

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/065730 A1**

- (51) 国際特許分類:  
**G03G 9/097** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035674
- (22) 国際出願日: 2018年9月26日(26.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-188965 2017年9月28日(28.09.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 千葉 尊(**CHIBA, Takeru**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(**KISHIMOTO, Tatsuhito** et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** ELECTROSTATIC-IMAGE DEVELOPMENT TONER

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナー

(57) **Abstract:** Provided is an electrostatic-image development toner that is excellent in terms of print durability and has low supply cohesiveness. The electrostatic-image development toner comprises: colored resin particles that contain a binding resin, a colorant, and a charge controlling agent; and external additives. The electrostatic-image development toner is characterized in that: the external additives include at least an external additive A and an external additive B; the external additive A comprises metal oxide particles that have an electrostatic property having the same polarity as the colored resin particles, that have a ratio of the amount of electric charge per unit surface area with respect to the colored resin particles of 0.85 or higher, and that have a number average particle diameter of 5-100 nm; the external additive B comprises resin particles that have an electrostatic property having a polarity opposite that of the colored resin particles and that have a number average particle diameter of 50-1000 nm; and the electrostatic-image development toner contains 0.5-0.6 parts by mass of the external additive A and contains 0.1-2.0 parts by mass of the external additive B relative to 100 parts by mass of the colored resin particles.

(57) 要約: 印字耐久性に優れ、補給凝集性の低い静電荷像現像用トナーを提供する。結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む着色樹脂粒子、並びに、外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記外添剤として、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有し、前記外添剤Aは、帯電性が前記着色樹脂粒子と同極性であり、当該着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が5nm~100nmの金属酸化物粒子であって、前記外添剤Bは、帯電性が前記着色樹脂粒子と逆極性であり、個数平均粒径が50nm~1000nmの樹脂粒子であって、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、前記外添剤Aの含有量が0.5~6.0質量部、前記外添剤Bの含有量が0.1~2.0質量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称： 静電荷像現像用トナー

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関し、更に詳細には、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

### 背景技術

[0002] 電子写真装置、静電記録装置、及び静電印刷装置等の画像形成装置においては、感光体上に形成される静電潜像を、トナーで現像することで所望の画像を形成する方法が広く実施され、複写機、プリンター、ファクシミリ、及びこれら複合機等に適用されている。

[0003] 例えば、電子写真法を用いた電子写真装置では、一般には光導電性物質からなる感光体の表面を種々の手段で一様に帯電させた後、当該感光体上に静電潜像を形成し、次いで当該静電潜像を、トナーを用いて現像し、用紙等の記録材にトナー画像を転写した後、加熱等により該トナー画像を定着し複写物を得ている。

[0004] 画像形成装置で用いられるトナーとしては、トナーの帯電安定性及び流動性等の機能を向上させて、所望の印字性能を得ることを目的として、一般に着色樹脂粒子（トナー母粒子）よりも粒径の小さい無機微粒子や有機微粒子等の外添剤を、トナー母粒子の表面に付着（外添）したトナーが用いられている。

[0005] 特許文献1には、結着樹脂及び着色剤を含有してなるトナー母粒子と外添剤とからなる電子写真用トナーであって、前記外添剤が、チタン酸ストロンチウムと樹脂粒子とを含有してなる電子写真用トナーが開示されている。特許文献1の実施例には、負帯電性のトナー母粒子、並びに、正帯電性のチタン酸ストロンチウム及び正帯電性の樹脂粒子を含有する外添剤からなるトナーが記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-003481号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、本発明者は、特許文献1の実施例に記載された着色樹脂粒子、並びに、当該着色樹脂粒子と逆極性のチタン酸ストロンチウム及び当該着色樹脂粒子と逆極性の樹脂粒子を含有する外添剤からなるトナーでは、連続印刷中にカートリッジ中のトナーが劣化して、未使用トナーを補給するとトナーの凝集が生じ、カートリッジからトナーの噴出しが生じる場合があること、また、印字耐久性に劣る場合があることを知見した。

本発明は上記実情に即して成し遂げられたものであり、本発明の目的は、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、着色樹脂粒子及び外添剤を含むトナーにおいて、当該外添剤として、帯電性が着色樹脂粒子と同極性であり、特定の単位表面積あたりの帯電量を有し、特定の個数平均粒径を有する金属酸化物粒子、及び、帯電性が着色樹脂粒子と逆極性であり、特定の個数平均粒径を有する樹脂粒子を組み合わせることで特定量含有させることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む着色樹脂粒子、並びに、外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記外添剤として、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有し、前記外添剤Aは、帯電性が前記着色樹脂粒子と同極性であり、当該着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が5nm～100nmの金属酸化物粒子であって、前記外添

剤Bは、帯電性が前記着色樹脂粒子と逆極性であり、個数平均粒径が50nm～1000nmの樹脂粒子であって、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、前記外添剤Aの含有量が0.5～6.0質量部、前記外添剤Bの含有量が0.1～2.0質量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

[0009] 本発明の静電荷像現像用トナーは、前記着色樹脂粒子が正帯電性であることが好ましい。

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記外添剤Aによるトナー被覆率が、20～100%であることが好ましい。

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記外添剤Aがチタン酸塩又は酸化アルミニウムであることが好ましい。

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記外添剤Bがシリコーン樹脂粒子であることが好ましい。

## 発明の効果

[0010] 本発明により、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れた静電荷像現像用トナーが提供される。

## 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む着色樹脂粒子、並びに、外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記外添剤として、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有し、前記外添剤Aは、帯電性が前記着色樹脂粒子と同極性であり、当該着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が5nm～100nmの金属酸化物粒子であって、前記外添剤Bは、帯電性が前記着色樹脂粒子と逆極性であり、個数平均粒径が50nm～1000nmの樹脂粒子であって、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、前記外添剤Aの含有量が0.5～6.0質量部、前記外添剤Bの含有量が0.1～2.0質量部であることを特徴とする。

[0012] 上記の通り、本発明の静電荷像現像用トナー（以下、単にトナーと称する

ことがある。)は、着色樹脂粒子と外添剤とを含有する。本発明では、通常、外添剤は着色樹脂粒子に付着しているか、部分的に埋め込まれている。外添剤は、その一部が着色樹脂粒子から脱落していても構わない。本発明のトナーを構成する外添剤は、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有する。

以下、外添剤、着色樹脂粒子、本発明のトナーの順に詳細について説明する。

#### [0013] 1. 外添剤

##### (1) 外添剤A

本発明のトナーが含有する外添剤Aは、着色樹脂粒子と帯電性が同極性であり、着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が5nm～100nmの金属酸化物粒子である。このような金属酸化物粒子を用いることにより、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れたトナーを得ることができる。

[0014] 外添剤Aは、個数平均粒径が5nm～100nmである金属酸化物粒子である。外添剤Aの個数平均粒径が100nmを超えるとトナーの流動性が悪化し、べた追従性が損なわれる恐れがあり、5nm未満であると製造が困難であると共に、外添剤A同士が著しく凝集するため、外添工程でトナー表面に均一に付着させることが困難になる恐れがある。

