス社製)を用い、校正作業時の測定・解析条件で測定する。

【0197】

イオン交換水20mlに、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を適量加えた後、測定試料0.02gを加え、発振周波数50kHz、電氣的出力150ワットの卓上型の超音波洗浄器分散機(例えば「VS-150」(ヴェルヴォクリーア社製など))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

10

20

30

40

50

液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。

【0198】

測定には、標準対物レンズ(10倍)を搭載した前記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)を使用する。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナーを計測して、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.98 μ m以上、19.92 μ m以下に限定し、トナーの平均円形度を求める。

【0199】

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5100A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。

【0200】

また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.98乃至1.00であると、トナーの多くが真球に近い形状を有することを意味している。鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着力の低下により一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなり好ましい。

【0201】

ここで、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.40以上0.41未満、0.41以上0.42未満、・・・0.99以上1.00未満及び1.00の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の円形度をいう。

【実施例】

【0202】

以下に、実施例を持って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明がない限り、質量部を示す。

【0203】

本発明で用いる荷電制御樹脂の製造例について述べる。

【0204】

< 荷電制御樹脂1の製造例 >

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、溶媒としてメタノール255質量部、2-ブタノン145質量部及び2-プロパノール100質量部、単量体としてスチレン88質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル6.2質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸6.6質量部を添加して攪拌しながら常圧の還流下で加熱した。重合開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続した。更に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.2質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に常圧の還流下で5時間攪拌して重合を終了した。

【0205】

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルにて100 μ m以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を250メッシュの篩により分級し、60 μ m以下の粒子を分別して得た。次に該粒子を10%の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの20倍量のメタノール中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の2分の1のメタノールで洗浄し、ろ過した粒子を35にて48時間真空乾燥した。

【0206】

さらに前述の真空乾燥後の粒子を10%の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え

10

20

30

40

50

再溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの20倍量のn-ヘキサン中に徐々に投げ、再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の2分の1のn-ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を35℃にて48時間真空乾燥した。こうして得られた荷電制御樹脂はTgが約82℃であり、メインピーク分子量(Mp)が19,300、数平均分子量(Mn)が12,700、重量平均分子量(Mw)が21,100であり、酸価は20.4mg KOH/gであった。得られた樹脂を荷電制御樹脂1とする。

【0207】

< ポリエステル系樹脂(1)の製造例 >

・テレフタル酸 : 11.1mol
・ビスフェノールA-プロピレンオキシド2モル付加物(PO-BPA) : 10.8mol

上記単量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置をオートクレーブに装着し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って220℃でTgが70℃になるまで反応を行い、ポリエステル系樹脂(1)を得た。重量平均分子量(Mw)は8,200、数平均分子量(Mn)は3,220であった。

【0208】

< ポリエステル系樹脂(2)の製造例 >

(イソシアネート基含有プレポリマーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物 720質量部
フタル酸 280質量部
ジブチルチタンオキシド 2.5質量部

220℃にて攪拌して7時間反応し、更に減圧下で5時間反応させた後、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート190質量部と2時間反応し、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を得た。イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を26質量部とイソホロンジアミン1質量部を50℃で2時間反応させ、ウレア基を含有するポリエステルを主成分とするポリエステル系樹脂(2)を得た。得られたポリエステル系樹脂(2)の重量平均分子量(Mw)は25000、数平均分子量(Mn)は3200、ピーク分子量は6200であった。

【0209】

< トナー粒子1の製造例 >

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた四つ口容器中にイオン交換水700質量部と0.1モル/リットルのNa₃PO₄水溶液1000質量部と1.0モル/リットルのHCl水溶液24.0質量部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液85質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

スチレン 70.0質量部
n-ブチルアクリレート 30.0質量部
ジビニルベンゼン 0.10質量部
ビニルトリエトキシシラン 15.0質量部
銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー15:3(P.B.15:3)) 6.5質量部
ポリエステル系樹脂(1) 5.0質量部
荷電制御剤1(3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物) 0.5質量部
荷電制御樹脂1 0.5質量部
離型剤(ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1℃) 10.0質量部

