

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2011-47988
(P2011-47988A)**

(43) 公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 372
G03G 9/08 381
G03G 9/08 384
G03G 9/08 375

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号

特願2009-194171 (P2009-194171)

(22) 出願日

平成21年8月25日 (2009.8.25)

(71) 出願人 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 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 佐野 智久

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【要約】

【課題】起動スジを防止し、初期カブリ特性及び長期使用における現像安定性に優れるトナーを提供することである。

【解決手段】トナー粒子、脂肪酸金属塩及び無機微粉体を有するトナーであって、該無機微粉体はシリカ微粒子を含有しており、

該シリカ微粒子は、アルコキシラン又はアルコキシラザンの少なくとも一方による処理が施され、且つシリコーンオイルによる処理が施されており、

該シリカ微粒子は、シリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率が炭素量基準で50質量%以下であり、

該脂肪酸金属塩は、体積基準におけるメジアン径(D50)が0.15μm以上0.65μm以下であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子と脂肪酸金属塩及び無機微粉体を有するトナーであって、

該無機微粉体はシリカ微粒子を含有しており、

該シリカ微粒子は、アルコキシシラン又はアルコキシラザンの少なくとも一方による処理が施され、且つシリコーンオイルによる処理が施されており、

該シリカ微粒子は、シリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率が炭素量基準で 50 質量% 以下であり、

該脂肪酸金属塩は、体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) が 0.15 μm 以上 0.6 5 μm 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該シリカ微粒子は、シリコーンオイルによって処理され、その後、アルコキシシランまたはアルコキシラザンの少なくとも一方で処理されたことを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記脂肪酸金属塩の下記式(1)で得られるスパン値は 1.75 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

$$\text{スパン値} = (D_{95} - D_5) / D_{50} \quad (1)$$

【請求項 4】

前記脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) が 0.30 μm 以上 0.6 0 μm 以下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トナー。

【請求項 5】

該脂肪酸金属塩の該トナーからの遊離率が 10.0 質量% 以上 40.0 質量% 以下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トナー。

【請求項 6】

該トナーの下記式(2)から得られる圧縮率が 30 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad (2)$$

【請求項 7】

該トナー粒子の粉体流動性測定装置により測定される搅拌速度が 100 回転の時の Total Energy が、500 mJ 以上 1000 mJ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】

該シリカ微粒子は、シリコーンオイルの処理量がシリカ微粒子原体 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 1.1 質量部以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】

該トナーが水系媒体中で製造されることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 10】

該トナー粒子が、懸濁重合法で製造されることを特徴とする請求項 1 乃至 9 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、電子写真法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、複写機やプリンター等の画像形成装置は、使用目的及び使用環境の多様化が進む

10

20

30

40

50

と共に、更なる高速化、高画質化、高安定化が強く求められている。しかし、装置の高速化を進めると、高いプロセススピードに起因して装置昇温が促進されるため、トナー劣化に伴う画像濃度の低下や画質劣化が起こりやすい。また、トナーに帶電付与する時間は短くなる方向であるため、初期状態での、たとえば非画像部にトナーが飛翔し非印字部が着色される画像欠陥（以下、カブリと呼ぶ）が発生しやすくなる。こうした問題を解決するために、従来からシリカ微粒子の如き流動性付与剤や、チタン酸ストロンチウムの如きマイクロキャリアを外添する等の工夫がなされてきた。しかし、これらの材料はクリーニング工程において除去されなかった転写残トナーと共に、感光ドラム上に停滞もしくは蓄積し、現像工程を経るごとに成長することで種々の画像欠陥の原因となる。こうして発生する画像欠陥の中でも、特に有色のスジとして画像に現れる起動スジは改善が強く要望されている。起動スジについては以下に説明する。

10

【0003】

印字する際の感光ドラムとクリーニングブレードの挙動を考えると、多数枚印字を重ねることでクリーニングブレードの先端部分に転写残トナー及び外添剤から構成される凝集塊が形成される。こうした凝集塊が存在すると、印字停止時にクリーニングブレードの当接部の圧力により感光ドラムに押しつけられることで融着が起き易くなる。その状態のまま再び印字しようとすると、融着した凝集塊がクリーニングブレードをすり抜けて帶電部材まで到達し、更に一部が帶電部材に移行して帶電不良を引き起こし、感光ドラム上の潜像を乱す。そして、帶電部材が2回転、3回転と回転を重ねるたびに、同様の原因により帶電部材の回転周期ごとに帶電不良による画像欠陥が発生する。こうした現象は印字停止後、起動時に発生することから、この画像欠陥を起動スジと呼ぶ。

20

【0004】

上述のように、装置が高速化した際にも初期のカブリが抑制されつつ、長期使用においても優れた現像安定性を發揮し、且つ起動スジが発生しにくいトナーが求められている。

【0005】

こうした課題に対して、シリカ微粒子表面にポリジメチルシロキサンを遊離成分が極力無いように処理することで、非画像部へのカブリ及び感光体へのフィルミングの発生を防止する技術が開示されている（特許文献1参照）。また、シリカ微粒子をシリコーンオイルにて処理し、シリコーンオイルの遊離量を制御することでカブリや耐久現像性を改良する技術が開示されている（特許文献2、3参照）。さらに、トナー母体粒子と脂肪酸金属塩の遊離率を低く抑えることで環境安定性及びクリーニング性向上と共に、感光体フィルミングの発生を防止する技術が開示されている（特許文献4参照）。