外添剤Aは、個数平均粒径が10nm～70nmであることが好ましく、12nm～45nmであることがより好ましく、15nm～45nmであることがより更に好ましい。

[0015] 本発明において、外添剤の個数平均粒径は、公知の方法を用いて測定することが可能であり、例えば、以下のように測定できる。

まず、これら外添剤の個々の粒子について、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)や走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)等により粒径を測定する。このように30個以上の外添剤粒子の粒径を計測し、その平均値を、その粒子の個数平均粒径とする。なお

、TEMやSEM等による観察で外添剤の形状が非球状であって、長径及び短径が確認される場合には、まず、個々の外添剤について、長径及び短径を測定する。このように30個以上の外添剤の長径及び短径を計測し、それぞれの平均値を、その外添剤の平均長径又は平均短径とする。算出された平均長径と平均短径の合計値を2で除した値を、その外添剤の個数平均粒径とする。

[0016] 外添剤Aとして用いる金属酸化物粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、並びに、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、チタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ )、チタン酸マグネシウム ( $\text{MgTiO}_3$ )、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )、及びチタン酸亜鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) 等のチタン酸塩等が挙げられる。中でも、チタン酸塩又は酸化アルミニウムであることが好ましく、チタン酸塩であることがより好ましく、チタン酸ストロンチウムであることがさらに好ましい。

[0017] 本発明のトナーでは、外添剤Aは着色樹脂粒子と帯電性が同極性である。上述のように、外添剤として着色樹脂粒子と帯電性が同極性である金属酸化物粒子を後述する樹脂粒子と組み合わせて用いることによって、着色樹脂粒子と帯電性が逆極性である金属酸化物粒子を外添剤として用いた従来技術のトナーと比較して、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れたトナーとすることができる。

本発明のトナーにおいて、外添剤Aとして、着色樹脂粒子と帯電性が同極性である金属酸化物粒子を用いることによって、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れたトナーを得ることができる理由は定かではないが、着色樹脂粒子と帯電性が同極性でかつ、表面帯電量値が着色樹脂粒子に近い金属酸化物粒子を外添剤として使用することで、連続印字中のストレスにより外添剤がトナーに埋没し、結着樹脂と金属酸化物粒子が複合化しても、トナー帯電量が低下せず印字耐久性に優れたトナーとなる。また、連続印字前後のトナー表面帯電量に大きな変化がないことから、連続印字前後のトナーを混合しても静電凝集が発生せず補給凝集が発生しにくい為であると考えられる。

本発明のトナーにおいて、外添剤 A は着色樹脂粒子と帯電性が同極性であることから、着色樹脂粒子が正帯電性である場合には正帯電性の金属酸化物粒子を用い、着色樹脂粒子が負帯電性である場合には、負帯電性の金属酸化物粒子を用いる。

[0018] また、本発明のトナーにおいて、外添剤 A は着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が 0.85 以上である。着色樹脂粒子に対する外添剤 A の単位表面積あたりの帯電量の比が 0.85 未満であると、外添剤 A は着色樹脂粒子と同極性であっても着色樹脂粒子に比べ外添剤 A の帯電量が低い。印字耐久等により着色樹脂粒子に外添剤 A が埋没するとトナーの帯電量は埋没した外添剤 A の帯電量の影響を大きく受けるため、印字耐久時のトナーの帯電量が低下しやすくなる。着色樹脂粒子に対する外添剤 A の単位表面積あたりの帯電量の比は 0.95 以上 1.9 以下であることが好ましく、1.05 以上 1.5 以下であることがより好ましい。

[0019] なお、着色樹脂粒子に対する外添剤 A の単位表面積あたりの帯電量の比は、以下のように得られた外添剤 A の単位表面積あたりの帯電量を着色樹脂粒子の単位表面積あたりの帯電量で除して求めた値である。

・外添剤の単位表面積あたりの帯電量（表面帯電量）

キャリア（パウダーテック社製、商品名「N02」）19.98g と、外添剤 0.02g を秤量し、容積 100mL（内寸底面直径 23mm、高さ 55mm）のポリエチレン瓶に入れ、ローラ式攪拌機を用いて 30 分間、150 回転／分の回転数で回転させた後、ブローオフメーター（東芝ケミカル社製、商品名「TB-203」）を用い、窒素ガス 2.0kPa の圧力でブロー、9.5kPa の圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定する。測定は、温度 23℃、相対湿度 50%で行う。

測定により得られた電荷量（Q 値）を用いて下記の計算式 1 から、単位質量あたりの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）を求める。

計算式 1：

単位質量あたりの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）＝測定された電荷量（Q 値） [ $\mu\text{C}$

] / (キャリア及び外添剤混合物の合計質量 [g] × キャリア及び外添剤混合物中の外添剤濃度 [質量%])

得られた単位質量当たりの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) を用いて下記の計算式 2 から、単位表面積あたりの帯電量 ( $\mu\text{C/m}^2$ ) を求めた。

計算式 2 :

外添剤の表面帯電量 [ $\mu\text{C/m}^2$ ] = (単位質量あたりの帯電量 [ $\mu\text{C/g}$ ]) × (外添剤の粒径 [nm] ×  $10^9/6$ ) × (外添剤の密度 [ $\text{g/cm}^3$ ] ×  $10^6$ )

[0020] ・着色樹脂粒子の単位表面積あたりの帯電量 (表面帯電量)

キャリア (パウダーテック社製、商品名「N02」) 9.5 g と、着色樹脂粒子 0.5 g を秤量し、容積 30 mL (内寸底面直径 17 mm、高さ 22 mm) のガラス瓶に入れ、30 分間、150 回転/分の回転数で回転させた後、ブローオフメーター (東芝ケミカル社製、商品名「TB-203」) を用い、窒素ガス 2.0 kPa の圧力でブロー、9.5 kPa の圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定した。測定は、温度 23℃、相対湿度 50% で行った。

測定により得られた電荷量 (Q 値) を用いて下記の計算式 3 から、単位質量当たりの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) を求めた。

計算式 3 :

単位質量当たりの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) = 測定された電荷量 (Q 値) [ $\mu\text{C}$ ] / (キャリア及び着色樹脂粒子混合物の合計質量 [g] × キャリア及び着色樹脂粒子混合物中の着色樹脂粒子濃度 [質量%])

得られた単位質量当たりの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) を用いて下記の計算式 4 から、単位表面積あたりの帯電量 ( $\mu\text{C/m}^2$ ) を求めた。

計算式 4 :

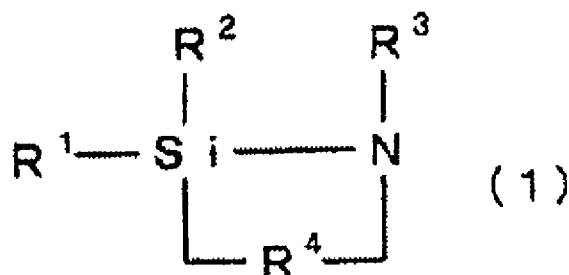
着色樹脂粒子の表面帯電量 [ $\mu\text{C/m}^2$ ] = (単位質量あたりの帯電量 [ $\mu\text{C/g}$ ]) × (着色樹脂粒子の粒径 [ $\mu\text{m}$ ] ×  $10^6/6$ ) × (着色樹脂粒子の密度 [ $\text{g/cm}^3$ ] ×  $10^6$ )