【0210】

上記材料をアトライターで3時間分散させて得られた重合性単量体組成物1を60℃で

20分保持した。その後、重合性単量体組成物1に重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート14.0質量部(トルエン溶液50%)を添加した重合性単量体組成物1を水系媒体中に投入し、高速攪拌装置の回転数を12,000rpmに維持しつつ10分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を70に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら5時間反応させた。このとき水系媒体のpHは5.1であった。次に、1.0N-NaOHを8.0質量部加えてpH7.0にし、容器内を温度85に昇温して5時間維持した。その後、イオン交換水を300質量部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100の蒸留を5時間行って、重合体スラリー1を得た。蒸留留分は310質量部であった。30に冷却後の重合体スラリー1を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.6μmのトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子1とした。トナー粒子1の処方及び条件を表1に示し、物性を表3及び5に示した。

10

【0211】

<トナー粒子2の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアリルトリエトキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子2を得た。トナー粒子2の処方及び条件を表1に示し、物性を表3及び5に示した。

【0212】

<トナー粒子3の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 23.2質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子3を得た。トナー粒子3の処方及び条件を表1に示し、物性を表3及び5に示した。

20

【0213】

<トナー粒子4の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 22.4質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子4を得た。トナー粒子4の処方及び条件を表1に示し、物性を表3及び5に示した。

30

【0214】

<比較トナー粒子1の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにテトラエトキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子1を得た。比較トナー粒子1の処方及び条件を表2に示し、物性を表4及び6に示した。

【0215】

<比較トナー粒子2の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 6.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子2を得た。比較トナー粒子2の処方及び条件を表2に示し、物性を表4及び6に示した。

40

【0216】

<比較トナー粒子3の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 3.0質量部に変更した。次に、1.0N-NaOH 7.0質量部加えてpH 7.0にし、容器内を温度85に昇温して5時間維持したところの温度85を温度70に変更し、5時間のところを10時間に変更し、蒸留を行わなかった以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子3を得た。比較トナー粒子3の処方及び条件を表2に示し、物性を表4及び6に示した。

50

【 0 2 1 7 】

< 比較トナー粒子 4 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0 質量部を 0.0 質量部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 4 を得た。比較トナー粒子 4 の処方及び条件を表 2 に示し、物性を表 4 及び 6 に示した。

【 0 2 1 8 】

< トナー 1 の製造例 >

トナー粒子 1 100 質量部に対し、BET 法による比表面積が $210 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ヘキサメチルジシラザン 4 質量%、100 cps のシリコンオイル 3 質量%で表面を疎水化処理された疎水性シリカ 0.5 質量部と BET 法による比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化アルミニウム 0.2 質量部を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合して得られたトナーをトナー 1 とする。得られたトナー 1 の物性を表 3 に示した。

10

【 0 2 1 9 】

< トナー 2 乃至 4 の製造例 >

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 をトナー粒子 2 乃至 4 にそれぞれ変更した以外はトナー 1 の製造例と同様にしてトナー 2 乃至 4 を得た。得られたトナー 2 ~ 4 の物性を表 3 に示した。

【 0 2 2 0 】

< 比較トナー 1 乃至 4 の製造例 >

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 を比較トナー粒子 1 乃至 4 にそれぞれ変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー 1 乃至 4 を得た。得られた比較トナー 1 乃至 4 の物性を表 4 に示した。

20

【 0 2 2 1 】

〔トナー 1 乃至 4、及び、比較トナー 1 乃至 4 の洗浄後の物性評価〕

トナー 1 を 1.0 質量部、イオン交換水 100 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.01 質量部の混合液を 5 分間超音波分散して、遠心分離を行った。ろ過物の上部 20% を採取した。得られたろ過物を乾燥して洗浄後のトナー 1 の物性を測定したところ、トナー粒子 1 の物性の結果（表 3 及び 5）と同じであった。

【 0 2 2 2 】

また、トナー 2 乃至 4 及び比較トナー 1 乃至 4 についても同様の操作をし、洗浄後のトナーを得て物性を測定したところ、それぞれトナー粒子 2 乃至 4 及び比較トナー粒子 1 乃至 4 と同様の結果であった。