30

【0006】

しかし、上述の技術においても起動スジのような帶電部材の汚染に起因した画像弊害を防止する点に関しては、改善の余地を残している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2000-066439号公報

40

【特許文献2】特開2004-212789号公報

【特許文献3】特開2004-102236号公報

【特許文献4】特開2007-108622号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は上記従来技術の問題に鑑みなされたものである。即ち、起動スジを防止し、初期カブリ特性及び長期使用における現像安定性に優れるトナーを提供することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子と脂肪酸金属塩及び無機微粉体を有するトナーであって、

該無機微粉体はシリカ微粒子を含有しており、

該シリカ微粒子は、アルコキシシラン又はシラザンの少なくとも一方による処理が施され、且つシリコーンオイルによる処理が施されており、

該シリカ微粒子は、シリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率が炭素量基準で50質量%以下であり、

該脂肪酸金属塩は、体積基準におけるメジアン径(D50)が0.15μm以上0.65μm以下であることを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、起動スジの発生を防止し、初期カブリ特性及び長期使用における現像安定性に優れるトナーを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明のトナーを好適に用いることができる画像形成装置の一例を示す模式的断面図である。

【図2】Total Energyの測定に用いる粉体流動性分析装置のプロペラ型ブレードの説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子と脂肪酸金属塩及び無機微粉体を有するトナーであって、

該無機微粉体はシリカ微粒子を含有しており、

該シリカ微粒子は、アルコキシシラン又はシラザンの少なくとも一方による処理が施され、且つシリコーンオイルによる処理が施されており、

該シリカ微粒子は、シリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率が炭素量基準で50質量%以下であり、

該脂肪酸金属塩は、体積基準におけるメジアン径(D50)が0.15μm以上0.65μm以下であることを特徴とするトナーである。

【0013】

本発明者らの鋭意検討によると、トナーの外添剤としてシリカ微粒子と脂肪酸金属塩を組み合わせた上で、シリカ微粒子の表面にシリコーンオイルを固定化し、且つ脂肪酸金属塩の粒径を調整することで上記課題は解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

【0014】

以下に、本発明で得られる効果について詳細に説明する。

【0015】

本発明者らの検討によると、起動スジの発生防止には、トナーと帯電部材及び感光ドラムとの離型性を高めることが有効であった。ここで、起動スジ発生のメカニズムを整理すると下記のようになる。

【0016】

まず、クリーニングブレードと感光ドラムの接点部分に外添剤及び転写残トナーから形成される凝集塊が生成する。次に、印字停止時に凝集塊がクリーニングブレードによって感光ドラムに押し付けられ、感光ドラム上に凝集塊が一部融着する。その後、再度印字する際に融着した凝集塊がクリーニングブレードをすり抜けて帯電部材に到達し、感光ドラムから帯電部材に移行し、帯電部材が回転する毎に帯電部材の周期でスジ(起動スジ)が発生する。

【0017】

したがって、起動スジを改善するには、まず凝集塊の形成を抑制すること、次に感光ドラムへの融着を抑制すること、そして帯電部材への移行を抑制する必要がある。凝集塊の

10

20

30

40

50

形成を抑制するためには、トナーとしてトナー間凝集力を低く制御する必要があった。また、帯電部材への移行を抑制する点に関してはトナーを帯電部材から剥がれやすくすることが重要であった。

【0018】

まず、トナー間凝集力を低減するためには、トナーに高い流動性及びトナー間の離型性を付与することが必要であった。流動性に関してはシリカ微粒子を表面に存在させることの効果が大きく、更にその中でもアルコキシラン又はアルコキシラザンによる処理に加えてシリコーンオイルによる処理を施したもので顕著な効果が得られた。これは、上記表面処理によってシリカ微粒子表面が均一に疎水化処理するためにトナーに対する付着状態も均一になり、流動性が向上し、トナー間凝集力を低減できていると考えている。また、トナー間の離型性を高めるためには、トナー表面に滑剤として作用する外添剤を固着することの効果が大きく、中でも脂肪酸金属塩の効果が大きかった。脂肪酸金属塩を固着するためには、脂肪酸金属塩の粒径をある程度小さくすることが必要であったが、小さくし過ぎると離型性を発揮しにくくなる傾向であった。具体的には、脂肪酸金属塩のメジアン径(D50)が0.15μm以上0.65μm以下であるとトナー表面への固着しやすさと離型性のバランスが取れるため、トナー間凝集力が低減し、起動スジが顕著に良化する傾向であった。