[0021] 外添剤Aとして用いる金属酸化物粒子は、アミノ基を有する疎水化処理剤、シランカップリング剤、及びシリコンオイルからなる群より選ばれる少なくとも1種の疎水化処理剤により表面が疎水化処理されていることが、外添剤の帯電量の調整が容易になるため好ましい。ここで、本発明では、疎水化処理剤により表面が疎水化処理されているとの表現によって、表面の状態を示すことにより、金属酸化物粒子表面が疎水性であるという特性を特定している。

このうち、アミノ基を有する疎水化処理剤としては、アミノ基を有するケイ素化合物が例示できる。

アミノ基を有するケイ素化合物としては、特定のものに制約されることなく種々のものを使用できるが、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、アミノ変性シリコンオイル、第四級アンモニウム塩型シラン、下記式（1）に示す環状シラザンなどを用いることができる。それらの中でも、正帯電付与能力と流動性との観点から、アミノ基含有シランカップリング剤及び下記式（1）に示す環状シラザンが特に好ましい。このアミノ基含有シランカップリング剤の具体例としては、例えば、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、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エトキシシラン等が挙げられるが、それらの中でも、帯電性能の環境安定性の向上効果が優れていることから、好ましくはアミノアルキル基を有するカップリング剤が好ましい。

[0022] [化1]



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ及びアリアルコキシからなる群から独立に選ばれ、 $R^3$ は、水素、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 $-C(O)(CH_2)_nCH_3$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_nCH_3$ 、及び $-C(O)N[(CH_2)_nCH_3](CH_2)_mCH_3$  (式中、 $n$ 及び $m$ はそれぞれ、0～3の整数である。) からなる群から選ばれ、 $R^4$ は、 $[(CH_2)_a(CHX)_b(CHY)_c]$  (式中、 $X$ 及び $Y$ は、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ及びアリアルコキシからなる群から独立に選ばれ、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $a+b+c$ が2～6の間の整数に等しいという条件を満たす0～6の整数である。) により表される。)

[0023] シランカップリング剤 (アミノ基を有するものを除く。) としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン等のジシラザン；トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキサデシルトリメトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、及びビニルトリアセトキシシラン等のアルキルシラン化合物；等が挙げられる。

シランカップリング剤は、上記のうち、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。シランカップリング剤の中でも、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) がより好ましい。

シリコーンオイル (アミノ基を有するものを除く。) としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、及び変性シリコーンオイル等が挙げられる。

[0024] 上述のように疎水化処理剤により表面が疎水化処理された疎水化金属酸化

物粒子は、メタノール法で測定される疎水化度が、通常30～98%であり、好ましくは50～95%であり、更に好ましくは60～90%である。疎水化度が30%より小さいと、環境による影響が大きく、特に高温高湿下で帯電低下が起こり、カブリが発生し易くなる場合があり、一方、98%より大きいと低温低湿下で帯電上昇が起こり、印字濃度の低下が生じる場合がある。

[0025] 本発明のトナーにおいて、外添剤Aとして用いる金属酸化物の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対し0.5～6.0質量部であり、好ましくは0.8～5.0質量部であり、より好ましくは1.2～3.8質量部である。外添剤Aの含有量が上記範囲より少ない場合には、トナー表面を覆う外添剤の量が少なく、流動性が損なわれる恐れがある。一方、外添剤Aの含有量が上記範囲より多い場合には、外添剤が多過ぎるため、最低定着温度を上昇させると共に、トナー表面から外添剤が遊離しやすくなり、耐久中の帯電安定性が損なわれたり、耐久後の補給噴出しが生じる恐れがある。

[0026] (2) 外添剤B

外添剤Bは、着色樹脂粒子と帯電性が逆極性であり、かつ、個数平均粒径が50nm～1000nmである樹脂粒子である。このような樹脂粒子である外添剤Bと上述の外添剤Aとを組み合わせることで、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れたトナーを得ることができる。

[0027] 本発明のトナーでは、外添剤Bは着色樹脂粒子と帯電性が逆極性である。上述のように、外添剤Bとして着色樹脂粒子と帯電性が逆極性である樹脂粒子と前記外添剤Aと組み合わせることで、補給凝集性が低く、印字耐久性に優れたトナーとすることができる。

本発明のトナーにおいて、外添剤Bは着色樹脂粒子と帯電性が逆極性であることから、着色樹脂粒子が正帯電性である場合には負帯電性の樹脂粒子を用い、着色樹脂粒子が負帯電性である場合には、正帯電性の金属酸化物粒子を用いる。

[0028] 外添剤Bは、個数平均粒径が50nm～1000nmである樹脂粒子であ

る。外添剤Bは、個数平均粒径が1000nmを超えると比表面積が小さく、外添剤としての機能を発揮しなくなる恐れがあり、個数平均粒径が50nmを未満であると比表面積が大きいため、逆極性の帯電性が強く表れ、補給べた追従性や補給噴出し性が悪化する恐れがある。外添剤Bの、個数平均粒径が80nm～500nmであることが好ましく、90nm～130nmであることがより好ましい。

[0029] 本発明において外添剤Bの含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対し0.1～2.0質量部であり、好ましくは0.15～0.9質量部、より好ましくは0.2～0.5質量部である。外添剤Bの含有量が上記範囲より少ない場合には、添加される粒子数が少ないため、外添剤としての機能を発揮しなくなる恐れがあり、一方、外添剤Bの含有量が上記範囲より多い場合には、逆極性の帯電性が強く表れ、補給べた追従性や補給噴出し性が悪化する恐れがある。

[0030] 外添剤Bとして用いられる樹脂粒子としては、例えば、シリコーン樹脂粒子、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子、フッ素樹脂、メラミン樹脂粒子等が挙げられる。中でも、シリコーン樹脂粒子であることが好ましい。

[0031] また、本発明のトナーにおいて、外添剤Bはトナーに対する単位表面積あたりの帯電量の比が $-1.5 \sim -0.05$ であることが好ましい。トナーに対する外添剤Bの単位表面積あたりの帯電量の比が $-1.5$ 未満であると逆極性の帯電性が強く表れ、補給べた追従性や補給噴出し性が悪化する恐れがあり、 $-0.05$ を超えるとトナーや外添剤Aと接触帯電せず、トナー帯電を補助する効果が失われる恐れがある。トナーに対する外添剤Bの単位表面積あたりの帯電量の比は $-1.0 \sim -0.10$ であることが好ましく、 $-0.50 \sim -0.15$ であることがより好ましい。