30

【 0 2 2 3 】

（実施例 1）

トナー 1 を用いて以下の評価を行った。評価結果を表 7 に示した。

【 0 2 2 4 】

< 保存安定性の評価 >

（保存性の評価）

10 g のトナー 1 を 100 ml ガラス瓶にいれ、温度 55、湿度 20% で 15 日間放置した後に目視で判定した。

40

A：変化なし

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる

C：ほぐれにくい凝集体が発生

D：流動性なし

E：明白なケーキングが発生

【 0 2 2 5 】

（長期保存性の評価）

10 g のトナー 1 を 100 ml ガラス瓶にいれ、温度 45、湿度 95% で 3 カ月間放置した後に目視で判定した。

A：変化なし

50

- B：凝集体があるが、すぐにほぐれる
 C：ほぐれにくい凝集体が発生
 D：流動性なし
 E：明白なケーキングが発生

【0226】

<環境安定性及び現像耐久性の評価>

図3に記載した構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLB P 7700Cのトナーカートリッジにトナー1を150g装填した。そして、そのトナーカートリッジを低温低湿L/L(10 / 15%RH)、常温常湿N/N(25 / 50%RH)、高温高湿H/H(32.5 / 85%RH)の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後のトナーカートリッジを上記LB P 7700Cに取り付け、初期のベタ画像(トナー載り量0.40mg/cm²)を印刷する。その後、1.0%の印字比率の画像を14,000枚まで印刷する。14,000枚印刷を行った後に再度ベタ画像を出力し、初期と14,000枚印刷後のベタ画像の濃度とカブリ、14,000枚印刷後の部材汚染の評価を行った。

10

【0227】

また、上記トナーカートリッジにトナー1を150g装填した。そして、そのトナーカートリッジを過酷環境(40 / 95%)で168時間放置した。その後、さらにそのトナーカートリッジを超高温高湿SHH(32.5 / 90%RH)に24時間放置した。超高温高湿環境下で24時間放置後のトナーカートリッジを上記LB P 7700Cに取り付け、初期のベタ画像を印刷する。その後、1.0%の印字比率の画像を14,000枚まで印刷する。14,000枚印刷を行った後に再度ベタ画像を出力し、初期と14,000枚印刷後のベタ画像の濃度とカブリ、14,000枚印刷後の部材汚染の評価を行った。なお、転写紙は70g/m²のA4サイズを用い、A4ヨコ方向に印字した。

20

【0228】

(画像濃度の評価)

SPI補助フィルターを装着した、マクベス濃度計(RD-914;マクベス社製)を用いて、初期のベタ画像及び14,000枚印刷後のベタ画像の定着画像部の画像濃度を測定した。なお、画像濃度の評価基準は下記のとおりである。

- A：1.45以上
 B：1.40以上、1.45未満
 C：1.30以上、1.40未満
 D：1.25以上、1.30未満
 E：1.20以上、1.25未満
 F：1.20以下

30

【0229】

(カブリの評価)

初期の0%の印字比率の画像及び14,000枚印刷後の0%の印字比率の画像において、「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定した印刷画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出した。また、そのカブリ濃度下記の基準で画像カブリを評価した。

40

- A：1.0%未満
 B：1.0%以上、1.5%未満
 C：1.5%以上、2.0%未満
 D：2.0%以上、2.5%未満
 E：2.5%以上、3.0%未満
 F：3.0%以上

【0230】

(部材汚染の評価)

部材汚染は14,000枚印刷後に、印刷の前半部分がハーフトーン画像(トナー載り

50

量 0.25 mg/cm^2) で印刷の後半部分がベタ画像 (トナー載り量 0.40 mg/cm^2) である画像を印刷し、下記基準に従い評価した。

A : 現像ローラ上にも、ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも排紙方向の縦スジは見られない。

B : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 1 乃至 2 本あるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジは見られない。

C : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 3 乃至 5 本あるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジがほんの少し見られる。しかし、画像処理で消せるレベル。

D : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 6 乃至 20 本あり、ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも細かいスジが数本見られる。画像処理でも消せない。

E : 現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に 21 本以上のスジが見られ、画像処理でも消せない。

【 0 2 3 1 】

(トナーの摩擦帯電量の測定)

トナーの摩擦帯電量は、以下に示す方法によって求めた。まず、トナーと負帯電極性トナー用標準キャリア (商品名 : N - 0 1、日本画像学会製) を以下の環境下でそれぞれ所定時間放置する。

