

(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
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148183 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058305
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 16 日(16.03.2016)
- (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 2015-053424 2015 年 3 月 17 日(17.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐野 志穂(SANO Shiho); 〒9428611 新潟県上越市福田町 1 番地 三菱化学株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).

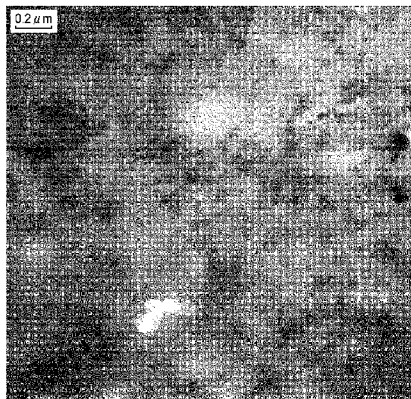
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BLACK TONER FOR ELECTROSTATIC-IMAGE DEVELOPMENT

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用ブラックトナー



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a black toner for electrostatic-image development which can satisfy image density and hue and can be inhibited from causing transfer failure even when exposed to a high-temperature high-humidity environment for a long period. The present inventors diligently made investigations in order to solve the problem. As a result, the inventors discovered that for obtaining a black toner which retains intact transferability and can retain the black hue, it is most effective to make the carbon black retain a moderate dispersed-pigment diameter in the toner. The inventors further made investigations on the basis of this finding and, as a result, have completed the invention.

(57) 要約: 本発明の目的は、画像濃度および色相を満足させるとともに、高温高湿の環境下に長期間晒された場合であっても転写不良を抑制することができる静電潜像現像用ブラックトナーを提供することにある。本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行なったところ、ブラックトナーが転写性を害さず、かつ黒色としての色相を保持し得るためには、カーボンブラックがトナー中で適度な顔料分散径を維持することが最も有効であるとの知見を得、この知見に基づきさらに検討を重ねたことにより本発明の完成に至った。



WO 2016/148183 A1

明 細 書

発明の名称： 静電荷像現像用ブラックトナー

技術分野

[0001] 本発明は電子写真法による画像形成方法に用いられる静電荷像現像用ブラックトナーに関するものである。

背景技術

[0002] 電子写真方式の画像形成装置に用いられる静電潜像現像用トナーにおいて、黒色の画像を得るものとしては、顔料（着色剤）としてカーボンブラックが広く用いられている（特許文献1～4）。たとえば、日本国特開2009-133973号公報（特許文献5）には、カーボンブラックとともに、電荷制御剤としてニグロシン系染料を、色味調整剤として青色系顔料を併用することが開示されている。また、日本国特開2009-301026号公報（特許文献6）には、着色剤を均一に分散させるためにカーボンブラックと、C. I. ピグメントブルー15：1、同15：2、同15：3のいずれかのシアン顔料を併用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：日本国特開平8-171235号公報
特許文献2：日本国特開平9-211889号公報
特許文献3：日本国特開平9-230620号公報
特許文献4：日本国特開2000-347460号公報
特許文献5：日本国特開2009-133973号公報
特許文献6：日本国特開2009-301026号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 電子写真方式の画像形成装置に用いられる静電潜像現像用トナーである、乾式現像剤のトナーは、樹脂と顔料とを主成分として含むが、トナー中に含

まれる顔料の割合は通常 10 質量%未満、多くは 4～8 質量%である。この割合は、トナーの粒径と所望の画像濃度との関係で決まる。紙等の記録材上のトナーの付着量、すなわち画像膜厚は、通常およそトナー粒子単層の厚みとなることから、トナーの粒径が画像濃度に反映されるためである。

[0005] また近年、画像の品質を向上させるためにトナーの小粒径化が求められているが、記録材上の画像濃度を確保するためにはトナーの粒径が小さくなるのに相応して顔料の割合を高める必要がある。したがって、通常、小粒径のトナーは比較的高い割合の顔料を含む。

[0006] しかしながら、黒色の画像を得るための静電潜像現像用トナーでは、十分な画像濃度を確保するために、トナーにおけるカーボンブラックの含有量を増やすと、トナーの電気抵抗が小さくなり、電子写真方式の画像形成において転写不良が発生するという問題がある。

[0007] このような転写不良の問題に対し、特許文献 1 に開示されているようなニグロシン系染料と青色系顔料の混合、または特許文献 2 に開示されているようなシアン顔料の混合によると、カーボンブラックのみの場合より電気抵抗を大きくすることができるものの、特に顔料の配合割合を高くした場合には十分に抵抗を調整することができず、転写不良が発生する場合がある。転写不良は、高温高湿の環境下では特に生じやすい。また、シアン顔料やニグロシン系染料により電気抵抗を調整する場合、その添加割合によっては適正な色相が得られない場合がある。

[0008] 本発明は、このような状況に鑑みなされたものであって、その目的とすることは、画像濃度および色相を満足させるとともに、高温高湿の環境下に長期間晒された場合であっても転写不良を抑制することができる静電潜像現像用ブラックトナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なったところ、ブラックトナーが転写性を害さず、かつ黒色としての色相を保持し得るためには、カーボンブラックがトナー中で適度な顔料分散径を維持することが最も有

効であるとの知見を得、この知見に基づきさらに検討を重ねたことにより本発明の完成に至った。

[0010] すなわち、本発明の要旨は以下にある。

[1] ブラック顔料及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用ブラックトナーであって、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の平均値が、 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 以下である静電荷像現像用ブラックトナー。

[2] 前記ブラック顔料粒子の面積の最大値が $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、前記[1]に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[3] 前記ブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、前記[2]に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[4] ブラック顔料及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用ブラックトナーであって、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の周囲長が、 $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下である静電荷像現像用ブラックトナー。

[5] 前記ブラック顔料粒子の面積の最大値が $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、前記[4]に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[6] 前記ブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、前記[5]に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[7] 前記TEM画像は、画像処理ソフト Win ROOF 5.7.1 (MITANI Corporation) を用いて、ガンマ値を0.5に補正し、閾値60、100に設定した後、2つの閾値による2値化処理を行なったものである、前記[1]～[6]のいずれか1つに記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、複数のトナー層を形成しなくても画像濃度および色相を満足させるとともに、高温高湿に長期間晒された場合であっても転写不良の問題を防止するという優れた効果を有する静電荷像現像用ブラックトナーを

提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、現像用トナーG1の0.4 μm 超薄切片の倍率50000倍のTEM写真である。

[図2]図2は、現像用トナーG2の0.4 μm 超薄切片の倍率50000倍のTEM写真である。

[図3]図3は、現像用トナーG3の0.4 μm 超薄切片の倍率50000倍のTEM写真である。

[図4]図4は、現像用トナーG4の0.4 μm 超薄切片の倍率50000倍のTEM写真である。

[図5]図5は、現像用トナーG5の0.4 μm 超薄切片の倍率50000倍のTEM写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

以下、「静電荷像現像用ブラックトナー」を単に「ブラックトナー」あるいは「トナー」と、略記する場合がある。外添剤を固着又は付着させる前のトナーを「トナー母粒子」と称する。

また、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表される百分率や部と同様である。

[0014] <本発明について>

本発明のブラックトナーの第1の態様は、ブラック顔料及び結着樹脂を含有し、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の平均値が、 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする。本発明のブラックトナーの第2の態様は、ブラック顔料及び結着樹脂を含有し、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の周囲長が、 $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

[0015] ここで、前記ブラック顔料粒子とは、ブラック顔料の一次粒子又はブラック顔料の一次粒子が凝集した複次粒子を意味する。トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の前記平均値及び周囲長は、トナー母粒子中に分散して存在するブラック顔料粒子の大凡の大きさを表すものと考えられる。すなわち、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の平均値が $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 以下を満たすこと又はブラック顔料粒子の周囲長が $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下を満たすことは、トナー母粒子中においてブラック顔料粒子の顔料分散径が比較的小さい状態であると考えられる。具体的には、ブラック顔料粒子の分散径は、 $1.1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下相当であると理論的に考えられる。

[0016] このような本発明のトナーの第1の態様あるいは第2の態様を用いて画像形成を行うことにより、画像濃度や色相に優れた画像を提供することが可能となる。

[0017] 本発明のトナーは、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の最大値が $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。このようなブラックトナーは、トナー母粒子全体に渡って、顔料分散径が $1.1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ を超える大きなブラック顔料粒子が存在しないものと考えられる。また、本発明のトナーは、トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。このようなブラックトナーは、ブラック顔料粒子のトナー母粒子中における分散粒径の分布が狭く、ブラック顔料粒子が微分散された状態を表すものと考えられる。前記最大値の範囲又は前記最大値の範囲と前記標準偏差値の範囲の両方の値の範囲を満たすブラックトナーとすることにより、より色相に優れた画像を得ることができる。また、帯電性の観点からは、ブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。また、色相の観点からブラック顔料粒子の周囲長は $2.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。帯電性の観点からは、ブ

ラック顔料粒子の周囲長が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0018] 尚、前記TEM画像は、画像処理ソフト、例えば、Win ROOF 5.7.1 (MITANI Corporation) を用いて、ガンマ値を0.5に補正し、閾値60、100に設定した後、2つの閾値による2値化処理を行なったものであることが好ましい。