[0032] 外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子は、走査型電子顕微

鏡（SEM）観察により測定された個数平均粒径より理論計算式で求められる単位質量当たりの理論比表面積（TS）に対する、ガス吸着法により測定された単位質量当たりのBET比表面積（BS）の比（以下、単にBS/TSと称することがある。）が3.0～30.0の範囲であることが好ましく、より好ましくは3.5～25.0の範囲であり、より更に好ましくは4.0～20.0の範囲である。

本発明において、BS/TSは、外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子の多孔度を表す指標として用いる。BET比表面積（BS）では、理論比表面積（TS）では評価することができない粒子表面の凸凹まで評価できるため、BS/TSが高いほど多孔度が高い粒子、1に近づくほど粒子の多孔度が低い粒子であると評価することができる。

BS/TSが上記範囲より小さいとトナー噴出しが発生しやすくなり、一方、上記範囲より大きいとシリコーン樹脂粒子の作製が困難である場合がある。

[0033] 本発明においては、外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子について、上述した個数平均粒径の測定方法のうち、特に、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により測定された個数平均粒径から理論計算式を用いて単位質量当たりの理論比表面積（TS）を算出する。

すなわち、本発明において好適に用いられるシリコーン樹脂粒子がどのような形状であっても、球形であると仮定して、球の単位質量当たりの比表面積を求める下記理論計算式5を用いて、単位質量当たりの理論比表面積（TS）を求める。

計算式5：理論比表面積  $TS (m^2/g) = 6 / (\text{平均密度} (g/cm^3) \times \text{個数平均粒径} (nm) \times 10^3)$

上記平均密度の求め方に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

[0034] ガス吸着法により測定された単位質量当たりのBET比表面積（BS）は、BETの式を適用してシリコーン樹脂粒子表面への窒素ガスの単分子層吸

着量を測定する方法で求めることができる。

外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子のBET比表面積（BS）の測定には、公知の方法を用いることができる。シリコーン樹脂粒子のBET比表面積（BS）の測定例としては、BET比表面積測定装置（商品名：Mac sorb HM model-1208、マウンテック社製）等を用いて、窒素吸着法（BET法）により測定する方法等が挙げられる。

[0035] 本発明において好適に用いられる外添剤Bの吸着水分量が、1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.6質量%以下、さらに好ましくは0.35質量%以下である。外添剤Bの吸着水分量が、1.0質量%を超える場合には、高温高湿下での帯電量低下によるかぶりが生じる恐れがある。

[0036] 外添剤Bに好適に用いられるシリコーン樹脂粒子は、シランカップリング剤などの疎水化処理剤により表面が疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理剤の種類に特に制限はないが、例えば、外添剤Aに記載した疎水化処理剤を使用することができる。

[0037] 外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子の形状に特に制限はなく、不定形であってもよいが、球状であることが好ましい。

外添剤Bに好適に用いられるシリコーン樹脂粒子は、その球形度（ $S_c / S_r$ ）が0.970～1.000であることが好ましく、さらに好ましくは0.985～1.000である。

外添剤Bとして好適に用いられるシリコーン樹脂粒子の球形度（ $S_c / S_r$ ）が上記範囲を超える場合には、得られるトナーが細線再現性に劣る。

本発明において球形度とは、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ $S_c$ ）を、粒子の実質投影面積（ $S_r$ ）で除した値として定義される。

なお、外添剤Bに用いられるシリコーン樹脂粒子の球形度（ $S_c / S_r$ ）は、電子顕微鏡で撮影されたシリコーン樹脂粒子の写真を、画像処理解析装置により、 $S_c$ 及び $S_r$ を解析し、球形度（ $S_c / S_r$ ）を算出し、算術平均して求められる値である。

外添剤Bの球形度の測定には、公知の方法を用いることができる。外添剤Bの球形度の測定例としては、外添剤Bの電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置（商品名：ルーゼックスⅡD、株式会社ニレコ製）により測定する方法により、球形度を測定する方法等が挙げられる。

[0038] （３）その他の外添剤

本発明においては、上記外添剤A、及び外添剤Bに加えて、外添剤として従来からトナーに使用されているものを更に含有してもよい。このような外添剤としては、前記外添剤Aに該当しない無機微粒子と前記外添剤Bに該当しない有機微粒子とが挙げられ、当該無機微粒子としては、例えば、シリカ、窒化ケイ素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等が挙げられる。当該有機微粒子としては、例えばアクリル粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーンポリマー粒子、テフロン（登録商標）樹脂粒子等が挙げられる。

[0039] ２．着色樹脂粒子

本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する粒子であり、その他、離型剤を含有していることが好ましく、必要に応じて磁性材料等を含有してもよい。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

[0040] 着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤及び染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

[0041] フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. 1. ピグメントイエロー3、12、1

3、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185及び186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、及び60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1～10質量部である。

[0042] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子には、帯電制御剤が含有されている。帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができるが、本発明においては、着色樹脂粒子が正帯電性であることが好ましいことから、正帯電制御剤を用いることが好ましい。

帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由として、帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂は、正帯電制御樹脂として特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、負帯電制御樹脂として特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸（塩）基含有共重合体等を用いることができる。上述のように、本発明に

においては、着色樹脂粒子が正帯電性であることが好ましいことから、正帯電制御樹脂を用いることが好ましい。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム（塩）基又はスルホン酸（塩）基を有する単量体単位量は、好ましくは0.5～15質量%であり、更に好ましくは1～10質量%である。含有量がこの範囲にあると、トナーの帯電量を制御し易く、カブリの発生を少なくすることができる。

[0043] 帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000～50,000のものが好ましく、4,000～40,000のものが更に好ましく、6,000～35,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、オフセットが発生し、逆に50,000を超えると定着性が悪くなる場合がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは45～75℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、80℃を超えると定着性が低下する場合がある。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100質量部に対して、通常0.01～30質量部であり、好ましくは0.3～25質量部である。

[0044] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子に好ましく含有される上記離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；フィッシュアトロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ベヘニルベヘネート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどのエステル化合物；などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0045] 上記離型剤の中でも、合成ワックス及びエステル化合物が好ましい。これ

らの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～150℃、更に好ましくは40～100℃、最も好ましくは50～80℃の範囲にあるエステル化合物が、定着時の定着－剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100質量部に対し5質量部以上溶解し、酸価が10mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このようなエステル化合物としてはモノエステル化合物が好ましく、ベヘニルベヘネートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTMD3418－82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100質量部に対して、通常、3～20質量部であり、好ましくは5～15質量部である。

[0046] 着色樹脂粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

[0047] コアシェル型粒子のシェル層に対するコア層の質量比率は特に限定されないが、通常80/20～99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

[0048] コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001～0.1μm、好ましくは0.003～0.08μm、より好ましくは0.005～0.05μmであると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下するおそれがある。

なお、コアシェル型の着色樹脂粒子を形成するコア粒子はすべての表面が

シェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径及びシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及びトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

[0049] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が好ましくは  $3 \sim 10 \mu m$  であり、更に好ましくは  $4 \sim 8 \mu m$  である。 $D_v$  が  $3 \mu m$  未満であるとトナーの流動性が小さくなり、転写性が低下したり、カスレが発生し、又、印字濃度が低下する場合があります、 $10 \mu m$  を超えると画像の解像度が低下する場合がある。