(1) 低温低湿 ($10 / 15 \% \text{RH}$)、常温常湿 ($25 / 50 \% \text{RH}$)、及び、高温高湿 ($32.5 / 85 \% \text{RH}$) で 24 時間放置する。

(2) 過酷環境 ($40 / 95 \%$) で 168 時間放置する。その後、さらに超高温高湿 ($32.5 / 90 \% \text{RH}$) で 24 時間放置する。

【 0 2 3 2 】

上記放置後に、トナーと標準キャリアをトナーの質量が 5 質量 % となるように各環境下でターブラミキサを用いて 120 秒間混合し、二成分系現像剤を得る。次に、この二成分系現像剤を混合後 1 分以内に常温常湿 ($25 / 50 \% \text{RH}$) の環境下で、底部に目開き $20 \mu\text{m}$ の導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の質量差と、容器に接続されたコンデンサに蓄積された電位とを測定する。この際、吸引圧を 4.0 kPa とする。前記吸引前後の質量差、蓄電された電位及びコンデンサの容量から、下記式を用いてトナーの摩擦帯電量を算出する。

【 0 2 3 3 】

なお、測定に使用する負帯電極性トナー用標準キャリア (商品名 : N - 0 1、日本画像学会製) は 250 メッシュ を通過したものを使用する。

$$Q = (A \times B) / (W 1 - W 2)$$

$Q (\text{C/kg})$: 荷電制御樹脂及びトナーの摩擦帯電量

$A (\mu\text{F})$: コンデンサの容量

$B (\text{V})$: コンデンサに蓄積された電位差

$W 1 - W 2 (\text{g})$: 吸引前後の質量差

【 0 2 3 4 】

< 低温定着性の評価 (低温オフセット終了温度) >

キヤノン製レーザービームプリンタ LBP7700C の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した。この改造後の LBP7700C を用いて、プロセススピード 230 mm/sec で、トナー載り量が 0.4 mg/cm^2 の未定着トナー画像を受像紙にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

【 0 2 3 5 】

定着性は、キムワイブ [S - 200 (株式会社クレシア)] 用い、 75 g/cm^2 の荷重をかけて定着画像を 10 回こすり、こすり前後の濃度低下率が 5 % 未満になる温度を低温オフセット終了温度とした。評価は、常温常湿 ($25 / 50 \% \text{RH}$) で実施した。

【 0 2 3 6 】

(実施例 2 乃至 4)

実施例 1 のトナー 1 をトナー 2 乃至 4 に変更した以外は実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 7 に示した。

尚、実施例 2 および 4 は、参考例として記載するものである。

【 0 2 3 7 】

(比較例 1 乃至 4)

実施例 1 のトナー 1 を比較用トナー 1 乃至 4 に変更した以外は実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 8 に示した。

【 0 2 3 8 】

(実施例 5)

実施例 1 のトナー 1 をトナー粒子 1 に変更した以外は実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 7 に示した。

【 0 2 3 9 】

【 表 1 】

トナー粒子			トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4
モノマー	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0
	n-ブチルアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0
	ジビニルベンゼン	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10
	シタン	シタン1	ビニルトリエキシシタン	アリルトリエキシシタン	ビニルトリエキシシタン	ビニルトリエキシシタン
		シタン1 添加量 (質量部)	15.0	15.0	23.2	22.4
		シタン2	—	—	—	—
シタン2 添加量 (質量部)		—	—	—	—	
ポリエステル系樹脂		種	(1)	(1)	(1)	(1)
		質量部	5.0	5.0	5.0	5.0
離型剤		種類	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル
		質量部	10.0	10.0	10.0	10.0
		融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1
		吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剤		着色剤種	P.B.15:3	P.B.15:3	P.B.15:3	P.B.15:3
		質量部	6.5	6.5	6.5	6.5
負荷電性 制御剤	荷電制御樹脂1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5
	荷電制御剤1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5
油性開 始剤	種類		t-ブチルパーオキシジパレート	t-ブチルパーオキシジパレート	t-ブチルパーオキシジパレート	t-ブチルパーオキシジパレート
	添加量	質量部	14.0	14.0	14.0	14.0
重合条件	反応1	温度	70	70	70	70
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1
	反応2	温度	85	85	85	85
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0
	反応3	温度	100	100	100	100
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0