[0019] <本発明を得るための方法について>

本発明のブラックトナーは、後述の<トナーの構成>で詳述するように、乳化重合凝集法や乳化凝集法に代表されるサブミクロンサイズの重合体一次粒子をトナーサイズであるミクロンサイズまで凝集させる方法を用いて得られる。

乳化重合凝集法は、水系媒体中で不飽和二重結合を有するモノマーをラジカル重合しトナーサイズ以下のサブミクロンサイズの重合体一次粒子を得た後、その重合体一次粒子をトナーサイズであるミクロンサイズまで凝集させる方法である。乳化凝集法は、ポリエステル樹脂等を高圧条件及びまたは溶剤存在下で水中に微粒子化しトナーサイズ以下であるサブミクロンサイズの重合体一次粒子とし、その後その重合体一次粒子をトナーサイズであるミクロンサイズまで凝集させる方法である。

いずれの方法においても、ミクロンサイズまで凝集させる凝集工程では、少なくともブラック顔料粒子と重合体一次粒子とを凝集させて、粒子凝集体を作成する。その後、熟成・融着工程を経て、粒子凝集体の円形化を行い、トナー母粒子を得る。

[0020] <本発明について>にて詳述した本発明で規定する範囲を満たすブラックトナーを得るには、トナー母粒子中にブラック顔料粒子を均一に分散させる必要がある。トナー母粒子中にブラック顔料粒子を均一に分散させるためには、前記粒子凝集体の作製の初期段階で、ブラック顔料粒子同士で凝集せず、重合体一次粒子と凝集するように制御することが重要である。換言すれば、粒子凝集体の作成の初期段階において、重合体一次粒子の凝集速度をブラック顔料粒子の凝集速度と同等とする、あるいは、重合体一次粒子の凝集速

度をブラック顔料粒子の凝集速度より速くするといった制御が重要である。

[0021] 本発明のように、トナー母粒子全体にブラック顔料粒子を細かく均一に分散させる場合、ブラック顔料粒子の一次粒子径が小さくなり、ブラック顔料の凝集速度が速くなる。この状況において、ブラック顔料同士が凝集してトナー母粒子中のブラック顔料粒子の粒径が大きくなることを防ぐために、重合体一次粒子とブラック顔料粒子が交互に凝集しやすくなるように、重合体一次粒子の凝集速度とブラック顔料粒子の凝集速度との差を小さくする凝集工程の条件を設定する必要がある。

[0022] 本発明者の検討の結果、凝集工程の条件を以下のいずれかの条件に設定することにより、トナー母粒子全体にブラック顔料粒子を細かく均一に分散させることが可能であると分かった。

[0023] (1) ブラック顔料添加時の温度調整

凝集工程を行う際に、重合体一次粒子の分散液を攪拌槽に仕込んでおき、該攪拌槽系の内温を25℃から30℃に調整した上で、ブラック顔料分散液を滴下して添加することで、前記凝集速度の差を制御する。

攪拌槽系の内温が25℃よりも低いときは、ブラック顔料粒子の凝集速度が重合体一次粒子の凝集速度より速くなり、トナー母粒子中のブラック顔料分散粒径が大きくなるおそれがある。

攪拌槽系の内温が30℃よりも高いときは、重合体一次粒子の凝集速度がブラック顔料粒子の凝集速度より速くなり、ブラック顔料がトナー母粒子中に取り込まれにくくなり、色強度の低いトナーになるおそれがある。

[0024] (2) 攪拌速度を低速に調整

凝集工程を行う際に、攪拌槽に備えられた攪拌翼の回転速度を一定の速度以下と低く設定することで、前記凝集速度の差を制御する。

たとえば直径12.5cmの容器に1200gの材料を投入し、直径11cmの攪拌翼で攪拌する場合、回転数を250rpm以下にする。

攪拌速度が前記回転数の範囲より速い場合は、ブラック顔料粒子の凝集速度が重合体一次粒子の凝集速度より速くなり、トナー母粒子中のブラック顔

料分散粒径が大きくなるおそれがある。

攪拌速度が前記回転数の範囲より遅い場合は、重合体一次粒子の凝集速度がブラック顔料粒子の凝集速度より速くなり、ブラック顔料がトナー母粒子中に取り込まれにくくなり、色強度の低いトナーになるおそれがある。

[0025] (3) 凝集剤の添加量を調整

凝集剤として、2価または3価の塩を添加する際に、塩の添加量を重合体一次粒子100質量部に対して、固形分比で0.1質量部以上1.0質量部以下にする。

凝集剤の添加量が0.1質量部よりも少ないときは、ブラック顔料粒子の凝集速度が重合体一次粒子の凝集速度より速くなり、トナー母粒子中のブラック顔料分散粒径が大きくなるおそれがある。

凝集剤の添加量が1.0質量部よりも多いときは、重合体一次粒子の凝集速度がブラック顔料粒子の凝集速度より速くなり、ブラック顔料がトナー母粒子中に取り込まれにくくなり、色強度の低いトナーになるおそれがある。

[0026] (4) ブラック顔料の調整

ブラック顔料分散液に用いるブラック顔料粒子の体積平均一次粒径を20nm以下とする。好ましくは、ブラック顔料として、揮発分2.0%以下のカーボンブラックを用いる。更に好ましくは、ブラック顔料として、顔料表面のpHが6以上8以下のカーボンブラックを用いる。このような範囲を満たすカーボンブラックは、カーボンブラック表面の官能基量が少なく、ブラック顔料分散液を調製した際に、カーボンブラック同士が凝集し難いものと推定される。これにより、トナーとした際にも、トナー中におけるカーボンブラックの分散性を良好に維持することができるものと考えられる。

[0027] サブミクロンサイズの重合体一次粒子をトナーサイズであるミクロンサイズまで凝集させるトナー製造過程において、凝集工程の条件を上記(1)乃至(4)の少なくともいずれかの条件に設定することにより、トナー母粒子全体にブラック顔料を細かく均一に分散させることができる。このようにして得られた本発明のブラックトナーは、従来のブラックトナーよりも帯電性

が低く、また帯電性の経時変化が少なく、温度及び湿度などの環境からの影響を受けにくいといった効果を奏する。そのため、色強度以外にも、かぶり、カスレ、飛散などの印刷特性が経時変化や環境変化を受けず、安定な性能のトナーを提供することができる。

[0028] <トナーの構成、トナー母粒子及びトナーの製造方法について>

本発明により製造されるブラックトナーは、少なくとも結着樹脂及びブラック顔料を含む。

[結着樹脂]

ブラックトナーを構成する結着樹脂としては、トナーに用い得ることが知られているもののなかから適宜選択して用いればよい。例えば、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。これらの樹脂は単独で用いることも、いくつかを併用することもできる。

[0029] [重合体一次粒子]

重合体一次粒子は水等の溶媒中に分散された状態で前記凝集工程に用いられる。

[0030] 重合体一次粒子分散液の調製方法としては、いくつかの方法が挙げられる。

例えば、後に記載する従来の乳化重合凝集法によりトナーを製造する場合には、スチレン系あるいは（メタ）アクリル系単量体を構成要素とする重合体一次粒子は、スチレン系あるいは（メタ）アクリル系単量体と、必要に応じ連鎖移動剤を、乳化剤を用いて乳化重合することによって重合体一次粒子

分散液が得られる。

[0031] また、別の方法としては、従来の乳化凝集法によりトナーを製造する場合に行われるように、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法で前記結着樹脂を得た後、水系媒体と混合し、樹脂の融点かガラス転移温度のいずれかの高い温度以上に加熱して樹脂の粘性を下げて、剪断力を与えて乳化することで、重合体一次粒子分散液が得られる。剪断力を与えるための乳化機としては、例えば、ホモジナイザー、ホモミキサー、加圧ニーダー、エクストルーダー、メディア分散機等が挙げられる。

[0032] 乳化重合凝集法に用いられる重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂は乳化重合法により重合可能な1種又は2種以上の重合性モノマーを適宜用いればよい。

この際、各重合性モノマーは別々に加えても、予め複数の重合性モノマーを混合しておいて同時に添加してもよい。更に、重合性モノマー添加途中で重合性モノマー組成を変化させることも可能である。また、重合性モノマーはそのまま添加してもよいし、予め水や乳化剤等と混合、調製した乳化液として添加することもできる。

[0033] 重合性モノマー中には、酸性基を有するモノマー、とくに（メタ）アクリル酸があるのがよい。重合体一次粒子としてのバインダー樹脂を構成する全重合性モノマー100質量%中に占める酸性基を有するモノマーの合計量の割合は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上である。上限は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは2質量%以下である。

上記範囲である場合、得られる重合体一次粒子の分散安定性が向上し、凝集工程において粒子形状や粒子径の調整を行いやすくなる。

[0034] その他のモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-n-ブチルスチレン、*p*-n-ニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ

ル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、*N*-プロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*，*N*-ジプロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミド等が挙げられる。重合性モノマーは、単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。