10

【0019】

次に、トナーを帯電部材から剥がれやすくする点に関して述べる。トナーが帯電部材に移行する現象に着目すると、シリカ微粒子の帯電部材に対する付着力が高く、シリカ微粒子を起点に付着することが多い。そのため、シリカ微粒子に離型効果を付与することが必要であった。本発明者らの検討によると、表面にシリコーンオイルを固着したシリカ微粒子と、脂肪酸金属塩を組み合わせることによって、シリカ微粒子に離型効果が付与される傾向であった。これは、シリコーンオイルで強固に覆われたシリカ微粒子と脂肪酸金属塩は最表面に高い密度でアルキル基が存在する構造を取っているために、極性が比較的近くなることで親和性が高まっていると考えている。更に、極性が高いとトナー表面での存在状態や挙動も類似のものになると予想される。そのため、トナー表面のシリカ微粒子が帯電部材に接触してしまっても、脂肪酸金属塩も一緒に挙動すると考えられる。その際、脂肪酸金属塩の離型効果がシリカ微粒子にも付与され、帯電部材から剥がれやすくなるため起動スジが良化していると推測している。具体的には、シリカ微粒子に含有されるシリコーンオイルの炭素量基準の遊離率を50質量%以下に制御した上で、脂肪酸金属塩をトナー表面に存在させることが必要であった。

20

【0020】

長期使用における耐久現像性に関しては、トナーの均一帯電及び帯電の立ち上がり性向上、という2点が重要であった。均一帯電に関してはシリカ微粒子の影響が大きく、特にシリカ表面を均一な組成とすることが効果的であった。具体的には、シリカ微粒子の処理をアルコキシラン又はシラザンと、シリコーンオイルによるものとすると、シリカ微粒子表面が均一になり、帯電性も均一になりやすかった。そのようなシリカ微粒子を用いた上で帯電の立ち上がり性に関して検討した結果、脂肪酸金属塩を用いることで大幅な改良効果が得られた。これは、脂肪酸金属塩がマイクロキャリアとして寄与していると共に上述したようにシリカ微粒子との親和性が高いことによって、トナー表面全体が均一に帯電出来るためであると推測している。

30

【0021】

上記のように脂肪酸金属塩がマイクロキャリアとして効果を発揮するためには、脂肪酸金属塩がある程度トナーから外れて挙動する必要があった。本発明者らの検討によると、脂肪酸金属塩のメジアン径(D50)を0.15μm以上0.65μm以下とすると、トナー表面に固着した成分及び遊離成分の両方が存在する状態になる。それにより、上述の起動スジに対する効果と共にマイクロキャリアとしての効果も得られる傾向であった。

40

【0022】

本発明の脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.15μm以上0

50

. 65 μm 以下である。0.15 μm 未満であると、帶電部材との離型効果が小さくなるため、起動スジが大幅に悪化する。また、マイクロキャリアとしての効果も小さくなるため、画像濃度やカブリ特性が大幅に悪化する。一方、0.65 μm を超える場合、トナーに対して脂肪酸金属塩が固着しにくく、起動スジが大きく悪化する。

【0023】

脂肪酸金属塩の体積基準におけるメジアン径 (D50) は0.30 μm 以上0.60 μm 以下であると好ましい。0.30 μm 以上であると、マイクロキャリアとしての働きが高まるため、耐久評価初期のカブリ特性が良化する傾向である。0.60 μm 以下であると、トナー表面に対して固着しやすくなるため起動スジが良化する傾向である。

【0024】

また、本発明のシリカ微粒子は表面をアルコキシラン又はシラザンと、シリコーンオイルにより処理され、且つシリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率を炭素量基準で50質量%以下としたものである。シリコーンオイルの炭素量基準の遊離率が50質量%を超えると、シリカ微粒子表面の被覆率が低いために脂肪酸金属塩と極性が異なる部位が多く存在することになる。そのため、脂肪酸金属塩との親和性が低下し、起動スジが大幅に悪化する。更に、シリカ微粒子表面が均一に処理されてないために帶電が不均一になり現像性能が低下する。また、シリカ微粒子表面の処理が上記のような処理を施されていない場合も同様に帶電が不均一になりやすく、起動スジが悪化する。

【0025】

上記処理の順序についても、本発明のトナーが発揮する効果に感度が見られた。具体的には、シリカ微粒子がシリコーンオイルによって処理され、その後アルコキシランまたはシラザンの少なくとも一方で処理されていると好ましい。上記のように処理されていると、シリカ微粒子からのシリコーンオイルの遊離率を低く制御出来る傾向であり、脂肪酸金属塩との親和性も向上し、起動スジも良化傾向が見られる。

【0026】

また、シリコーンオイルの処理量はシリカ微粒子原体100質量部に対して0.5質量部以上11.0質量部以下であると好ましい。0.5質量部以上であると脂肪酸金属塩との親和性が高まり、脂肪酸金属塩のマイクロキャリアとしての効果が十分に発揮されるため、耐久試験において耐久初期の濃度が上昇する傾向であった。また、11.0質量部以下であれば遊離シリコーンオイル量を低く制御しやすく、長期使用した際にも画像濃度を維持する傾向が見られる。