【 0 2 4 0 】

【表 2】

トナー粒子			比較トナー粒子1	比較トナー粒子2	比較トナー粒子3	比較トナー粒子4
モノマー	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0
	n-ブチルアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0
	ジニルベンゼン	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10
	シラン	シラン1	テトラエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	
		シラン1 添加量 (質量部)	15.0	6.0	3.0	0.0
		シラン2	—	—	—	—
		シラン2 添加量 (質量部)	—	—	—	—
	ポリエステル系樹脂		種	(1)	(1)	(1)
			質量部	5.0	5.0	5.0
離型剤		種類	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル
		質量部	10.0	10.0	10.0	10.0
		融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1
		吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剤		着色剤種	P.B.15:3	P.B.15:3	P.B.15:3	P.B.15:3
		質量部	6.5	6.5	6.5	6.5
負荷電性 制御剤	荷電制御樹脂1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5
	荷電制御剤1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5
油性開 始剤	種類		t-ブチルパーオキシビナール	t-ブチルパーオキシビナール	t-ブチルパーオキシビナール	t-ブチルパーオキシビナール
	添加量	質量部	14.0	14.0	14.0	14.0
重合条件	反応1	温度	70	70	70	70
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1
	反応2	温度	85	85	70	85
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0
	反応3	温度	100	100	70	100
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0

【 0 2 4 1 】

10

20

30

【表 3】

		トナー1	トナー2	トナー3	トナー4
物性	THF不溶分(%)	37.4	38.9	11.0	32.4
	平均円形度	0.983	0.983	0.974	0.974
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00
	重量平均分子量	36200	36400	33400	34700
	重量平均分子量/数平均分子量	11.4	13.7	11.5	11.5
	トナー粒子の断面積から求めた 円相当径Dtemav. (μm)	5.6	5.4	5.5	5.5
	重量平均粒径(μm)	5.6	5.4	5.6	5.6
	個数平均粒径(μm)	5.2	5.1	5.2	5.2
	吸熱メインピーク温度(°C)	70.4	70.3	70.1	70.5
	熱量積分値(J/g)	19.3	19.7	19.1	19.0
	ガラス転移点(°C)	47.6	49.6	50.2	50.2
	80°C粘度(Pa・S)	19000	19000	18800	19600

【 0 2 4 2 】

【表 4】

		比較トナー1	比較トナー2	比較トナー3	比較トナー4
物性	THF不溶分(%)	11.6	17.9	14.9	12.1
	平均円形度	0.982	0.981	0.983	0.984
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00
	重量平均分子量	34100	34300	37600	34300
	重量平均分子量/数平均分子量	10.9	11.4	12.2	12.3
	トナー粒子の断面積から求めた 円相当径Dtem(μm)	5.5	5.6	5.6	5.6
	重量平均粒径(μm)	5.6	5.6	5.6	5.6
	個数平均粒径(μm)	5.3	5.8	5.8	5.8
	吸熱メインピーク温度(°C)	70.8	70.4	70.3	70.3
	熱量積分値(J/g)	19.8	19.2	19.8	19.1
	ガラス転移点(°C)	49.9	50.8	50.4	50.7
	80°C粘度(Pa・S)	19200	19700	19000	19800