[0035] また、上述した重合性モノマー等を組み合わせて用いる中でも、好ましい実施態様として酸性モノマーとその他のモノマーを組み合わせて用いるのがよい。より好適には、酸性モノマーとして（メタ）アクリル酸を用い、その他のモノマーとしてスチレン類、（メタ）アクリル酸エステル類の中から選択される重合性モノマーを用いるのがよく、更に好適には酸性モノマーとして（メタ）アクリル酸を用い、その他のモノマーとしてスチレンと（メタ）アクリル酸エステル類との組み合わせを用いるのがよく、特に好適には酸性モノマーとして（メタ）アクリル酸を用い、その他のモノマーとしてスチレンとアクリル酸 *n*-ブチルとの組み合わせで用いるのがよい。尚、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

[0036] 更に、重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂として架橋樹脂を用いることも好ましい。その場合、上述の重合性モノマーと共用される架橋剤としてラジカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられる。多官能性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、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、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、架橋剤として反応性基をペンダントグループに有する重合性モノマー、例えばグリ

シジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることも可能である。中でもラジカル重合性の2官能性モノマーが好ましく、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレートが特に好ましい。

[0037] これら多官能性モノマー等の架橋剤は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂として架橋樹脂を用いる場合は、樹脂を構成する全重合性モノマー中に占める多官能性モノマー等の架橋剤の配合率は、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、更に好ましくは0.3質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0038] 乳化重合に用いる乳化剤としては公知のものが使用できるが、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤からなる群の中から選ばれる1種又は2種以上の乳化剤を併用して用いることができる。

[0039] カチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

[0040] アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0041] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

[0042] 乳化剤の使用量は、通常、重合性単量体100質量部に対して1～10質量部とされ、また、これらの乳化剤に、例えば、部分又は完全ケン化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース

等のセルロース誘導体類等の1種又は2種以上を保護コロイドとして併用することができる。

重合開始剤としては、例えば、過酸化水素；過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物類；レドックス系開始剤等が用いられる。それらは1種又は2種以上が、通常、重合性単量体100質量部に対して0.1～3質量部程度の量で用いられる。中でも、重合開始剤としては少なくとも一部又は全部が過酸化水素又は有機過酸化物類であるのが好ましい。

前記重合開始剤は、何れも重合性モノマー添加前、添加と同時に、添加後の何れの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

[0043] 乳化重合に際しては、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することもできるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブROMOMETAN等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は2種類以上の併用でもよく、全重合性モノマーに対して通常5質量%以下の範囲で用いられる。また、反応系には、更に、pH調整剤、重合度調節剤、消泡剤等を適宜配合することができる。

[0044] 乳化重合は、上記の重合性モノマーを重合開始剤の存在下で重合するが、重合温度は、通常50～120℃、好ましくは60～100℃、更に好ましくは70～90℃である。乳化重合により得られた重合体一次粒子の体積平均径(M_v)は、通常0.02μm以上、好ましくは0.05μm以上、更に好ましくは0.1μm以上であり、通常3μm以下、好ましくは2μm以下、更に好ましくは1μm以下である。粒径が前記範囲未満では、凝集速度の制御が困難となる場合があり、前記範囲超過では、凝集して得られるトナーの粒径が大きくなりやすく、目的とする粒径のトナーを得ることが困難と

なる場合がある。

[0045] [ブラック顔料]

本発明において、ブラック顔料は特に限定されないが、ブラック顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックについては、前述した<本発明を得るための方法について>の「(4) ブラック顔料の調整」に記載の通りである。

[0046] 前記ブラック顔料分散液は、水100質量部に対して、ブラック顔料を10～30質量部、乳化剤を1～15質量部加えて公知の方法にて調製される。

ブラック顔料分散液中のブラック顔料分散体の体積平均径は、分散液の調製途中でモニターしながら行い、最終的にブラック顔料分散液中のブラック顔料分散体の体積平均径(M_v)を0.01μm以上3μm以下とするのがよく、より好適には0.05μm以上0.5μm以下の範囲に制御することが好ましい。

[0047] [樹脂微粒子]

本発明においては、乳化重合により得た重合体一次粒子を含む分散液に、ブラック顔料分散液と、必要に応じて、後述する帯電制御剤、ワックス等の分散液を添加して混合分散液を調製し、次いで、この混合分散液中の一次粒子を凝集させて芯粒子とし、芯粒子に樹脂微粒子等を固着又は付着させ、融着させて得られた粒子を洗浄、乾燥することによりトナー母粒子を得ることが好ましい。

樹脂微粒子は、上記重合体一次粒子と同様の方法で製造してもよく、その構成は特に限定されないが、樹脂微粒子としてのバインダー樹脂を構成する全重合性モノマー100質量%中に占める極性モノマーの合計量の割合は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上である。上限は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下である。上記範囲である場合、得られる樹脂微粒子の分散安定性が向上し、凝集工程において粒子形状や粒子径の調整を行

いやすくなる。

[0048] また、樹脂微粒子としてのバインダー樹脂を構成する全重合性モノマー 100 質量%中に占める極性モノマーの合計量の割合が、重合体一次粒子としてのバインダー樹脂を構成する全重合性モノマー 100 質量%中に占める極性モノマーの合計量の割合よりも小さい方が、凝集工程において粒子形状や粒子径の調整を行いやすくなり、微粉の発生が抑制でき、帯電特性に優れたものとなる点で好ましい。

[0049] また、樹脂微粒子としてのバインダー樹脂の T_g が、重合体一次粒子としてのバインダー樹脂の T_g よりも高い方が、保存安定性等の点から好ましい。

[0050] 前記ブラック顔料の含有割合は、得られるトナーが現像により可視像を形成するのに十分な量であればよく、例えば、トナー中に 1～25 質量部の範囲が好ましく、更に好ましくは 1～15 質量部、特に好ましくは 3～12 質量部である。

[0051] [ワックス]

ブラックトナーには、離型性付与のためワックスを配合することが好ましい。ワックスとしては、離型性を有するものであればいかなるものも使用可能であり、特に限定はされない。具体的には、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、又は部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

[0052] これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は 3

0℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、ワックスの融点は100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下が特に好ましい。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出しべたつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着性が劣る。また更に、ワックスの化合物種としては、脂肪族カルボン酸と一価若しくは多価アルコールとから得られるエステル系ワックスが好ましく、エステル系ワックスの中でも炭素数が20～100のものが好ましい。

[0053] 上記ワックスは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適宜選択することができる。ワックスの使用量はトナー100質量部に対して、好ましくは4～20質量部、特に好ましくは6～18質量部、更に好ましくは8～15質量部である。また、トナーの体積中位径（ D_v50 ）が7 μm 以下の場合、即ち、トナーが小粒径である場合には、ワックスの使用量の増加に伴いワックスのトナー表面への露出が極端に激しくなりトナーの保存安定性が悪くなる。本発明のトナーは、上記範囲のようにワックスの使用量が多い場合であっても、従来のトナーと比較して上記トナー特性の悪化を招くことがない粒度分布がシャープな小粒径のトナーである。

[0054] ワックスは重合体一次粒子に含有させても、樹脂微粒子に含有させてもよい。ただし、通常はワックスの使用量の増加に伴い凝集制御が悪化して粒子径分布がブロードになる傾向にある。

そのため、乳化重合凝集法におけるワックスの配合方法としては、予め水中に体積平均径（ M_v ）0.01～2.0 μm 、より好ましくは0.01～0.5 μm に乳化分散したワックス分散液を乳化重合時に添加するか、又は凝集工程で添加することが好ましい。トナー中に好適な分散粒径でワックスを分散させるためには、乳化重合時にワックスをシードとして添加することが好ましい。シードとして添加することにより、ワックスが内包された重合体一次粒子が得られるので、ワックスがトナー表面に多量に存在することがなく、トナーの帯電性や耐熱性の悪化を抑制することができる。重合体一次

粒子に占めるワックス含有量は、好ましくは4～30質量%、より好ましくは5～20質量%、特に好ましくは7～15質量%となるよう計算して用いられる。

[0055] [帯電制御剤]

ブラックトナーには、帯電量、帯電安定性付与のため、帯電制御剤を配合してもよい。帯電制御剤としては、従来公知の化合物が使用される。例えば、ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、アゾ化合物の金属錯体、ナフトール系化合物、ナフトール系化合物の金属化合物、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩及びこれらの混合物が挙げられる。

帯電制御剤の配合量は樹脂100質量部に対し、0.1～5質量部の範囲が好ましい。

[0056] 乳化重合凝集法においてトナー中に帯電制御剤を含有させる場合は、乳化重合時に重合性モノマー等とともに帯電制御剤を配合するか、重合体一次粒子及び着色剤等とともに凝集工程で配合するか、重合体一次粒子及び着色剤等を凝集させてほぼトナーとして適当な粒径となった後に配合する等の方法によって配合することができる。これらのうち、帯電制御剤を、乳化剤を用いて水中で乳化分散させ、体積平均径(Mv)0.01 μ m～3 μ mの乳化分散液として使用することが好ましい。乳化凝集時における帯電制御剤分散液の配合は、凝集後のでき上がりのトナー母粒子中に0.1～5質量%となるように計算して用いられる。

[0057] 前記の分散液中の重合体一次粒子、着色剤分散粒子、ワックス分散粒子、帯電制御剤分散粒子等の体積平均径(Mv)は、実施例に記載の方法でナノトラックを用いて測定し、その測定値として定義される。