[0050] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v / D_n$ ) が、好ましくは  $1.00 \sim 1.30$  であり、更に好ましくは  $1.00 \sim 1.20$  である。 $D_v / D_n$  が  $1.30$  を超えると、カスレが発生したり、転写性、印字濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。

着色樹脂粒子及びトナーの体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、粒度分布測定機マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）等を用いて測定することができる。

[0051] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、平均円形度が  $0.940 \sim 0.995$  であることが好ましく、 $0.950 \sim 0.990$  であることがより好ましい。平均円形度が  $0.940$  未満であると、転写性が低下する場合がある。

この平均円形度は、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法等を用いて製造することにより、比較的容易に上記範囲とすることができる。

[0052] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明におけ

る平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、トナーの凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は、トナーが完全な球形の場合に 1 を示し、着色樹脂粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

平均円形度（ $C_a$ ）は、下記計算式 6 により求められた値である。

[0053] [数1]

計算式 6 :

$$\text{平均円形度}(C_a) = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

[0054] 上記式において、 $n$  は円形度  $C_i$  を求めた粒子の個数である。

上記式において  $C_i$  は  $0.6 \sim 400 \mu m$  の円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に下記計算式 7 により算出された各粒子の円形度である。

計算式 7 : 円形度（ $C_i$ ）＝粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

上記式において、 $f_i$  は円形度  $C_i$  の粒子の頻度である。

上記円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」を用いて測定することができる。

[0055] 3. 着色樹脂粒子の製造方法

着色樹脂粒子を製造する方法については特に制限はないが、上述した円形度を得やすいことから重合法が好ましい。

次に、重合法により着色樹脂粒子を製造する方法について詳細に説明する。本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、帯電制御剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合して、必要に応じて粒子同士を会合させた後、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。

[0056] 重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル等の（メタ）アクリル系共重合体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

[0057] モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100質量部当たり、通常10質量部以下、好ましくは、0.1～2質量部である。

[0058] また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガ

ラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.03～5質量部、さらに好ましくは0.05～1質量部である。

[0059] 重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を用いてもよい。

[0060] 重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部であり、更に好ましくは0.3～15質量部であり、最も好ましくは0.5～10質量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

[0061] また、重合に際しては、水性媒体中に分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物等の金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼ

ラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0062] 上記分散安定化剤の量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部である。分散安定化剤の量が0.1質量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20質量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細くなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

[0063] また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部であり、更に好ましくは0.1～5質量部である。

[0064] 上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0065] *in situ*重合法によるコアシェル構造を有するカプセル型着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有するカプセル型着色樹脂粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重

合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジヤポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

[0066] シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0067] シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有するカプセル型着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

[0068] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100質量部に対して、通常、0.1～50質量部、好ましくは1～30質量部である。

[0069] 重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。

[0070] 重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、

分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

#### [0071] 4. トナー

本発明のトナーは、2. に記載の着色樹脂粒子、1. (1) に記載の外添剤A、及び1. (2) に記載の外添剤B、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

[0072] 本発明のトナーは、正帯電性を示すことが好ましい。本発明においては、上述のように、着色樹脂粒子が正帯電性は正帯電性を示すことが好ましいことから、着色樹脂粒子が正帯電性を示し、上述の範囲で、外添剤Aが正帯電性、外添剤Bが負帯電性を示す場合には、得られるトナー粒子は正帯電性を示し、補給凝集性が低く、印字耐久性がより優れた静電荷像現像用トナーとなる為である。なお、トナーの単位表面積あたりの帯電量の測定方法については、1. で述べたためここでは記載を省略する。

また、本発明においては、前記外添剤Aによるトナーの被覆率が、20～100%であることが好ましく、30～80%であることがより好ましい。外添剤Aによるトナー被覆率は下記計算式8から求めることができる。

また、本発明においては、前記外添剤Bによるトナーの被覆率が、0.5～20%であることが好ましく、1～15%であることがより好ましく、1.5～10%であることがさらに好ましい。外添剤Bによるトナー被覆率は下記計算式8から求めることができる。

計算式 8 :

$$\text{外添剤被覆率 (\%)} = (3^{1/2} / 2\pi) \times (\text{着色樹脂粒子の密度 [g / cm}^3\text{]} / \text{外添剤の密度 [g / cm}^3\text{]}) \times (\text{着色樹脂粒子の粒径 [\mu m]} / \text{外添剤の粒径 [\mu m]}) \times (\text{着色樹脂粒子 100 質量部に対する外添剤の質量比 [質量部]})$$

## 実施例

[0073] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

実施例及び比較例における物性の測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

### [0074] 1. トナー評価

#### (1) 印字耐久性、耐久中帯電安定性（実機帯電量測定）

印字耐久性試験には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを用い、現像装置のトナーカートリッジに、トナーを充填した後、印字用紙をセットした。

常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）で、24時間放置した後、同環境下にて、0％印字濃度（白ベタ印字）で20,000枚まで連続印刷を行った。

500枚毎に、黒ベタ印字（印字濃度100％）を行い、反射式画像濃度計（商品名：RD918、マクベス社製）を用いて黒ベタ画像の印字濃度を測定した。さらに、その後、白ベタ印字（印字濃度0％）を行い、白ベタ印字の途中でプリンターを停止させ、現像後の感光体上における非画像部のトナーを、粘着テープ（商品名：スコッチメンディングテープ810-3-18、住友スリーエム社製）に付着させた後、剥ぎ取り、それを印字用紙に貼り付けた。次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の白色度（B）を、白色度計（商品名：ND-1、日本電色社製）で測定し、同様にして、未使用の粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定し、こ

の白色度の差（ $B - A$ ）をカブリ値とした。この値が小さいほど、カブリが少なく良好であることを示す。

印字濃度が 1.3 以上で、且つカブリ値が 1.0 以下の画質を維持できる連続印刷枚数を調べた。また、印刷 1 枚目でのカブリ値を初期カブリとした。

なお、耐久中帯電安定性は、上記印字耐久性試験において白ベタ印字を 10 枚及び 10,010 枚行ったのちに、現像ロール上に付着したトナーの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）を求め、10 枚及び 10,010 枚の帯電量を比較することにより評価した。具体的には、10 枚目と 10,010 枚目の測定値の変化率が 15% 未満の場合は帯電安定性が良好 [判定 A]、15% 以上、30% 未満の場合は比較的良好 [判定 B]、30% 以上、50% 未満の場合はやや悪い [判定 C]、50% 以上の場合には非常に悪い [判定 D] として耐久中の帯電安定性を判断した。

なお、現像ロール上に付着したトナーの帯電量（実機帯電量）（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）は、吸引式帯電量測定装置（トレックジャパン社製、商品名：210HS-2A）を用いて得られた測定値より以下の計算式 9 から求めた。