【 0 2 4 3 】

10

20

30

【表 5】

トナー粒子No.		トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4
式(1)中のR1		ビニル基	アリル基	ビニル基	ビニル基
式(1)中のR1の炭素数		2	3	2	2
式(1)中のR2、R3、R4		エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基
有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} (nm)		15.50	10.80	10.20	8.50
ASi/AC		69.10	54.20	41.80	40.40
FBIによるエッチング後の ASi/AC	(黒鉛ペースレート 1.66×10^{19} 個/ m^2)	64.26	50.41	38.90	37.59
	(黒鉛ペースレート 3.11×10^{19} 個/ m^2)	53.98	43.35	32.79	31.69
	(黒鉛ペースレート 6.64×10^{19} 個/ m^2)	37.57	30.34	22.82	21.99
	(黒鉛ペースレート 1.33×10^{20} 個/ m^2)	22.67	18.71	13.81	13.20
	(黒鉛ペースレート 5.31×10^{20} 個/ m^2)	5.80	4.68	3.52	3.30
	(黒鉛ペースレート 1.06×10^{21} 個/ m^2)	3.77	2.95	2.39	2.28
	(黒鉛ペースレート 4.25×10^{21} 個/ m^2)	2.26	1.77	1.68	1.59
ASi		6.45×10^{-5}	2.34×10^{-5}	2.45×10^{-5}	2.12×10^{-5}
FBIによるエッチング後の ASi	(黒鉛ペースレート 1.66×10^{19} 個/ m^2)	4.52×10^{-5}	2.13×10^{-5}	2.28×10^{-5}	1.97×10^{-5}
	(黒鉛ペースレート 3.11×10^{19} 個/ m^2)	2.71×10^{-5}	1.75×10^{-5}	2.07×10^{-5}	1.79×10^{-5}
	(黒鉛ペースレート 6.64×10^{19} 個/ m^2)	1.90×10^{-5}	1.22×10^{-5}	1.44×10^{-5}	1.24×10^{-5}
	(黒鉛ペースレート 1.33×10^{20} 個/ m^2)	1.12×10^{-5}	7.46×10^{-6}	8.70×10^{-6}	7.44×10^{-6}
	(黒鉛ペースレート 5.31×10^{20} 個/ m^2)	2.86×10^{-6}	1.86×10^{-6}	2.22×10^{-6}	1.86×10^{-6}
	(黒鉛ペースレート 1.06×10^{21} 個/ m^2)	1.86×10^{-6}	1.17×10^{-6}	1.41×10^{-6}	1.19×10^{-6}
	(黒鉛ペースレート 4.25×10^{21} 個/ m^2)	1.12×10^{-6}	7.05×10^{-7}	1.01×10^{-6}	8.34×10^{-7}
トナー粒子の表面のESCAを用いた測定における ケイ素濃度(atomic%)		15.2	13.2	14.6	13.2
表層の厚みFRAnのうち、5.0nm以下の表層の割合 (%)		12.5	20.4	18.8	25.0
製造方法		第一製法	第一製法	第一製法	第一製法

【 0 2 4 4 】

10

20

【表 6】

トナー粒子No.		比較 トナー粒子1	比較 トナー粒子2	比較 トナー粒子3	比較 トナー粒子4
式(1)中のR1		なし	ビニル基	ビニル基	
式(1)中のR1の炭素数		0	2	2	
式(1)中のR2、R3、R4		エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	
有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} (nm)		4.8	4.7	1.4	0.0
ASi/AC		34.4	18.8	2.6	0.0
FBIによるエッチング後の ASi/AC	〈累積ドーズレート 1.66×10^{19} 個/ m^2 〉	20.30	15.71	2.42	0.00
	〈累積ドーズレート 3.11×10^{19} 個/ m^2 〉	9.50	11.83	2.08	0.00
	〈累積ドーズレート 6.64×10^{19} 個/ m^2 〉	1.90	6.40	1.43	0.0
	〈累積ドーズレート 1.33×10^{20} 個/ m^2 〉	0.19	4.50	0.83	0.00
	〈累積ドーズレート 5.31×10^{20} 個/ m^2 〉	0.11	3.10	0.21	0.00
	〈累積ドーズレート 1.06×10^{21} 個/ m^2 〉	0.09	1.80	0.13	0.00
	〈累積ドーズレート 4.25×10^{21} 個/ m^2 〉	0.01	0.90	0.06	0.00
ASi		1.07×10^{-4}	4.65×10^{-5}	4.62×10^{-6}	0.00
FBIによるエッチング後の ASi	〈累積ドーズレート 1.66×10^{19} 個/ m^2 〉	5.52×10^{-5}	4.23×10^{-5}	4.20×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 3.11×10^{19} 個/ m^2 〉	2.59×10^{-5}	3.27×10^{-5}	3.45×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 6.64×10^{19} 個/ m^2 〉	5.18×10^{-6}	3.02×10^{-5}	2.34×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 1.33×10^{20} 個/ m^2 〉	5.44×10^{-7}	1.84×10^{-5}	1.34×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 5.31×10^{20} 個/ m^2 〉	6.07×10^{-8}	6.07×10^{-6}	6.07×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 1.06×10^{21} 個/ m^2 〉	4.49×10^{-8}	4.49×10^{-6}	4.49×10^{-6}	0.00
	〈累積ドーズレート 4.25×10^{21} 個/ m^2 〉	3.15×10^{-8}	3.15×10^{-6}	3.15×10^{-6}	0.00
トナー粒子の表面のESCAを用いた測定における ケイ素濃度(atomic%)		25.4	9.8	0.4	0.0
表面の厚みFRAのうち、5.0nm以下の表層の割合 (%)		50.0	50.0	81.3	100.0
製造方法		第一製法	第一製法	第一製法	第一製法