[0058] [凝集工程]

乳化重合凝集法における凝集工程においては、上述した、重合体一次粒子、ブラック顔料粒子、必要に応じて帯電制御剤、ワックス等の配合成分は、同時にあるいは逐次に混合するが、予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、帯電制御剤分散液、ワックス微粒

子分散液を各々作製しておく。

[0059] 乳化重合凝集法におけるブラック顔料の配合方法としては、重合体一次粒子分散液を仕込んだのち、ブラック顔料分散液をポンプで一定速度にて滴下して添加する。その際、ポンプの流速を調整して、ブラック顔料分散液の添加時間を制御する。その後、これを凝集させて粒子凝集体とする。ブラック顔料は、乳化剤の存在下で水中にサンドミル、ビーズミル等の機械的手段により乳化させた状態で用いるのが好ましい。乳化凝集時における着色剤分散液の配合は、凝集後のでき上がりのトナー母粒子中に2～10質量%となるように計算して用いられる。

[0060] 前記の凝集処理は通常、攪拌槽内で、加熱する方法、電解質を加える方法、これらを組み合わせる方法等がある。一次粒子を攪拌下に凝集してほぼトナーの大きさに近い粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と攪拌による剪断力とのバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか又は電解質を加えることによって凝集力を大きくすることができる。

[0061] 凝集剤として、具体的には、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等の電解質が挙げられる。これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が好ましい。

[0062] 前記電解質の配合量は、電解質の種類、目的とする粒径等によって異なるが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、通常0.05～25質量部、好ましくは0.1～15質量部、更に好ましくは0.1～10質量部である。配合量が前記範囲未満の場合は、凝集反応の進行が遅くなり、凝集反応後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残る場合や、得られた粒子凝集体の平均粒径が目的の粒径に達しない等の場合がある。また、前記範囲の上限を超えた場合は、急速な凝集となりやすく粒径の制御が困難となり、得られた凝集粒子中に粗粉や不定形のものが含まれる等の問題を生じる場合がある。

[0063] ここで、特定範囲のトナー母粒子の粒径に制御する方法として、電解質の

配合量を抑える方法を採用してもよい。一般に、電解質の配合量を抑えると粒子の成長速度が遅くなり、生産効率の点で工業的に好ましくない。しかしながら、工業的見地に反して、敢えて電解質の配合量を抑えることによって特定範囲の粒径に制御できる。

[0064] また、電解質を加えて凝集を行う場合の凝集温度は、 $20\sim70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $30\sim60^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

ここで、凝集工程前の温度を制御することも特定範囲のトナー母粒子の粒径に制御する方法の一つである。

ブラック顔料分散液は、 20°C 未満の低い温度では、ブラック顔料と重合体一次粒子間の凝集よりもブラック顔料同士の凝集が起こりやすい。その結果、トナー中でのブラック顔料の分散状態が悪くなる。

そこで、凝集工程中におけるブラック顔料添加時の反応槽内の温度を $20^{\circ}\text{C}\sim30^{\circ}\text{C}$ に調整し、ブラック顔料添加後さらに、凝集剤として電解質を添加した後に反応槽内の温度を $30^{\circ}\text{C}\sim60^{\circ}\text{C}$ に加温し、凝集反応による粒径成長を進めることで、ブラック顔料の分散状態が良好で且つ粒度分布がシャープで微粉および粗粉が少ないトナー母粒子を作製することができる。

[0065] 凝集に要する時間は装置形状や処理スケールにより最適化されるが、トナー母粒子の粒径を目的とする粒径に到達するためには、前記範囲内の温度で通常、少なくとも30分以上保持することが望ましい。所定の温度へ到達するまでの昇温は、一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温することもできる。

[0066] 本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集体に、必要に応じて樹脂微粒子（重合体一次粒子）分散液を添加して粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着させてコアシェル構造のトナー母粒子を形成することができる。本発明の製造方法は、コア層とシェル層を有するコアシェル構造のトナー母粒子を形成する場合に、コア層を形成する場合に適用することが好ましい。

[0067] 前記の帯電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子凝集体を含む分散液に帯電制御剤を加えた後に樹脂微粒子を加えることが好ましい。

[0068] [熟成工程]

乳化重合凝集法においては、凝集で得られた粒子凝集体の安定性を増すために、分散安定剤として乳化剤やpH調整剤を添加して粒子同士の凝集力を低下させ、トナー母粒子の成長を止めた後に、凝集した粒子間の融着を起こす熟成工程を加えることが好ましい。

[0069] ここで、本発明のトナーは、粒度分布がシャープであることが好ましく、特定範囲の粒径に制御する方法として、熟成工程で乳化剤やpH調整剤を添加する工程の前に攪拌回転数を低下させる、即ち、攪拌によるせん断力を下げる方法が挙げられる。

[0070] 熟成工程では、加熱により結着樹脂の粘度を下げ円形化させるが、そのまま加熱するとトナー母粒子径の成長が停止しないため、加熱による粒子径の成長を停止させる目的で、通常、分散安定剤として、乳化剤やpH調整剤を添加したり、攪拌回転数を上げたりしてせん断力をかけることができる。

[0071] また、分散安定剤を添加する工程の前でなくとも、攪拌回転数を下げて凝集粒子へのせん断力を低減させても特定の粒度分布のトナーを得ることができる。ただし、分散安定剤の配合量を調整できる点を考慮すると、分散安定剤を添加する工程の前に行うことの方が好ましい。

[0072] 熟成工程の温度は、好ましくは一次粒子を構成するバインダー樹脂のT_g以上、より好ましくは前記T_gより5℃高い温度以上であり、また、好ましくは前記T_gより80℃高い温度以下、より好ましくは前記T_gより50℃高い温度以下である。また、熟成工程に要する時間は、目的とするトナーの形状により異なるが、一次粒子を構成する重合体のガラス転移温度以上に到達した後、通常0.1～10時間、好ましくは1～6時間保持することが望ましい。

[0073] なお、乳化重合凝集法においては、前記凝集工程以降、好ましくは熟成工程以前又は熟成工程中の段階で、乳化剤を添加するか、凝集液のpH値を上げることが好ましい。ここで用いられる乳化剤としては、前記の重合体一次粒子を製造する際に用いることのできる乳化剤から1種以上を選択して用い

ることができるが、特に重合体一次粒子を製造した際に用いた乳化剤と同じものを用いることが好ましい。

[0074] 乳化剤を配合する場合の配合量は限定されないが、混合分散液の固形成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 1 質量部以上、更に好ましくは 3 質量部以上であり、また、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。凝集工程以降、熟成工程の完了前の間に乳化剤を添加するか、凝集液の pH 値を上げることにより、凝集工程で凝集した粒子凝集体同士の凝集等を抑制することができ、熟成工程後のトナー中に粗大粒子が生じることを抑制できる。

[0075] このような加熱処理により、凝集体における一次粒子同士の融着一体化がなされ、凝集体としてのトナー母粒子形状も球形に近いものとなる。熟成工程前の粒子凝集体は、一次粒子の静電的あるいは物理的凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する重合体一次粒子は互いに融着しており、トナー母粒子の形状も球状に近いものとするのが可能となる。このような熟成工程によれば、熟成工程の温度及び時間等を制御することにより、一次粒子が凝集した形状である葡萄型、融着が進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができる。

[0076] 前記の各工程を経ることにより得た粒子凝集体は、公知の方法に従って固／液分離し、粒子凝集体を回収し、次いで、これを必要に応じて洗浄した後、乾燥することにより目的とするトナー母粒子を得ることができる。

[0077] また、前記の乳化重合凝集法により得られた粒子の表面に、例えば、スプレードライ法、in-situ法、或いは液中粒子被覆法等の方法によって、更に、重合体を主成分とする外層を、好ましくは 0.01～0.5 μm の厚みで形成させることによって、カプセル化されたトナー母粒子とすることもできる。

[0078] また、乳化重合凝集法トナーにおいては、フロー式粒子像分析装置 FPI

A-3000（マルバーン社製）を用いて測定した平均円形度が好ましくは0.90以上、より好ましくは0.92以上、更に好ましくは0.95以上である。球形に近いほど粒子内での帯電量の局在化が起こりにくく、現像性が均一になる傾向にあるが、完全な球状トナーを作ることは製造上困難であるので、前記平均円形度は、好ましくは0.995以下、より好ましくは0.990以下である。

[0079] また、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（以下、「GPC」と略す場合がある。）におけるピーク分子量のうち少なくとも1つが、好ましくは1万以上、より好ましくは1.5万以上、更に好ましくは2万以上であり、好ましくは10万以下、より好ましくは8万以下、更に好ましくは5万以下である。ピーク分子量が何れも前記範囲より低い場合は、非磁性一成分現像方式における機械的耐久性が悪化する場合があり、ピーク分子量が何れも前記範囲より高い場合は、低温定着性や定着強度が悪化する場合がある。

[0080] トナーのTHF不溶分は、セライト濾過による質量法で測定した場合、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であるのがよい。前記範囲にない場合は、機械的耐久性と低温定着性の両立が困難となる場合がある。