【0027】

本発明のトナーは、脂肪酸金属塩を含有するものである。脂肪酸金属塩の遊離率は10.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。10.0質量%以上であると、マイクロキャリアとしての働きが高まることで高温高湿下での初期画像濃度が高まるため、好ましい。40.0質量%以下であると、トナー表面に固着した脂肪酸金属塩の比率が高く、起動スジが良化する傾向であるため、好ましい。なお、遊離率の制御にはトナー粒子の表面組成及び粒径の調整、更には混合工程条件の適正化を行う必要があり、特に混合工程の時間及び回数を増加させることにより遊離率を低く制御することが出来る。

【0028】

本発明のトナーでは、クリーニングブレードと感光ドラムの間での凝集塊生成を抑制することで起動スジを改良している。凝集塊生成を抑制する上で、トナーの圧縮率を低く制御することも重要であった。圧縮率はトナーの粒径及び表面組成、更にはシリカ微粒子のシリコーンオイル処理量に感度がある。粒径は小径化するとトナーの圧縮率は高くなる傾向であり、シリカ微粒子に関してはシリコーンオイル処理量を減量すると嵩高くなることでトナーの見かけ密度が大きくなり、圧縮率は高くなる傾向である。また、表面組成に関しては、表面を硬くすることによって圧縮率は低くなる傾向が見られる。例えばコアシェル構造を持つトナーである場合、シェルを厚くすることで圧縮率は低くすることが出来る。本発明者らは上記手段によって調整し、所望の圧縮率に制御した。具体的には、下記式(2)から得られる圧縮率が30以下であると、凝集塊生成が抑えられることで起動スジ

10

20

30

40

50

が良化するため、好ましい。

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100 \quad (2)$$

【0029】

また、シリカ微粒子及び脂肪酸金属塩を添加する前のトナー粒子の解れ易さを制御することも重要であった。トナー粒子の解れ易さを制御すると、トナーとしての解れ易さも影響を受ける。具体的には、トナー粒子の粉体流動性測定装置により測定される搅拌速度が100回転の時のTotal Energyが、500mJ以上1000mJ以下であると好ましい。Total Energyはトナー粒子の粒径に大きな感度があり、粒径を小さくするとTotal Energyは高まる傾向であり、大粒径になるとTotal Energyは小さくなる傾向である。また、例えばコアシェル構造を持つトナーを使用する際には、シェル部分の厚みによっても調整でき、シェルが厚いとトナー粒子同士が凝集しにくくなるためTotal Energyは低下する傾向であった。Total Energyが上記範囲であると凝集塊が解れ易いため、起動スジが良化する傾向であった。10

【0030】

本発明に好適に用いられる脂肪酸金属塩としては、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、リチウムから選ばれる金属の塩が挙げられる。また、脂肪酸亜鉛または脂肪酸カルシウムが特に好ましい。脂肪酸亜鉛及び脂肪酸カルシウムは、マイクロキャリアとしての効果が高く、耐久初期のカブリが良化する傾向が見られる。

【0031】

また、脂肪酸金属塩はステアリン酸金属塩であることが好ましい。ステアリン酸金属塩はトナー表面に固着した際にトナー間凝集力を低減し、クリーニングブレードと感光ドラムの間で生成した凝集塊が解れ易くなる為、起動スジが良化する傾向が見られる。20

【0032】

脂肪酸金属塩は、下記式(1)で定義されるスパン値Bが1.75以下であることが好ましい。

$$\text{スパン値} = (D95 - D5) / D50 \quad (1)$$

D5：脂肪酸金属塩の体積基準における5%積算径

D50：脂肪酸金属塩の体積基準における50%積算径

D95：脂肪酸金属塩の体積基準における95%積算径

【0033】

スパン値とは脂肪酸金属塩の粒度分布を示す指標であり、スパン値が1.75以下であると、トナー中に存在する脂肪酸金属塩の粒径のばらつきが小さくなるため、帶電安定性が高まり、耐久初期のカブリが良化する傾向であった。スパン値は1.50以下がより好ましく、1.50以下であれば耐久初期の濃度も高まる傾向であった。さらに好ましくは1.30以下であり、1.30以下であるとトナー表面への固着状態が均一になることで長期放置後にも感光ドラム上に融着しにくくなるため、起動スジが良化する傾向であった。30

【0034】

以下に本発明のトナーで用いることが出来る材料について述べる。

【0035】

本発明で使用することの出来る脂肪酸金属塩の一例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛が例示される。

【0036】

脂肪酸金属塩の添加量としては、トナー粒子100質量部に対し0.02質量部以上0.50質量部以下であることが好ましい。

【0037】

本発明で用いられるシリカ微粒子は、シリコーンオイルによる処理、及びアルコキシランまたはシラザンの少なくとも一方による処理が施されていることが必要である。40

10

20

30

40

50

【0038】

本発明のシリカ微粒子を得るのに用いられるシリカ原体としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び、水ガラス等から製造される湿式シリカの両方が挙げられる。本発明では表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0039】

本発明に用いられるシリカ微粒子は、個数基準での粒度分布における平均1次粒径が5乃至25nmであり、個数基準での粒度分布における最大ピーク粒子径が20nm以下であると、トナーに最も高い帯電性と流動性を持たせることができるので好ましい。10

【0040】

本発明のシリカ微粒子を得るのに必要なシリコーンオイルによる処理の方法は、シリカ原体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、シリカ原体へシリコーンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ原体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0041】

シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル等が使用できるが、特にジメチルシリコーンオイルが好ましく、且つ、オイルの粘度は25において $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましい。20

【0042】

本発明のシリカ微粒子を得るのに必要なアルコキシランまたはシラザンの少なくとも一方による処理は、一般に知られた方法を用いることが出来る。例えば、シリカ原体を攪拌によりクラウド状としたものに気化したアルコキシランまたはシラザンを反応させる乾式処理が挙げられる。また、シリカ原体を溶媒中に分散させ、アルコキシランまたはシラザンを滴下反応させる湿式法で処理することができる。

【0043】

アルコキシランまたはシラザンとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が使用できる。特にイソブチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。これらアルコキシランまたはシラザンの好ましい処理量は、シリカ100質量部当たり5乃至30質量部である。30

【0044】

本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤を用いることも出来る。例えばポリフッ化エチレン粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーリング防止剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。40

【0045】

本発明のトナーは、必要に応じてさらに他の外添剤（例えば荷電制御剤等）と混合して一成分現像剤として用いることができ、またキャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものがすべて使用可能であるが、具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物等の、平均粒径20μm以上300μm以下の粒子が好ましくは使用される。

【0046】

本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンな50

どの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 - イソブレン共重合体、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などの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等を用いることができ、これらは単独で又は複数種を組み合わせて用いることができる。この中でも特にスチレンとアクリル系モノマーとの共重合体からなるスチレン - アクリル樹脂が現像特性の点で好ましい。

【0047】

本発明のトナーは着色剤を含有するものである。着色剤としては任意のものが使用できるが、好ましく使用できる着色剤としては以下のものが挙げられる。

【0048】

シアノ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。

【0049】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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。

【0050】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。

【0051】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤 / マゼンタ系着色剤 / シアン系着色剤を用い黒色に調色されたもの、磁性体が挙げられる。

【0052】

重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。そのような観点から、疎水化処理を施した磁性体が好ましい。

【0053】

本発明のトナーに使用可能な離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスやエステル系ワックスが挙げられる。本発明においてエステルワックスとは、1分子中にエステル結合を少なくとも1つ有していればよく、天然ワックス、合成ワックスのいずれを用いてもよい。

【0054】

以下に、用いることの出来るワックスを例示する。

- ・低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス。
- ・酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物。
- ・カルナバワックス、サゾールワックス、モンantan酸エステルワックス等の、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類。
- ・脱酸カルナバワックス等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

10

20

30

40

50

- ・パルミチン酸、ステアリン酸、モンantan酸等の飽和直鎖脂肪酸類。
- ・ラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類、ソルビトール等の多価アルコール類。
- ・リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類。
- ・メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスマド類。
- ・エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類。 10
- ・m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスマド類。
- ・ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）。
- ・脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類。
- ・ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシリ基を有するメチルエステル化合物。
- ・炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸。 20

【0055】

本発明のトナーには、帯電特性向上のために必要に応じて荷電制御剤を配合することが好ましい。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、帯電スピードが速く、且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が特に好ましい。荷電制御剤のうち、ネガ系荷電制御剤として具体的には、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸などの芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料又はアゾ顔料の金属塩又は金属錯体、スルホン酸基又は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、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。 30

【0056】

本発明のトナーは高温高湿下での耐久現像性の更なる向上のためにコア-シェル構造を有している事が好ましい。これは、シェル層を有することによりトナーの表面性が均一になり、帯電性が均一になるとと共に耐ストレス性が高まるためである。このため、シェル層には非晶質の高分子量体を用いる事が好ましい。

【0057】

以下に本発明のトナーの製法について述べる。

【0058】

本発明のトナーは水系媒体中で製造されるものである。水系媒体中での製造方法としては、分散重合法、会合凝集法、溶解懸濁法、懸濁重合法等、水系媒体中でトナー粒子を製造することが好ましく、特に懸濁重合法はトナー粒径及び表面組成の制御が容易であり、好ましい。 40

【0059】

懸濁重合法とは、重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散させて重合性単量体組成物を得る。その後、この重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー粒子は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となるために耐久現像性の向上が期待でき 50

る。

【0060】

本発明に関わるトナー粒子の製造において、重合性単量体組成物を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

【0061】

重合性単量体としては、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、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニ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*n*-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*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類、その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリラミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独で、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、或いは他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

10

【0062】

本発明のトナー粒子の製造においては必要に応じて架橋剤を添加することが出来る。好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.01質量部以上10.0質量部以下である。

20

【0063】

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコ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、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物、が単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

30

【0064】

本発明のトナー粒子を懸濁重合法で製造する場合、上述のトナー組成物等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えて良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体又は重合開始剤を加えることもできる。

40

【0065】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。

【0066】

本発明のトナー粒子を製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機分散剤・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は、超微粉を生じ難く、且つ反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易であるため、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、磷酸三カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等の磷酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、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等の無機化合物が挙げられる。

50

【0067】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.20質量部以上20.00質量部以下の量を用いる事が好ましい。また、上記分散安定剤は単独で用いても良いし、複数種を併用しても良い。更に、界面活性剤を併用しても良い。