【 0 2 4 5 】

10

20

【表 7】

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
				トナー1	トナー2	トナー3	トナー4	トナー粒子 1
保存安定性			保存性 (50℃/15日)	A	B	A	A	A
			長期保存性 (45℃/95% 3ヵ月)	A	B	B	C	A
環境安定性 及び 現像耐久性	NN	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-40.2	-40.4	-41.4	-42.4	-41.4
			カブリ	0.3(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.2(A)
			濃度	1.50(A)	1.48(A)	1.51(A)	1.53(A)	1.49(A)
		14,000枚 耐久後	カブリ	0.4(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.2(A)
			濃度	1.5(A)	1.47(A)	1.51(A)	1.53(A)	1.49(A)
			部材汚染	A	A	A	A	A
	LL	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-43.4	-44.2	-43.5	-46.8	-44.2
			カブリ	0.4(A)	0.6(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.3(A)
			濃度	1.51(A)	1.48(A)	1.42(B)	1.40(B)	1.49(A)
		14,000枚 耐久後	カブリ	0.4(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.3(A)
			濃度	1.51(A)	1.47(A)	1.42(B)	1.40(B)	1.48(A)
			部材汚染	A	A	A	B	A
	HH	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-38.6	-36.4	-35.6	-32.8	-39.2
			カブリ	0.5(A)	0.7(A)	0.9(A)	1.2(B)	0.5(A)
			濃度	1.51(A)	1.48(A)	1.46(A)	1.36(C)	1.49(A)
		14,000枚 耐久後	カブリ	0.5(A)	0.8(A)	0.9(A)	1.2(B)	0.5(A)
			濃度	1.51(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.36(C)	1.49(A)
			部材汚染	A	A	A	A	A
	過酷環境 168時間 放置後 SHH	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-36.7	-31.0	-34.0	-31.4	-37.5
			カブリ	0.9(A)	1.1(B)	1.4(B)	1.8(C)	0.7(A)
			濃度	1.49(A)	1.47(A)	1.39(C)	1.36(C)	1.48(A)
		14,000枚 耐久後	カブリ	0.9(A)	1.2(B)	1.4(B)	1.8(C)	0.8(A)
			濃度	1.49(A)	1.46(A)	1.39(C)	1.36(C)	1.48(A)
			部材汚染	A	B	B	C	A
低温定着性	低温オフセット終了温度(℃)			115	115	115	115	115