[0081] 乳化重合凝集法トナーの帯電性は、正帯電であっても負帯電であってもよく、トナーの帯電性の制御は、帯電制御剤の選択及び含有量、外添剤の選択及び配合量等によって調整することができる。

[0082] [外添剤及びトナー化]

こうして得られたトナー母粒子には、流動性や現像性を制御する為に、トナー母粒子表面に公知の外添剤が配合されてトナーとなってもよい。外添剤としては、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、タルク、ハイドロタルサイト等の金属酸化物や水酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタ

ン酸金属塩、窒化チタン、窒化珪素等の窒化物、炭化チタン、炭化珪素等の炭化物、アクリル系樹脂やメラミン樹脂等の有機粒子等が挙げられ、複数組み合わせることが可能である。中でも、シリカ、チタニア、アルミナが好ましく、また、例えばシランカップリング剤やシリコンオイル等で表面処理されたものがより好ましい。

その平均一次粒子径は1～500nmの範囲が好ましく、より好ましくは5～100nmの範囲がよい。また、前記粒径範囲において小粒径のものと大粒径のものとを併用することも好ましい。外添剤の配合量の総量は、トナー母粒子100質量部に対して0.05～10質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～5質量部である。

[0083] [その他]

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーを磁力により静電潜像部に搬送するためのキャリアを共存させた磁性二成分現像剤用、又は、磁性粉をトナー中に含有させた磁性一成分現像剤用、或いは、現像剤に磁性粉を用いない非磁性一成分現像剤用の何れに用いてもよい。本発明の効果を顕著に発現するためには、特に非磁性一成分現像方式用の現像剤として用いるのが好ましい。

[0084] 前記磁性二成分現像剤として用いる場合には、トナーと混合して現像剤を形成するキャリアとしては、公知の鉄粉系、フェライト系、マグネタイト系キャリア等の磁性物質又は、それらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性樹脂キャリアを用いることができる。キャリアの被覆樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が利用できるが、これらに限定されるものではない。キャリアの平均粒径は、特に制限はないが10～200 μ mの平均粒径を有するものが好ましい。これらのキャリアは、トナー1質量部に対して5～100質量部使用することが好ましい。

実施例

[0085] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「質量部」を意味する。

各粒子径及び円形度、電気伝導度、熱特性等は次のように測定した。

[0086] <中位径測定 (D50)>

1ミクロン未満の中位径 (D50) を有す粒子の中位径 (D50) は、日機装株式会社製型式 Microtrac Nanotrac 150 (以下ナノトラックと略す) および同社解析ソフト Microtrac Particle Analyzer Ver10.1.2-019EE を用い、電気伝導度が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を溶媒とし、溶媒屈折率: 1.333、測定時間: 120秒、測定回数: 5回の測定条件で取り扱い説明書に記載された方法で測定し、その平均値を求めた。その他の設定条件は、粒子屈折率: 1.59、透過性: 透過、形状: 真球形、密度: 1.05とした。

[0087] <体積中位粒径測定 (Dv50)>

1ミクロン以上の体積中位粒径 (Dv50) を有す粒子の体積中位粒径 (Dv50) は、ベックマン・コールター社製マルチサイザー III (アパーチャー径 $100 \mu\text{m}$: 以下、マルチサイザーと略す) を用い、同社アイソトン III を分散媒として、分散質濃度 0.03% になるように分散させて測定した。

[0088] <平均円形度測定>

平均円形度は、分散質を分散媒 (セルシース: シスメックス社製) に 5720~7140個/ μl となるように分散させ、フロー式粒子分析装置 (FPIA3000: シスメックス社製) を用いて、HPF (高倍率撮像) モードにより、HPF 分析量 $0.35 \mu\text{l}$ 、HPF 検出量 2000~2500個の条件下で測定した。

[0089] <電気伝導度測定>

電気伝導度の測定は、導電率計 (アズワン株式会社製の CyberScan CON100) を用いて行なった。

[0090] <重量平均分子量 (M_w)>

重合体一次粒子分散液、シェル粒子分散液の乾燥品のTHF可溶成分を、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

装置：東ソー社製GPC装置 HLC-8020、カラム：ポリマーラボラトリー社製PL-gel Mixed-B 10 μ 、溶媒：THF、試料濃度：0.1質量%、検量線：標準ポリスチレン

[0091] <ガラス転移温度 (T_g) 測定>

セイコー電子工業株式会社製の示差熱分析装置 (DSC200) を用いて、昇温速度10℃/分の条件で測定した。T_gは、DSC曲線のベースラインの延長線と吸熱カーブで最大傾斜を示す接線との交点から求めた。

[0092] <BET (N₂吸着比表面積) の測定>

Mountech社のAutomatic Surface Area Analyzerで、キャリアガスにヘリウムを用いて、サンプル0.5gを200℃で20min脱気したのち測定した。

[0093] [実施例1]

<ブラック着色剤分散液Bk1の調製>

プロペラ翼を備えた攪拌機の容器に、三菱カーボンブラック#960 (三菱化学社製、N₂吸着比表面積260m²/g DBP (ジブチルフタレート) 吸収量69cm³/100g 揮発分1.5%) 20部、20%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (以下、20%DBS水溶液と略す) 1部、非イオン界面活性剤 (花王社製、エマルゲン120) 4部、導電率が2 μ S/cmのイオン交換水75部を加えて予備分散して顔料プレミックス液を得た。プレミックス後の分散液中カーボンブラックの体積累積50%径D_{v50}は約90 μ mであった。上記プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、ワンパス分散を行った。なお、ステータの内径は120mm ϕ 、セパレータの径が60mm ϕ 、分散用のメディアとして直径が50 μ mのジルコニアビーズ (真密度6.0g/cm³) を用いた。ステータ

の有効内容積は約2リットルであり、メディアの充填容積は1.4リットルとしたので、メディア充填率は70%である。ロータの回転速度を一定（ロータ先端の周速が約11m/sec）として、供給口より前記プレミックススラリーを無脈動定量ポンプにより供給速度約40リットル/hrで供給し、所定粒度に達した時点で排出口より製品を取得した。なお、運転時にはジャケットから約10℃の冷却水を循環させながら行い、ブラック着色剤分散液Bk1を得た。

[0094] <ワックス分散液A1の調製>

エステルワックス ニッサンエレクトールWE-10（日油社製、カタログ値融点69℃、0.1%重量減少時間19分）29.8部、デカグリセリンデカベヘネート（酸価3.2mgKOH/g、水酸基価27mgKOH/g）0.24部、20%DBS水溶液2.75部、脱塩水67.25部を90℃に加熱して20分間攪拌した。次いで、100℃加熱下で、高压乳化機を用いて30MPaの加圧条件で循環乳化を開始し、ナノトラックで粒子径を測定し中位径（D50）が245nm以下になるまで分散してワックス分散液A1を作製した。最終粒径（D50）は、232nmであった。

[0095] <重合体一次粒子分散液B1の調製>

攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器にワックス分散液A1 36.3部、脱塩水260部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。

その後、攪拌を続けたまま下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を300分かけて添加した。このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液1を重合開始30分後から270分かけて添加した。その後開始剤水溶液2を120分かけて添加した。その後、攪拌下で内温90℃のまま60分保持した。

[モノマー類]

スチレン	69.1部
アクリル酸ブチル	30.9部

アクリル酸	1.5部
-------	------

トリクロロブロメタン	1.0部
------------	------

ヘキサンジオールジアクリレート	0.5部
-----------------	------

[乳化剤水溶液]

20%DBS水溶液	1.0部
-----------	------

脱塩水	67.5部
-----	-------

[開始剤水溶液1]

8%過酸化水素水溶液	15.5部
------------	-------

8%L-(+)アスコルビン酸水溶液	15.5部
-------------------	-------

[開始剤水溶液2]

8%L-(+)アスコルビン酸水溶液	14.2部
-------------------	-------

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液B1を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径(D50)は203nmだった。重量平均分子量(Mw)は40300だった。Tgは37℃だった。

[0096] <ワックス分散液A2の調製>

ニッサンエレクトールWE-10の代わりにニッサンエレクトールWE P-5(日油社製、カタログ値融点82℃、0.1%重量減少時間55分)を用いる以外はワックス分散液A1と同様にして、ワックス分散液A2を作製した。最終粒径(D50)は、238nmであった。

[0097] <重合体一次粒子分散液B2の調製>

ワックス分散液A1をワックス分散液A2に、モノマー類を以下のように変更した以外は重合体一次粒子分散液B1と同様の方法で、重合体一次粒子分散液B2を得た。ナノトラックを用いて測定した中位径(D50)は205nmだった。重量平均分子量(Mw)は304000だった。Tgは38℃だった。

[モノマー類]