計算式 9：

実機帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）＝吸引ブローオフで測定された電荷量（Q 値） [ $\mu\text{C}$ ]／現像ロールから吸引されたトナー量 [g]

[0075] （2）ベタ追従性

上記と同様にして、プリンターにトナーを入れ、常温常湿（N/N）環境下、24 時間放置した後、10 枚黒ベタ印字を行い、反射式画像濃度計（商品名：RD918、マクベス社製）を用いて、10 枚目の黒ベタ画像の先端から 50 mm の部分の画像濃度と、後端から 50 mm の部分の画像濃度を測定した。先端部と後端部の画像濃度の差をベタ追従性の指標とした。当該画像濃度の差が小さいほど、ベタ追従性が良好であることを示す。

[0076] （3）耐久後補給ベタ追従性

上述の印字耐久試験後にトナーカートリッジに残留したトナーを回収し、

残留トナーと同量の未使用トナーを混合した。現像装置のトナーカートリッジに、この混合したトナーを充填した後、そのトナーカートリッジを常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）で1日放置後、（2）と同様の操作を行い耐久後補給ベタ追従性を評価した。

[0077] （4）噴出し評価

上記と同様にして、プリンターにトナーを入れ、常温常湿（N／N）環境下、24時間放置した後、連続印字を行った。

連続印字は常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）、印字濃度5％で100枚印刷する条件により実施した。トナーカートリッジより印刷用紙に噴出したトナーを確認し、以下の評価基準に従い、C以上を合格と評価した。

[評価基準]

- A 全く噴出しが発生しない
- B 印字枚数3枚までに収束する軽微な噴出し
- C 100枚までの印字中に収束しない軽微な噴出し
- D 100枚までの印字中に収束しない激しい噴出し

[0078] （5）耐久後補給噴出し評価

上述の印字耐久試験後にトナーカートリッジに残留したトナーを回収し、残留トナーと同量の未使用トナーを混合した。現像装置のトナーカートリッジに、この混合したトナーを充填した後、そのトナーカートリッジを常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）で1日放置し、連続印字を行った。

連続印字は常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）、印字濃度5％で100枚印刷する条件により実施した。トナーカートリッジより印刷用紙に噴出したトナーを確認し、上記評価基準に従い、C以上を合格と評価した。

[0079] （6）最低定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターの定着ロール部の温度を変化で

きるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、黒ベタ（印字濃度100%）を印字して、改造プリンターの定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて、それぞれの温度でのトナーの定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めて行った。定着率は、黒ベタ（印字濃度100%）の印字領域においてテープ剥離を行い、テープ剥離前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID（前）、テープ剥離後の画像濃度をID（後）とすると、定着率は、下記計算式10により算出できる。

$$\text{計算式10：定着率（\%）} = \left( \text{ID（後）} / \text{ID（前）} \right) \times 100$$

テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（商品名：スコッチメンディングテープ810-3-18、住友スリーエム社製）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。画像濃度は、反射式画像濃度計（商品名：RD914、マクベス社製）を用いて測定した。この定着試験において、定着率が80%を超える定着ロールの最低温度をトナーの最低定着温度とした。

## [0080] 2. 外添剤特性

### （1）個数平均粒径の算出

外添剤A及び外添剤Bとして使用した粒子について、超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡（商品名：SU9000、日立ハイテクノロジー社製）を用いて、SEM画像を撮影し、その画像の中から粒子を30個無作為に選定した。選定した各粒子について粒子径を測定した後、30個の粒子における個数平均粒径を算出した。

### [0081] （2）外添剤A及び外添剤Bの単位表面積あたりの帯電量の測定

キャリア（パウダーテック社製、商品名「N02」）19.98gと、外添剤A又は外添剤B0.02gを秤量し、容積100mL（内寸底面直径23mm、高さ55mm）のポリエチレン瓶に入れ、ローラ式攪拌機を用いて30分間、150回転／分の回転数で回転させた後、ブローオフメーター（

東芝ケミカル社製、商品名「TB-203」）を用い、窒素ガス 2.0 kPa の圧力でブロー、9.5 kPa の圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定した。測定は、温度 23℃、相対湿度 50%で行った。

得られた電荷量（Q 値）を用いて上記の計算式 1、2 から、単位表面積あたりの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ）を求めた。

[0082] 3. 着色樹脂粒子特性

(1) 個数平均粒径の算出

着色樹脂粒子の体積平均粒径  $D_v$ 、個数平均粒径  $D_p$ 、及び粒径分布  $D_v/D_p$  は粒度分布測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100  $\mu\text{m}$ 、分散媒体：アイソトン II（：商品名）、濃度 10%、測定粒子個数：100,000 個の条件で行った。

具体的には、トナーサンプル 0.2 g をビーカーに取り、その中に分散剤として界面活性剤水溶液（富士フィルム社製、商品名：ドライウェル）を加えた。そこへ、更に分散媒体を 2 mL 加え、トナーを湿潤させた後、分散媒体を 10 mL 加え、超音波分散器で 1 分間分散させてから上記の粒径測定器による測定を行った。

[0083] (2) 単位表面積あたりの帯電量の測定

キャリア（パウダーテック社製、商品名「N02」）9.5 g と、着色樹脂粒子 0.5 g を秤量し、容積 30 mL（内寸底面直径 17 mm、高さ 22 mm）のガラス瓶に入れ、ローラ式攪拌機を用いて 30 分間、150 回転／分の回転数で回転させた後、ブローオフメーター（東芝ケミカル社製、商品名「TB-203」）を用い、窒素ガス 2.0 kPa の圧力でブロー、9.5 kPa の圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定した。測定は、温度 23℃、相対湿度 50%で行った。

得られた電荷量（Q 値）を用いて上記の計算式 3、4 から、単位表面積あたりの帯電量（ $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ）を求めた。

[0084] 4. トナー特性

(1) 外添剤Aによるトナー被覆率の算出

外添剤Aによるトナーの被覆率は上記計算式8から求めた。

[0085] 5. シリコン樹脂粒子の製造

[製造例1]

200 mLナスフラスコに、水60.0 g、及び触媒として酢酸0.01 gを仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン70.0 gを加えて1時間攪拌して、原料溶液を得た。

[0086] 1000 mLナスフラスコに、25%アンモニア水溶液3.0 g、水128.0 g、メタノール390.0 gを投入して30℃で攪拌し、アルカリ性水系媒体を調製した。このアルカリ性水系媒体に、前記原料溶液を1分間かけて滴下した。当該原料溶液を滴下後の混合液をそのまま25分攪拌して、微粒子前駆体の重縮合反応を進行させ重縮合反応液を得た。

[0087] 5000 mLナスフラスコに水性溶液として水3,000 gを投入し、これを25℃で攪拌しながら前記重縮合反応液を1分間かけて滴下した。重縮合反応液が水に混ざるとすぐに白濁し、シリコン粒子を含む分散液を得た。

[0088] 前記シリコン粒子分散液に、疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン30.5 gを添加して、25℃で48時間攪拌すると液の上層部に疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の粉体が浮遊し、粉体浮遊液が得られた。5分静置して浮かび上がった粉体を吸引濾過で回収し、100℃で24時間減圧乾燥して負帯電性シリコン樹脂粒子Aの乾燥粉末32 gを得た。