【0068】

上記重合性単量体を重合する工程において、重合温度は40以上、一般には50以上90以下の温度に設定される。上述したように、本発明において重合性単量体を重合して形成する結着樹脂の分子量分布を低く、且つシャープに制御することが望ましい。重合温度及び重合温度に達するまでの昇温速度は分子量分布への寄与が大きく、分子量分布の制御にはこれら製造条件を調整することが重要である。

10

【0069】

上記工程終了後、得られた重合体粒子を公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥することによりトナー粒子が得られる。このトナー粒子に、上述したようなシリカ微粒子、脂肪酸金属塩を含む外添剤を必要に応じて混合して該トナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。また、製造工程（無機微粉体の混合前）に分級工程を入れ、トナー粒子中に含まれる粗粉や微粉をカットすることも可能である。その混合工程について、詳細を後述する。

【0070】

トナー粒子と外添剤の混合工程では、混合手段に配設されている攪拌翼が運動し、この攪拌翼からトナー粒子と外添剤とがエネルギーを受けて運動して衝突することで、トナー粒子に添加剤が付着する。

20

【0071】

トナー粒子と外添剤の混合開始時には、粒径や比重の差により、トナー粒子と添加剤の運動速度差が生じ、トナー粒子と添加剤が衝突する機会が多くなる。これにより、トナー中の外添剤の均一化が主として進んでいく。さらに混合を続け、トナー粒子と外添剤の運動が定常状態になると、各粒子の相対運動速度差が小さくなり、トナー粒子と外添剤とが衝突する機会が少なくなり、器壁、攪拌翼などとの接触により、トナー粒子への外添剤の付着が主として進んでいく。

【0072】

本発明の効果を発揮させるためには、脂肪酸金属塩をより均一にトナー粒子表面に存在させ、効率良くトナー粒子に付着させることが重要である。そのための手法としては、混合工程において休止工程を設け、混合工程を数回に分けることや、デッドスペースを無くす目的で混合、取り出し、混合を繰り返す方法が挙げられる。

30

【0073】

次に、本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図1に沿って具体的に説明する。図1において、100は静電潜像担持体（以下、感光体とも呼ぶ）であり、その周囲に帯電ローラー117、トナー担持体102を有する現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー116、レジスタローラー124等が設けられている。静電潜像担持体100は帯電ローラー117によって例えば-600Vに帯電される（印加電圧は例えば交流電圧1.85kVpp、直流電圧-620Vdc）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を静電潜像担持体100に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。静電潜像担持体100上の静電潜像は現像器140によって一成分トナーで現像されてトナー画像を得、トナー画像は転写材を介して静電潜像担持体に当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像を載せた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部静電潜像担持体上に残されたトナーはクリーナー116によりクリーニングされる。

40

【0074】

次に、本発明のトナーに係る各物性の測定方法に関して記載する。

【0075】

50

<脂肪酸金属塩のメジアン径とスパン値の測定>

本発明で用いられる脂肪酸金属塩の体積基準のメジアン径の測定は、J I S Z 8 8 2 5 - 1 (2 0 0 1 年) に準じて測定されるが、具体的には以下の通りである。

【0076】

測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「LA-920」(堀場製作所社製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、LA-920に付属の専用ソフト「HORIBA LA-920 for Windows(登録商標)」WE T (LA-920) Ver. 2.02」を用いる。また、測定溶媒としては、予め不純固体物などを除去したイオン交換水を用いる。

【0077】

10

測定手順は、以下の通りである。

(1) バッチ式セルホルダーを取り付ける。
(2) 所定量のイオン交換水をバッチ式セルに入れ、バッチ式セルをバッチ式セルホルダーにセットする。

(3) 専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を攪拌する。
(4) 「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、ファイル「110A000I」(相対屈折率 1.10)を選択する。

(5) 「表示条件設定」画面において、粒子径基準を体積基準とする。
(6) 1時間以上の暖気運転を行った後、光軸の調整、光軸の微調整、プランク測定を行う。

(7) ガラス製の 100 ml 平底ビーカーに約 60 ml のイオン交換水を入れる。この中に分散剤として、「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 10 質量% 水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約 3 質量倍に希釈した希釈液を約 0.3 ml 加える。

(8) 発振周波数 50 kHz の発振器 2 個を、位相を 180 度ずらした状態で内蔵し、電気的出力 120 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約 3.3 l のイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約 2 ml 添加する。

(9) 前記(7)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。

(10) 前記(9)のビーカー内の水溶液に超音波を照射した状態で、約 1 mg の脂肪酸金属塩を少量ずつ前記ビーカー内の水溶液に添加し、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、この際に脂肪酸金属塩が固まりとなって液面に浮く場合があるが、その場合はビーカーを振り動かすことによって固まりを水中に沈めてから 60 秒間の超音波分散を行う。また、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。

(11) 前記(10)で調製した脂肪酸金属塩が分散した水溶液を、気泡が入らないように注意しながら直ちにバッチ式セルに少量ずつ添加して、タングステンランプの透過率が 90 % ~ 95 % となるように調整する。そして、粒度分布の測定を行う。得られた体積基準の粒度分布のデータを元に、5 % 積算径、50 % 積算径及び 95 % 積算径を算出する。得られた各値を D5、D50、D95 とし、これらよりスパン値を求める。