【 0 2 4 6 】

10

20

30

【表 8】

				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
				比較 トナー1	比較 トナー2	比較 トナー3	比較 トナー4
保存安定性			保存性 (50℃/15日)	D	B	C	F
			長期保存性 (45℃/95% 3力月)	E	D	E	F
環境安定性 及び 現像耐久性	NN	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-45.2	-41.2	-40.8	-32.1
			カブリ	1.2(B)	0.8(A)	0.9(A)	4.3(F)
			濃度	1.38(C)	1.52(A)	1.40(B)	0.67(F)
		14,000枚 耐久後	カブリ	1.4(B)	1.3(B)	1.4(B)	3.8(F)
			濃度	1.34(C)	1.49(A)	1.36(C)	0.62(F)
			部材汚染	A	A	A	F
	LL	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-52.1	-44.3	-42.6	-36.4
			カブリ	1.6(C)	0.9(A)	1.4(B)	6.5(F)
			濃度	1.38(C)	1.39(C)	1.41(B)	0.54(F)
		14,000枚 耐久後	カブリ	1.9(C)	1.0(B)	1.6(C)	7.0(F)
			濃度	1.35(C)	1.38(C)	1.39(C)	0.49(F)
			部材汚染	B	B	B	F
	HH	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-29.4	-31.2	-34.4	-26.4
			カブリ	2.1(D)	1.4(B)	1.8(C)	8.6(F)
			濃度	1.29(D)	1.35(C)	1.24(E)	0.55(F)
		14,000枚 耐久後	カブリ	2.4(D)	1.5(C)	2.0(D)	9.1(F)
			濃度	1.26(D)	1.34(C)	1.22(E)	0.5(F)
			部材汚染	B	A	B	F
	過酷環境 168時間 放置後 SHH	初期	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-18.4	-19.8	-16.8	-13.1
			カブリ	2.8(E)	2.1(D)	2.1(D)	11.2(F)
			濃度	1.28(D)	1.32(C)	1.24(E)	0.48(F)
		14,000枚 耐久後	カブリ	3.1(F)	2.2(D)	2.3(D)	12.5(F)
			濃度	1.25(D)	1.31(C)	1.22(E)	0.40(F)
			部材汚染	D	D	D	F
低温定着性	低温オフセット終了温度(℃)			115	115	115	115

【符号の説明】

【 0 2 4 7 】

- 1 感光体
- 2 現像ローラ
- 3 トナー供給ローラ
- 4 トナー
- 5 規制ブレード
- 6 現像装置
- 7 レーザー光
- 8 帯電装置
- 9 クリーニング装置
- 10 クリーニング用帯電装置
- 11 攪拌羽根
- 12 駆動ローラ
- 13 転写ローラ
- 14 バイアス電源
- 15 テンションローラー
- 16 転写搬送ベルト
- 17 従動ローラ
- 18 紙
- 19 給紙ローラ
- 20 吸着ローラ
- 21 定着装置

10

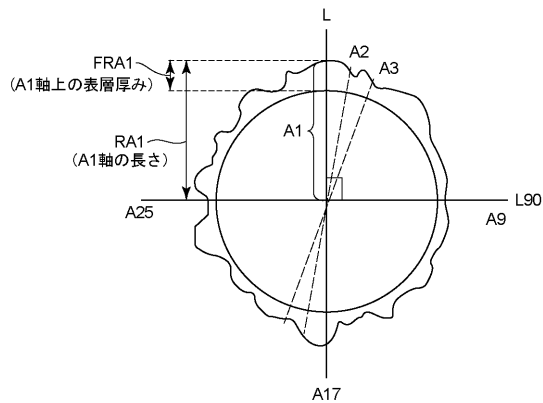
20

30

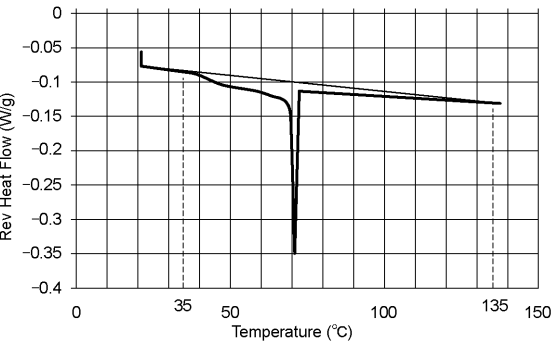
40

50

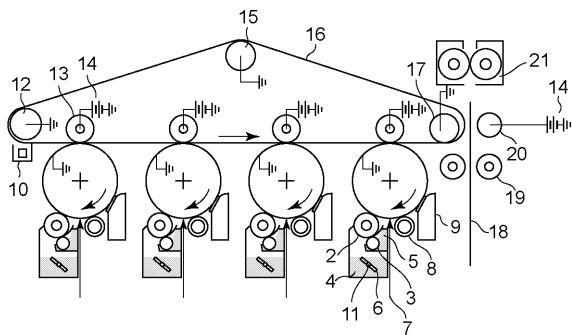
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 桂 大侍
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 磯野 直也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 野中 克之
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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2001-075304(JP,A)
特開2001-330996(JP,A)
特開2000-297106(JP,A)
特開平08-095284(JP,A)
特開平09-179341(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08 - 9/097