[0089] [製造例2]

200 mLナスフラスコに、水60.0 g、及び触媒として酢酸0.01 gを仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン70.0 gを加えて1時間攪拌して、原料溶液を得た。

[0090] 1000 mLナスフラスコに、25%アンモニア水溶液3.0 g、水128.0 g、メタノール390.0 gを投入して30℃で攪拌し、アルカリ性水系媒体を調製した。このアルカリ性水系媒体に、前記原料溶液を1分間か

けて滴下した。当該原料溶液を滴下後の混合液をそのまま25分攪拌して、微粒子前駆体の重縮合反応を進行させ重縮合反応液を得た。

[0091] 5000 mL ナスフラスコに水性溶液として水400 gを投入し、これを25℃で攪拌しながら前記重縮合反応液の半分量を1分間かけて滴下した。重縮合反応液が水に混ざるとすぐに白濁し、シリコン粒子を含む分散液を得た。

[0092] 前記シリコン粒子分散液に、疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン10.2 gを添加して、25℃で48時間攪拌すると液の上層部に疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の粉体が浮遊し、粉体浮遊液が得られた。5分静置して浮かび上がった粉体を吸引濾過で回収し、100℃で36時間減圧乾燥して負帯電性シリコン樹脂粒子Bの乾燥粉末22 gを得た。

[0093] 6. トナーの製造

[実施例1]

重合性単量体としてスチレン78部及びn-ブチルアクリレート22部、ブラック着色剤としてカーボンブラック（商品名：#25B、三菱化学社製）5部を、インライン型乳化分散機（商品名：マイルダー、大平洋機工株式会社製）を用いて分散させて、重合性単量体混合物を得た。

上記重合性単量体混合物に、帯電制御剤として帯電制御樹脂（4級アンモニウム基含有スチレンアクリル樹脂）1.0部、離型剤として脂肪酸エステルワックス（ベヘニルベヘネート）5.0部、マクロモノマーとしてポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（商品名：AA6、東亜合成化学工業社製）0.3部、架橋性の重合性単量体としてジビニルベンゼン0.6部、及び分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン1.6部を添加し、混合、溶解して、重合性単量体組成物を調製した。

[0094] 他方、室温下で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）12.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）7.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド

）分散液を調製した。

上記重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、 $90^{\circ}\text{C}$ に昇温し、重合反応を開始させた。重合転化率が、ほぼ $100\%$ に達したときに、シェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート1部、及びイオン交換水10部に溶解したシェル用重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）（商品名：VA-086、和光純薬社製、水溶性）0.3部を添加し、 $90^{\circ}\text{C}$ で4時間反応を継続した後、水冷して反応を停止し、コアシェル型構造を有する着色樹脂粒子の水分散液を得た。

[0095] 上記着色樹脂粒子の水分散液に、室温下で攪拌しながら、硫酸を滴下し、 $\text{pH}$ が6.5以下となるまで酸洗浄を行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水500部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄・濾過・脱水）を数回繰り返し行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥機の容器内に入れ、 $45^{\circ}\text{C}$ で48時間乾燥を行い、乾燥した着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子の体積平均粒径（ $D_v$ ）は $9.7\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ $D_n$ ）は $7.5\mu\text{m}$ 、粒径分布（ $D_v/D_n$ ）は1.13であり、平均円形度は0.987であった。

[0096] 上記により得られた着色樹脂粒子100部に、外添剤Aとして、アミノシランにより表面が疎水化処理された個数平均粒径 $35\text{nm}$ 、表面帯電量 $111\mu\text{C}/\text{m}^2$ の正帯電性チタン酸ストロンチウム粒子を3.0部、外添剤Bとして、前記製造例1で得られたシリコーン樹脂粒子Aを0.5部添加し、高速攪拌機（商品名：FMミキサー、日本コークス社製）を用いて、10分間、周速 $40\text{m}/\text{s}$ で混合攪拌して外添処理を行い、実施例1のトナーを得た。

[0097] [実施例2～8、比較例1～5]

外添剤の種類及び／又は添加量を表1及び表2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様に、実施例2～8及び比較例1～5のトナーを作製

した。

[0098] 5. トナー評価のまとめ

表 1 に実施例のトナー及び表 2 に比較例のトナーの特性及び評価結果着色樹脂粒子の特性、並びに外添剤の特性を示す。なお、以下の記載において、「表面帯電量」とは「単位表面積あたりの帯電量」を示す。

[0099]





[0102] 比較例 2 のトナーは、外添剤 B として個数平均粒径が 90 nm であるシリコーン樹脂粒子 A を用い、外添剤 A を使用していないトナーである。比較例 2 のトナーは、最低定着温度に問題は無いものの、その他全ての項目で評価結果が基準を満たさず、劣っていた。

したがって、外添剤 B として、シリコーン樹脂粒子 A を用いた場合であっても、外添剤 B が単独で用いられたトナーは、印字耐久性、耐久中帯電安定性、噴出し、補給後べた追従性、噴出し、及び、耐久後補給噴出しが劣ることが分かる。

[0103] 比較例 3 のトナーは、外添剤 A として着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が 0.31 のシリカ粒子用い、外添剤 B として、個数平均粒径が 90 nm であるシリコーン樹脂粒子 A を用いたトナーである。比較例 3 のトナーは、最低定着温度、べた追従性、及び、噴出し評価結果に問題は無かった。

しかし、印字耐久性の評価枚数が 1,1000 枚と少なく、耐久中帯電安定性の評価結果も D と悪かった。また、補給後べた追従性が 0.7 と高く、耐久後補給噴出しの評価結果も D と悪かった。

したがって、外添剤 A として着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が 0.31 のシリカ粒子用い、外添剤 B として、個数平均粒径が 90 nm であるシリコーン樹脂粒子 A を用いたトナーは、印字耐久性、耐久中帯電安定性、補給後べた追従性、及び、耐久後補給噴出しに劣ることが分かる。

[0104] 比較例 4 のトナーは、外添剤 A として着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が 0.73 のシリカ粒子用い、外添剤 B として、個数平均粒径が 90 nm であるシリコーン樹脂粒子 A を用いたトナーである。比較例 4 のトナーは、最低定着温度、及び、噴出し評価結果に問題は無かった。

しかし、印字耐久性の評価枚数が 1,5000 枚と少なく、べた追従性が 0.6 と高く、耐久中帯電安定性の評価結果も D と悪かった。また、補給後べた追従性が 1.0 と高く、耐久後補給噴出しの評価結果も D と悪かった。

したがって、外添剤Aとして着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.73のシリカ粒子用い、外添剤Bとして、個数平均粒径が90nmであるシリコン樹脂粒子Aを用いたトナーは、印字耐久性、ベタ追従性、耐久中带電安定性、補給後べた追従性、耐久後補給噴出しに劣ることが分かる。