スチレン	65.5部
------	-------

アクリル酸ブチル	34.5部
----------	-------

アクリル酸	1. 5 部
トリクロロブロモメタン	1. 0 部
ヘキサンジオールジアクリレート	0. 7 部

[0098] <コア粒子分散液 C 1 の調製>

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた直径 1 2 . 5 c m の丸底ガラス混合器に重合体一次粒子分散液 B 1 8 5 部（固形分）、重量としては 1 2 0 0 g を投入した。直径 1 1 c m の攪拌棒で、2 5 0 r p m で攪拌しながら内温を 2 5 °C に調整した後、硫酸鉄 7 水和物の 5 % 水溶液を 0. 5 部（固形分）添加し、ブラック着色剤分散液 B k 1 6. 0 部を 5 分かけて添加して均一に混合した後、0. 5 % 硫酸アルミニウム水溶液 0. 3 部（固形分）を 1 5 分かけて添加した。更に 1 3 1 分かけて内温 4 4 °C まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径（ D_{v50} ）を測定したところ、5. 9 5 μm であった。その後、重合体一次粒子分散液 B 2 を 1 5 部（固形分）、1 2 分かけて添加した後、3 0 分攪拌を継続した。その後、2 0 % D B S 水溶液 4. 0 部を添加してから、3 8 分かけて 8 1 °C まで昇温し、5 0 分保持し、その後 3 0 °C まで冷却した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径（ D_{v50} ）を測定したところ、7. 2 8 μm であった。

[0099] 得られた分散液を抜き出し、5 種 C（東洋濾紙社製 N o. 5 C）の濾紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過した。濾紙上に残ったケーキを攪拌機（プロペラ翼）を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を加え攪拌することにより均一に分散させ、その後 3 0 分間攪拌した。この工程をろ液の電気伝導度が 1 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した後、濾紙上に残ったケーキに電気伝導度が 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を分散液濃度 2 0 % になるように加え攪拌することによりコア粒子分散液 C 1 を得た。

[0100] <トナー母粒子 F 1 の製造>

攪拌装置、加熱冷却装置を備えた反応器にコア粒子分散液 C 1 を 7 0 部（

固形分)、脱塩水30部を仕込み、室温で攪拌しながらPAS-J-81(ニッポーメディカル社製、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体25%水溶液、カタログ値重量平均分子量(Mw)870,000)0.107部(固形分)を添加し、室温で15分攪拌した。その後、1N-NaOH水溶液7.5g/1L分散液体積の添加量で添加した後、15分攪拌を継続した。スチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体水分散液(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.7質量%含有、重合平均分子量(Mw):14,200、Tg:70℃、ナノトラックを用いて測定した中位径(D50):24nm、固形分濃度:20質量%)5部(固形分)を滴下し、室温で15分攪拌した。その後、1N-HNO₃水溶液10g/1L分散液体積の添加量で滴下し、15分攪拌を継続した後、分散液を内温45℃まで昇温し、60分保持した後、30℃まで冷却した。洗浄前にマルチサイザー111を用いて測定した体積中位粒径(Dv50)は7.44μmであり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は0.972であった。

[0101] 得られた分散液を抜き出し、5種Cの濾紙を用いてアスピレーターにより吸引ろ過をした。濾紙上に残ったケーキを攪拌機(プロペラ翼)を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が1μS/cmの脱塩水を加え50rpmで攪拌することにより均一に分散させ、その後60分間攪拌した。

この工程を濾液の電気伝導度が2μS/cmになるまで繰り返した後、得られたケーキを40℃に設定された送風乾燥機内で48時間乾燥することにより、トナー母粒子F1を得た。

[0102] <現像用トナーG1の製造>

協立理工社製サンプルミルKR-3内に、トナー母粒子F1を100部投入し、続いて体積平均一次粒径0.1μmでPDMS(ポリジメチルシロキサン)処理されたシリカ微粒子0.8部、体積平均一次粒径0.12μmでPDMS処理されたシリカ微粒子0.8部を添加し計1.5分間攪拌、混合

した。その後、体積平均一次粒径 $0.014\mu\text{m}$ でアルキルシラン処理されたチタニア微粒子 0.3 部、体積平均一次粒径 $0.015\mu\text{m}$ でPDMS処理されたシリカ微粒子 0.4 部、体積平均一次粒径 $0.01\mu\text{m}$ でPDMS／アミノシラン処理されたシリカ微粒子 0.2 部を添加し計 1.5 分間攪拌、混合した。その後、体積一次粒径 $0.2\mu\text{m}$ の樹脂ビーズ 0.2 部を 1.5 分間攪拌、混合し、篩別することにより現像用トナーG1を得た。

[0103] [実施例2]

＜ブラック着色剤分散液Bk2の調製＞

分散剤として、非イオン界面活性剤（花王社製、エマルゲン120）の代わりに非イオン界面活性剤（花王社製、エマルゲンA90）を使用し、20%DBS水溶液を使用しないこと以外は、ブラック着色剤分散液Bk1と同様の方法でブラック着色剤分散液Bk2を得た。

[0104] ＜コア粒子分散液C2の調製＞

ブラック着色剤分散液Bk1のかわりにブラック着色剤分散液Bk2を使用する以外は、コア粒子分散液C1と同様の方法でコア粒子分散液C2を得た。

[0105] ＜トナー母粒子F2の製造＞

コア粒子分散液C1のかわりにコア粒子分散液C2を使用する以外は、トナー母粒子F1と同様の方法でトナー母粒子F2を得た。

洗浄前にマルチサイザー111を用いて測定した体積中位粒径（ D_{v50} ）は $8.76\mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.967 であった。

[0106] ＜現像用トナーG2の製造＞

トナー母粒子F1のかわりにトナー母粒子F2を使用する以外は、現像用トナーG1と同様の方法で現像用トナーG2を得た。

[0107] [比較例1]

＜ブラック着色剤分散液Bk3の調製＞

カーボンブラックとして、#960の代わりにリーガル330R（キャボ

ット社製、 N_2 吸着比表面積 $88 \text{ m}^2/\text{g}$ DBP 吸収量 $70 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$) を使用した以外はブラック着色剤分散液 B k 1 と同様の方法でブラック着色剤分散液 B k 3 を得た。

[0108] <コア粒子分散液 C 3 の調製>

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた直径 12.5 cm の丸底ガラス混合器に重合体一次粒子分散液 B 1 8.5 部（固形分）、重量としては 1200 g を投入した。直径 11 cm の攪拌棒で、 370 rpm で攪拌しながら内温を 10°C に調整した後、硫酸鉄 7 水和物の 5 % 水溶液を 0.5 部（固形分）添加、ブラック着色剤分散液 B k 3 6.0 部を 5 分かけて添加して均一に混合した後、0.5 % 硫酸アルミニウム水溶液 0.05 部（固形分）を 15 分かけて添加した。更に 182 分かけて内温 43.4°C まで昇温した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径 (D_{v50}) を測定したところ、 $5.49 \mu\text{m}$ であった。その後、重合体一次粒子分散液 B 2 を 1.5 部（固形分）、12 分かけて添加した後、30 分攪拌を続けた。その後、20 % D B S 水溶液 4.0 部を添加してから、49 分かけて 81°C まで昇温し、50 分保持し、その後 30°C まで冷却した。ここでマルチサイザーを用いて体積中位粒径 (D_{v50}) を測定したところ、 $6.99 \mu\text{m}$ であった。

[0109] <トナー母粒子 F 3 の製造>

コア粒子分散液 C 1 のかわりにコア粒子分散液 C 3 を使用する以外は、トナー母粒子 F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 3 を得た。

洗浄前にマルチサイザー 111 を用いて測定した体積中位粒径 (D_{v50}) は $7.02 \mu\text{m}$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.975 であった。

[0110] <現像用トナー G 3 の製造>

トナー母粒子 F 1 のかわりにトナー母粒子 F 3 を使用する以外は、現像用トナー G 1 と同様の方法で現像用トナー G 3 を得た。

[0111] [比較例 2]

<ブラック着色剤分散液 B k 4 の調製>

カーボンブラックとして、# 9 6 0 の代わりに # 4 4 (三菱化学社製、N₂ 吸着比表面積 1 1 0 m²/g DBP 吸収量 7 8 c m³/1 0 0 g 揮発分 0 . 8 %) を使用した以外は、ブラック着色剤分散液 B k 1 と同様の方法でブラック着色剤分散液 B k 4 を得た。

[0112] <コア粒子分散液 C 4 の調製>

ブラック着色剤分散液 B k 3 のかわりにブラック着色剤分散液 B k 4 を使用する以外は、コア粒子分散液 C 3 と同様の方法でコア粒子分散液 C 4 を得た。

[0113] <トナー母粒子 F 4 の製造>

コア粒子分散液 C 1 のかわりにコア粒子分散液 C 4 を使用する以外は、トナー母粒子 F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 4 を得た。

洗浄前にマルチサイザー I I I を用いて測定した体積中位粒径 (D_v 5 0) は 7 . 1 5 μ m であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0 . 9 7 4 であった。

[0114] <現像用トナー G 4 の製造>

トナー母粒子 F 1 のかわりにトナー母粒子 F 4 を使用する以外は、現像用トナー G 1 と同様の方法で現像用トナー G 4 を得た。

[0115] [比較例 3]

<ブラック着色剤分散液 B k 5 の調製>

カーボンブラックとして、# 9 6 0 の代わりに MA 0 7 7 (三菱化学社製、N₂ 吸着比表面積 1 3 0 m²/g DBP 吸収量 6 8 c m³/1 0 0 g 揮発分 2 . 8 %) を使用した以外は、ブラック着色剤分散液 B k 1 と同様の方法でブラック着色剤分散液 B k 5 を得た。