【0078】

30

<脂肪酸金属塩の遊離率>

本発明におけるトナー中の脂肪酸金属塩の遊離率は、KM Shaker(いわき産業社製)と、蛍光 X 線分析装置 Axios (PANalytical 製)及び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「SuperQ ver. 4.0 F」(PANalytical 社製)を用いて蛍光 X 線の強度差により脂肪酸金属塩の遊離率を求める。

40

50

【0079】

具体的な測定法としては、以下の通りである。

(1) トナーをリング径 22 mm × 16 mm × 5 mm の塩ビリングに約 1 g 載せ、プレス機にて 100 kgf で圧縮しサンプルを作成する。得られたサンプルを蛍光 X 線分析装置 (Axios) で測定し、トナーが含有する脂肪酸金属塩の金属元素由来のネット強度を得る。

(2) トナー粒子に関しては (1) と同様に蛍光 X 線分析装置 (Axios) で測定しておき、脂肪酸金属塩に含まれる金属元素について、トナー粒子のみに由来するネット強度を得ておく。

(3) トナーを 1 g 精評しておき、30cc バイアルにメタノールを 16 g 入れておく。バイアル中にトナーを投入し、30 秒間静置後に下記条件で振とうし、トナーとメタノールを分離する。このとき、例えば磁性体を含有するトナーであれば磁力によって分離することが好ましい。

10

【0080】

[振とう装置 / 条件]

装置 : KM Shaker (いわき産業社製)

model : V.SX

振とう条件 : speed を 50 に設定し、10 秒間振とう

分離したトナーを真空乾燥機で一晩乾燥し、得られた試料を (1) と同様の塩ビリングに約 1 g 載せ、プレス機にて 100 kgf で圧縮しサンプルを作成する。得られたサンプルを蛍光 X 線分析装置 (Axios) で測定し、メタノール中で振とうした後の試料に含有される脂肪酸金属塩由来のネット強度を得る。

20

【0081】

尚、X 線管球のアノードとしては Rh を用い、測定雰囲気は真空、測定径 (コリメータマスク径) は 10 mm、測定時間 300 秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ (PC)、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ (SC) で検出する。

【0082】

脂肪酸金属塩の遊離率は、メタノール振とう前後の脂肪酸金属塩の金属元素の K 線ネット強度 (KCPs) を測定して、下記式より求める。

30

$$\text{脂肪酸金属塩の遊離率} (\%) = \{ (B - T) - (A - T) \} / (B - T) \times 100$$

A : メタノール振とう後のトナーにおける脂肪酸金属塩の金属元素のネット強度

B : メタノール振とう前のトナーにおける脂肪酸金属塩の金属元素のネット強度

T : トナー粒子のネット強度

【0083】

< トナーの平均粒径及び粒度分布 >

本発明のトナーの重量平均粒径 (D4) は、100 μm 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ない、算出した。

40

【0084】

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。

【0085】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なった。

【0086】

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

50

総カウント数を 5 0 0 0 0 粒子に設定し、測定回数を 1 回、Kd 値は「標準粒子 10 . 0 μm 」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値 / ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを 1 6 0 0 μA に、ゲインを 2 に、電解液を I S O T O N I I に設定し、測定後のアパートチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0087】

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、BIN 間隔を対数粒径に、粒径 BIN を 2 5 6 粒径 BIN に、粒径範囲を 2 μm から 6 0 μm までに設定する。

【0088】

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 2 5 0 m l 丸底ビーカーに前記電解水溶液約 2 0 0 m l 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 2 4 回転 / 秒にて行なう。そして、解析ソフトの「アパートチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパート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 1 0 0 m l 平底ビーカーに前記電解水溶液約 3 0 m l 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 pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 1 0 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 . 3 m l 加える。

[3] 発振周波数 5 0 k H z の発振器 2 個を位相を 1 8 0 度ずらした状態で内蔵し、電気的出力 1 2 0 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(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 2 m l 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 1 0 m g 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 6 0 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 1 0 以上 4 0 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 5 0 0 0 0 個になるまで測定を行なう。

[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ない、重量平均粒径 (D 4) 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 (D 4) である。

【0089】

<トナー粒子の Total Energy >

本発明のトナー粒子における攪拌速度が 1 0 0 回転の時の Total Energy は、粉体流動性分析装置パウダーレオメータ FT - 4 (Freeman Technology 社製) (以下、FT - 4 と省略する場合がある) を用いることによって測定する。

【0090】

具体的には、以下の操作により測定を行う。尚、全ての操作において、プロペラ型ブレードは、FT - 4 測定専用 4 8 m m 径ブレード (図 2 参照 ; 4 8 m m × 1 0 m m のブレード板の中心に法線方向に回転軸が存在し、ブレード板は、両最外縁部分 (回転軸から 2 4 m m 部分) が、7 0 ° 、回転軸から 1 2 m m の部分が 3 5 ° といったように、反時計回りになめらかにねじられたもので、材質は S U S 製。型番 : C 2 1 0 。以下、ブレードと省略する場合がある) を用いる。