[0105] 比較例5のトナーは、着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が-0.25、即ち帯電性が着色樹脂粒子と逆極性であるシリカ粒子を用い、外添剤Bとして個数平均粒径が90nmであるシリコン樹脂粒子Aを用いたトナーである。比較例5のトナーは、最低定着温度に問題は無いものの、その他全ての項目で評価結果が基準を満たさず、劣っていた。

したがって、着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が-0.25、即ち帯電性が着色樹脂粒子と逆極性であるシリカ粒子を用い、外添剤Bとして個数平均粒径が90nmであるシリコン樹脂粒子Aを用いたトナーは、印字耐久性、耐久中带電安定性、噴出し、補給後べた追従性、噴出し、及び、耐久後補給噴出しが劣ることが分かる。

[0106] これらに対し、実施例1～実施例8のトナーは、着色樹脂粒子と帯電性が同極性であり、着色樹脂粒子に対する当該外添剤Aの単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が20nm～35nmの金属酸化物粒子と、外添剤Bとして、個数平均粒径が90～130nmであるシリコン樹脂粒子とを組み合わせ用いたトナーである。また、実施例1～実施例8のトナーは、着色樹脂粒子100部に対し、外添剤Aを1.5～4.0部、外添剤Bを0.1～0.5部含有する。

実施例1～実施例8のトナーは、最低定着温度が155℃以下と低く、印字枚数3枚までに収束する軽微な噴出ししか確認されず、印字耐久性の各評価枚数が20,000以上と多く、さらにべた追従性の値が0.3以下と小さかった。

また、補給後においても、補給後べた追従性が0.4以下と低く、耐久後補給噴出しの評価も100枚までの印字中に収束しない軽微な噴出ししか確

認められなかった。

[0107] したがって、結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む着色樹脂粒子、並びに、外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記外添剤として、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有し、前記外添剤Aは、前記着色樹脂粒子と帯電性が同極性であり、前記着色樹脂粒子に対する当該外添剤Aの単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上であり、個数平均粒径が5 nm～100 nmの金属酸化物粒子であって、前記外添剤Bは、前記着色樹脂粒子と逆極性で、個数平均粒径が50 nm～1000 nmの樹脂粒子であって、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、前記外添剤Aの含有量が0.5～6.0質量部、前記外添剤Bの含有量が0.1～2.0質量部である実施例1～実施例8のトナーは、印字耐久性に優れ、補給凝集性の低いトナーであることが分かる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む着色樹脂粒子、並びに、  
外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、  
前記外添剤として、少なくとも外添剤A及び外添剤Bを含有し、  
前記外添剤Aは、帯電性が前記着色樹脂粒子と同極性であり、当該  
着色樹脂粒子に対する単位表面積あたりの帯電量の比が0.85以上  
であり、個数平均粒径が5 nm～100 nmの金属酸化物粒子であっ  
て、  
前記外添剤Bは、帯電性が前記着色樹脂粒子と逆極性であり、個数  
平均粒径が50 nm～1000 nmの樹脂粒子であって、  
前記着色樹脂粒子100質量部に対し、前記外添剤Aの含有量が0.  
5～6.0質量部、前記外添剤Bの含有量が0.1～2.0質量部  
であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
- [請求項2]           前記着色樹脂粒子が正帯電性であることを特徴とする請求項1に記  
載の静電荷像現像用トナー。
- [請求項3]           前記外添剤Aによるトナー被覆率が、20～100%であることを  
特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。
- [請求項4]           前記外添剤Aがチタン酸塩又は酸化アルミニウムであることを特徴  
とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー  
。
- [請求項5]           前記外添剤Bがシリコーン樹脂粒子であることを特徴とする請求項  
1乃至4のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035674

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G9/097 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 9-114129 A (CANON INC.) 02 May 1997, claims, paragraphs [0021]-[0025], examples, paragraphs [0080]-[0084] (Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 11-15300 A (CANON INC.) 22 January 1999, claims, paragraphs [0013]-[0014], [0024]-[0027], examples (Family: none)        | 1-5                   |
| A         | JP 11-24372 A (CANON INC.) 29 January 1999, claims, paragraphs [0030], [0036]-[0039], examples (Family: none)               | 1-5                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 December 2018 (12.12.2018)

Date of mailing of the international search report  
25 December 2018 (25.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/035674

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2013-140235 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 18 July 2013, paragraph [0008], examples (Family: none) | 5                     |
| A         | JP 2016-126140 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 11 July 2016, claim 1, examples (Family: none)          | 5                     |
| A         | JP 2016-163866 A (KOYAMA YUSHI KOGYO KK) 08 September 2016, claims, example 6 (Family: none)     | 1-5                   |
| A         | JP 2008-40160 A (KAO CORP.) 21 February 2008, claims, paragraph [0014], table 1 (Family: none)   | 1-5                   |
| A         | JP 9-160282 A (KONICA CORP.) 20 June 1997, claims, examples (Family: none)                       | 1-5                   |
| A         | JP 2012-63712 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 29 March 2012, claims, examples (Family: none)            | 1-5                   |
| A         | JP 2009-128778 A (KAO CORP.) 11 June 2009, claims, examples (Family: none)                       | 1-5                   |
| A         | JP 2011-90168 A (KYOCERA MITA CORP.) 06 May 2011, claims, examples (Family: none)                | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                 | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 9-114129 A (キヤノン株式会社) 1997. 05. 02, [特許請求の範囲], [0021] - [0025], 実施例, [0080] - [0084] (ファミリーなし) | 1 - 5          |
| A               | JP 11-15300 A (キヤノン株式会社) 1999. 01. 22, [特許請求の範囲], [0013] - [0014], [0024] - [0027], 実施例 (ファミリーなし) | 1 - 5          |
| A               | JP 11-24372 A (キヤノン株式会社) 1999. 01. 29, [特許請求の範囲], [0030], [0036] - [0039], 実施例 (ファミリーなし)          | 1 - 5          |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 2018

国際調査報告の発送日

25. 12. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                           |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2013-140235 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 07. 18, [0008], 実施例 (ファミリーなし)          | 5              |
| A                     | JP 2016-126140 A (日本ゼオン株式会社) 2016. 07. 11, [請求項 1], 実施例 (ファミリーなし)         | 5              |
| A                     | JP 2016-163866 A (小山油脂工業株式会社) 2016. 09. 08, [特許請求の範囲], 実施例 6 (ファミリーなし)    | 1 - 5          |
| A                     | JP 2008-40160 A (花王株式会社) 2008. 02. 21, [特許請求の範囲], [0014], [表 1] (ファミリーなし) | 1 - 5          |
| A                     | JP 9-160282 A (コニカ株式会社) 1997. 06. 20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)               | 1 - 5          |
| A                     | JP 2012-63712 A (富士ゼロックス株式会社) 2012. 03. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)         | 1 - 5          |
| A                     | JP 2009-128778 A (花王株式会社) 2009. 06. 11, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)             | 1 - 5          |
| A                     | JP 2011-90168 A (京セラミタ株式会社) 2011. 05. 06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)           | 1 - 5          |