[0116] <コア粒子分散液 C 5 の調製>

ブラック着色剤分散液 B k 1 のかわりにブラック着色剤分散液 B k 5 を使用する以外は、コア粒子分散液 C 3 と同様の方法でコア粒子分散液 C 5 を得た。

[0117] <トナー母粒子 F 5 の製造>

コア粒子分散液 C 1 のかわりにコア粒子分散液 C 5 を使用する以外は、トナー母粒子 F 1 と同様の方法でトナー母粒子 F 5 を得た。

洗浄前にマルチサイザー I I I を用いて測定した体積中位粒径 ($D_v 50$) は $7.45 \mu m$ であり、フロー式粒子分析装置で測定した平均円形度は 0.971 であった。

[0118] <現像用トナー G 5 の製造>

トナー母粒子 F 1 のかわりにトナー母粒子 F 5 を使用する以外は、現像用トナー G 1 と同様の方法で現像用トナー G 5 を得た。

[0119] <TEM 観察>

(株) 日立製作所製の H I T A C H I H - 7 5 0 0 形透過電子顕微鏡を用いて観察した。

トナーをショ糖溶液に混合し、 $2 mm$ 径の試料台にのせて、液体窒素で凍結した後、クライオウルトラミクロトームを用いてダイヤモンドナイフで $0.4 \mu m$ 超薄切片を作製した。その切片をメッシュにのせて、倍率 50000 で、TEM 観察を行なった。結果を図 1 ~ 5 に示す。図 1 は現像用トナー G 1 の TEM 写真、図 2 は現像用トナー G 2 の TEM 写真、図 3 は現像用トナー G 3 の TEM 写真、図 4 は現像用トナー G 4 の TEM 写真、図 5 は現像用トナー G 5 の TEM 写真である。

[0120] <TEM 写真の画像処理>

トナー断面の $50 K$ の TEM 写真を以下の手順で画像処理し、ブラック顔料粒子の面積データを得た。

画像処理ソフト Win ROOF 5. 7. 1 (M I T A N I C o r p o r a t i o n) を用いた。

画像処理の強調を行いガンマ値を 0.5 に補正した。

閾値 60 、 100 に設定して、2つの閾値による2値化処理を行なった。

自動計測により、TEM 写真中のブラック顔料の面積、周囲長を測定した。

。

測定値のうち、1ピクセルのデータはノイズとみなして消去した。

残りのデータから面積の平均値、標準偏差値、最大値、および平均周囲長を求めた。

1サンプルにつき3枚のTEM写真について同様の画像処理を行ない、平均値を求めた。結果を表1に示した。

[0121] <耐ブロッキング性>

現像用トナー10gを内径3cm、高さ6cmの円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、温度50℃、湿度55%の環境下に48時間放置した後、トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。判定は以下の通りである。結果を表1に示した。

○：100g未満の荷重で崩れる。

△：200g未満の荷重で崩れる。

×：凝集しており、200g以上の荷重をかけないと崩れない。

[0122] <定着試験>

未定着のトナー像を担持した記録紙（（株）沖データ社製エクセレントホワイト）を用意し、熱ロール定着方式の定着機を用い、以下のように試験した。

定着機は、ローラー直径27mm、ニップ幅9mm、定着速度229mm/secであり、上ローラーにヒーターを有し、ローラー表面がPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）で構成されており、シリコンオイルは塗布されていない。

[0123] <耐ホットオフセット（HOS）性試験>

ローラーの表面温度を175℃から5℃刻みで昇温しながら、付着量約1.0mg/cm²の未定着のトナー像を担持した記録紙を定着ニップ部に搬送し、各定着温度での画像を得た。以下のように耐オフセット性を判定した。結果を表1に示した。

○：205℃でオフセットしない

△：200℃でオフセットしない

×：195℃でオフセットする

[0124] ＜印字色相の測定＞

ローラーの表面温度を170℃に調整し、付着量約0.4mg/cm²の未定着のトナー像を担持した記録紙を定着ニップ部に搬送し、定着画像を得た。

X-rite 938 (X-rite 社) を用いて、定着画像の固定位置で印字濃度を測定した。3点測定し、平均値を求めた。判定は以下のとおりである。結果を表1に示した。

○：L値が15.0以下

×：L値が15.0よりも大きい

[0125] ＜粉体色相の測定＞

各トナー粒子を所定の容器に3g充填し、分光光度計SZ Optical Sensor ((株) 日本電色) を用いて測定した。判定は以下のとおりである。結果を表1に示した。

○：L値が12.0以下

×：L値が12.0よりも大きい

[0126] ＜帯電性＞

キャリアとして関東電化工業(株)製FMU65を使用し、現像用トナーとキャリアとの質量比1:24の混合物10gをガラス製サンプル瓶に入れ、タイテック社製NR-1にて30min間振盪した後、そのうち0.1gを用いて東芝ケミカル(株)製ブローオフ帯電量測定装置を用い、吸引ブローオフ法にて帯電量を測定した。

ブロー条件：0.05kgf/cm²×3秒

吸引圧力：350～400mmH₂O

スクリーン：400メッシュ

帯電量を以下のように判定した。結果を表1に示した。

○：帯電値が15.0μC/g以下

×：帯電値が15.0μC/gよりも大きい

[0127] [表1]

表1

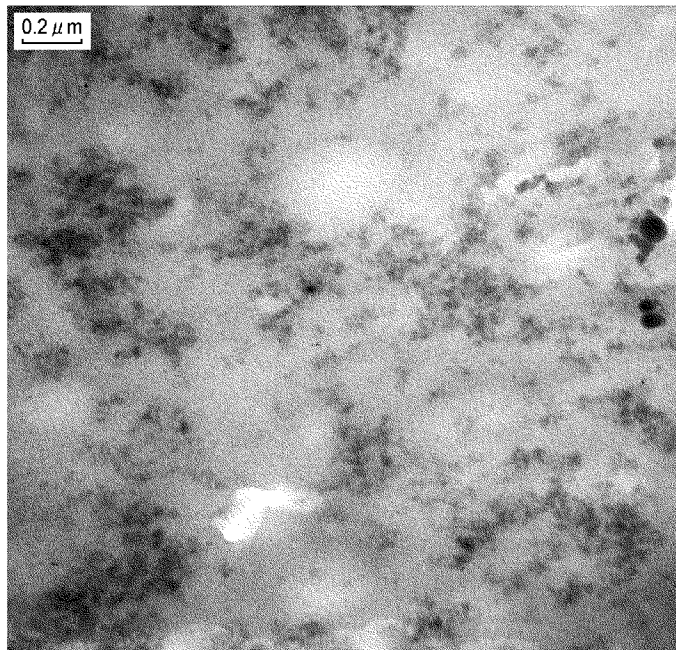
	現像用 トナー	画像処理データ				性能評価				
		顔料断面積 (μm^2)			顔料断面 周囲長 (μm)	定着試験		物性測定		
		平均値	標準偏差	最大値		HOS	印字色相	帯電	紛体色相	耐ブロッ キング
実施例1	G1	5.45×10^{-5}	9.14×10^{-5}	5.33×10^{-4}	1.85×10^{-2}	○	○	○	○	○
実施例2	G2	5.56×10^{-5}	1.69×10^{-4}	2.21×10^{-3}	2.19×10^{-2}	○	○	○	○	○
比較例1	G3	1.77×10^{-4}	5.70×10^{-4}	4.23×10^{-3}	4.25×10^{-2}	×	×	×	×	○
比較例2	G4	1.59×10^{-4}	6.83×10^{-4}	7.56×10^{-3}	3.56×10^{-2}	△	×	×	×	△
比較例3	G5	1.70×10^{-4}	8.43×10^{-4}	8.94×10^{-3}	3.61×10^{-2}	△	×	×	×	△

[0128] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2015年3月17日出願の日本特許出願（特願2015-053424）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

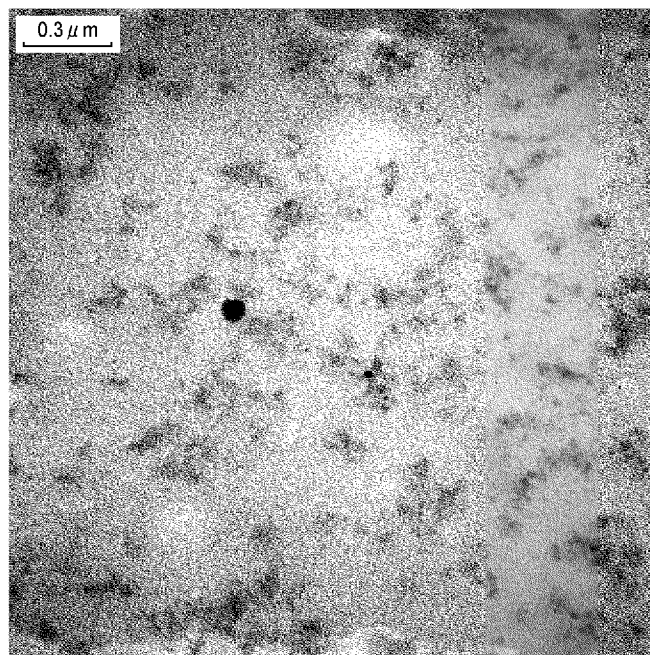
請求の範囲

- [請求項1] ブラック顔料及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用ブラックトナーであって、
- トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の面積の平均値が、 $1.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 以下である静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項2] 前記ブラック顔料粒子の面積の最大値が $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項3] 前記ブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、請求項2に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項4] ブラック顔料及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用ブラックトナーであって、
- トナー断面の倍率5万倍のTEM画像におけるブラック顔料粒子の周囲長が、 $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下である静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項5] 前記ブラック顔料粒子の面積の最大値が $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、請求項4に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項6] 前記ブラック顔料粒子の面積の標準偏差値が $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 以下である、請求項5に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。
- [請求項7] 前記TEM画像は、画像処理ソフト Win ROOF 5.7.1 (MITANI Corporation) を用いて、ガンマ値を0.5に補正し、閾値60、100に設定した後、2つの閾値による2値化処理を行なったものである、請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

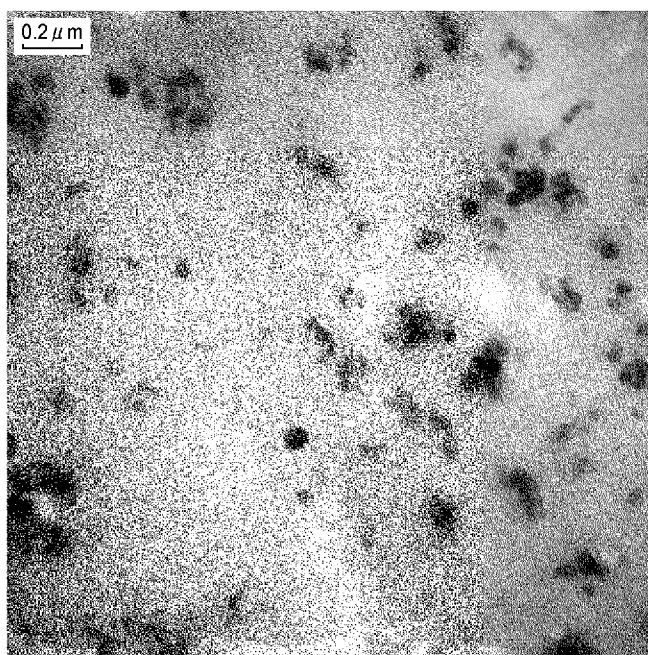
[図1]



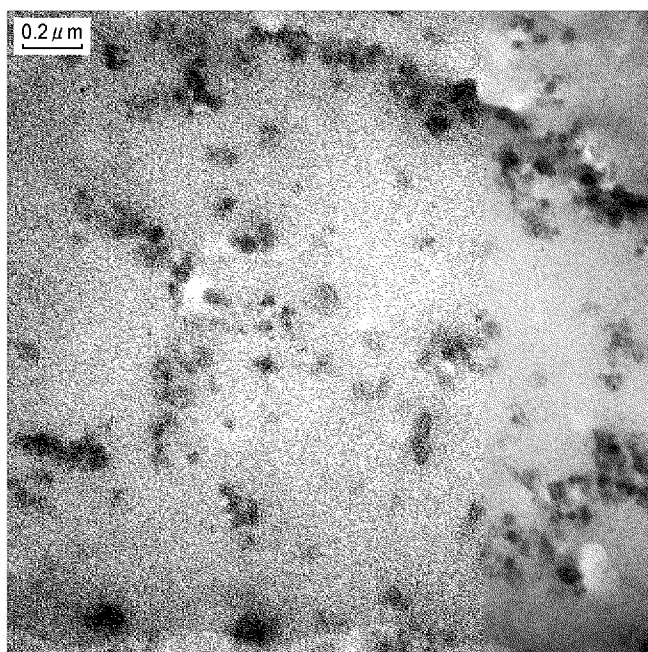
[図2]



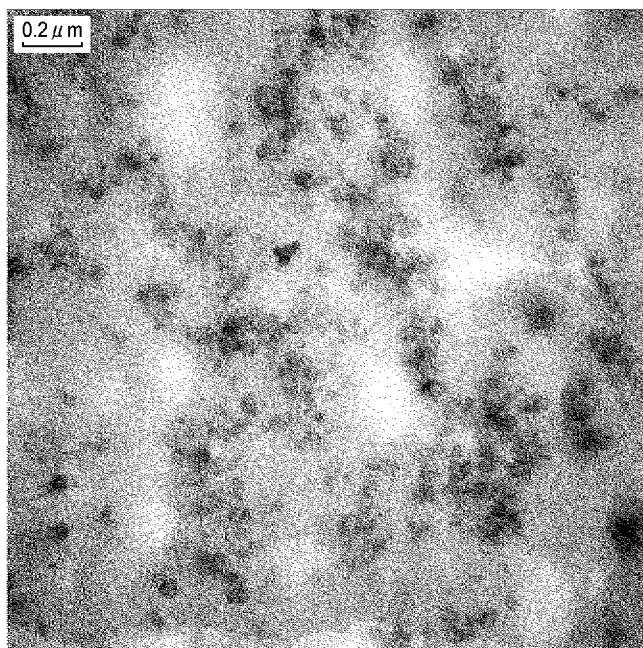
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/09(2006.01)i, G03G9/08(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)

G03G9/09, G03G9/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2001-142258 A (Canon Inc.), 25 May 2001 (25.05.2001), paragraphs [0008] to [0009], [0035], [0163], [0398] & US 6316157 B1 column 1, line 62 to column 2, line 10; column 5, line 52 to column 6, line 3; column 23, lines 36 to 41; column 57, example 18 & EP 1069479 A1	1-7
X	JP 2002-311635 A (Canon Inc.), 23 October 2002 (23.10.2002), paragraphs [0008] to [0009], [0114], [0193] (Family: none)	1-7

☒ 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

"T" 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
31 March 2016 (31.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

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/JP2016/058305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-334041 A (Sharp Corp.), 25 November 2004 (25.11.2004), paragraphs [0012], [0031], [0048], [0050] (Family: none)	1-7
X	JP 2013-210626 A (Canon Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0002], [0235], [0274] to [0287]; tables 4-2, 5-2 & US 8916318 B2 column 1, lines 12 to 27; column 55, lines 41 to 43; column 62, line 24 to column 64, line 16; tables 4-2, 5-2 & EP 2634632 A1 & KR 10-2013-0099862 A & CN 103293890 A	1-7
X	JP 7-128909 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 May 1995 (19.05.1995), paragraphs [0002] to [0003], [0009], [0011] (Family: none)	1-7
X	JP 2002-82491 A (Canon Inc.), 22 March 2002 (22.03.2002), paragraphs [0144] to [0145], [0148], [0241]; table 1 (Family: none)	1-7
X	JP 2000-112179 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 21 April 2000 (21.04.2000), paragraphs [0013], [0065] to [0070]; table 2 & US 6120959 A examples 1 to 3	1-7
A	JP 2005-221836 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 18 August 2005 (18.08.2005), paragraphs [0009] to [0011] (Family: none)	3, 6-7
A	JP 2011-118184 A (Canon Inc.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraphs [0013], [0029] (Family: none)	3, 6-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/09(2006.01)i, G03G9/08(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. G03G9/09, G03G9/08

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 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 請求項の番号
X	JP 2001-142258 A（キヤノン株式会社）2001.05.25, [0008] — [0009]、[0035]、[0163]、[0398] & US 6316157 B1, column 1 line 62 to column 2 line 10, column 5 line 52 to column 6 line 3, column 23 lines 36 to 41, column 57 example 18 & EP 1069479 A1	1-7
X	JP 2002-311635 A（キヤノン株式会社）2002.10.23, [0008] — [0009]、[0114]、[0193]（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

31.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

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 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 請求項の番号
X	JP 2004-334041 A (シャープ株式会社) 2004. 11. 25, [0012]、[0031]、 [0048]、[0050] (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 2013-210626 A (キヤノン株式会社) 2013. 10. 10, [0002]、[0235]、 [0274] - [0287]、[表 4 - 2]、[表 5 - 2] & US 8916318 B2, column 1 lines 12 to 27, column 55 lines 41 to 43, column 62 line 24 to column 64 line 16, table 4-2, table 5-2 & EP 2634632 A1 & KR 10-2013-0099862 A & CN 103293890 A	1 - 7
X	JP 7-128909 A (富士ゼロックス株式会社) 1995. 05. 19, [0002] - [0003]、[0009]、[0011] (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 2002-82491 A (キヤノン株式会社) 2002. 03. 22, [0144] - [0145]、 [0148]、[0241]、[表 1] (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 2000-112179 A (富士ゼロックス株式会社) 2000. 04. 21, [0013]、 [0065] - [0070]、[表 2] & US 6120959 A, examples 1-3	1 - 7
A	JP 2005-221836 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会 社) 2005. 08. 18, [0009] - [0011] (ファミリーなし)	3, 6 - 7
A	JP 2011-118184 A (キヤノン株式会社) 2011. 06. 16, [0013]、[0029] (ファミリーなし)	3, 6 - 7