【0091】

FT - 4 測定専用の直径 5 0 m m 、容積 1 6 0 m l の円筒状のスプリット容器 (型番 : C 2 0 3)。容器底面からスプリット部分までの高さ 8 2 m m 。材質は、ガラス。以下、容

10

20

30

40

50

器と省略する場合がある)に23%、60%環境に3日以上放置されたトナー粒子を100g入れることでトナー粉体層とする。

【0092】

(1) コンディショニング操作

(a) 粉体層表面に対して時計回り(ブレードの回転により粉体層がほぐされる方向)の回転方向に、ブレードの回転スピードを、ブレードの最外縁部の周速60(mm/sec)とし、粉体層への垂直方向の進入速度を、移動中のブレードの最外縁部が描く軌跡と粉体層表面とのなす角が、5(deg)のスピード(以降、なす角と省略する場合がある)として、粉体層表面からトナー粉体層の底面から10mmの位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度を、なす角が、2(deg)となるスピードで、磁性トナー粉体層の底面から1mmの位置まで進入させる操作を行った後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60(mm/sec)、粉体層からの抜き取り速度をなす角が、5(deg)のスピードで、トナー粉体層の底面から100mmの位置まで移動させ、抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。

(b) 一連の上記(1)-(a)の操作を5回行うことで、トナー粉体層中に巻き込まれている空気を取り除き、安定した磁性トナー粉体層を作る。

【0093】

(2) スプリット操作

上述のFT-4測定専用セルのスプリット部分でトナー粉体層をすり切り、粉体層上部のトナーを取り除くことで、同じ体積のトナー粉体層を形成する。

【0094】

(3) 測定操作

(a) 上記(1)-(a)と同様のコンディショニング操作を一回行う。次に粉体層表面に対して反時計回り(ブレードの回転により粉体層が押し込まれる方向)の回転方向に、ブレードの回転スピードを100(mm/sec)とし、粉体層への垂直方向の進入速度を、なす角が5(deg)となるスピードで、トナー粉体層の底面から10mmの位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)とし、粉体層への垂直方向の进入速度を、なす角が2(deg)となるスピードで、粉体層の底面から1mmの位置まで進入させる操作を行った後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードを60(mm/sec)とし、粉体層からの垂直方向の抜き取り速度をなす角が5(deg)となるスピードで、粉体層の底面から100mmの位置まで抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。

(b) 上記、一連の操作を7回繰り返し、7回目にブレードの回転スピードが100(mm/sec)で、トナー粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始する。底面から10mmの位置まで進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を、TEA100する。

【0095】

<トナーの圧縮率>

本発明において、トナーの圧縮率は下記式で得られる値である。

$$\text{圧縮率} = \{ 1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度}) \} \times 100\%$$

【0096】

本発明の見掛け密度、タップ密度は、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用いて以下の方法で測定する。

【0097】

直径5.03cm、高さ5.03cm、容積100cm³の円筒容器へ目開き608μ

10

20

30

40

50

m(24メッシュ)の篩いを通して上方から均一に30秒間供給し、ただちに上面をすり切って秤量することにより見掛け密度(g/cm³)を得る。

【0098】

見掛け密度測定後円筒状のキャップをはめ、この上縁まで粉体を加えてタップ高さ1.8cmのタッピングを180回行う。終了後、キャップを外して容器の上面で粉体をすり切って秤量し、この状態の密度をタップ密度(g/cm³)とする。

【実施例】

【0099】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

10

【0100】

<磁性体の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0当量の苛性ソーダ溶液(Feに対しP換算で1質量%のヘキサメタリン酸ナトリウムを含有)を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液をpH9に維持しながら、空気を吹き込み、80°で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

20

【0101】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(苛性ソーダのナトリウム成分)に対し1.0当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた。スラリー液をpH8に維持して、空気を吹込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期にpHを約6に調整した。シランカップリング剤として、n-C₆H₁₃Si(OCH₃)₃を磁性体100部に対し0.6部添加し、十分攪拌した。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥した。凝集している粒子を解碎処理した後、温度70°で5時間熱処理を行って、磁性体を得た。

20

【0102】

磁性体の平均粒径は0.26μm、磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における飽和磁化及び残留磁化が67.3Am²/kg(emu/g)、4.0Am²/kg(emu/g)であった。

30

【0103】

<脂肪酸金属塩1の製造>

攪拌装置付きの受け容器を用意し、攪拌機を350rpmで回転させた。この受け容器に0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液500部と投入し、液温を85°に調整した。次に、この受け容器に0.2質量%硫酸亜鉛水溶液525部を、15分かけて滴下した。全量仕込み終了後、反応時の温度状態で10分間熟成し、反応を終結した。

30

【0104】

次に、このようにして得られた脂肪酸金属塩スラリーを濾過洗浄した。得られた洗浄後の脂肪酸金属塩ケーキを粗碎後、連続瞬間気流乾燥機を用いて105°で乾燥した。その後、ナノグラインディングミル[NJ-300](サンレックス社製)にて風量6.0m³/min、処理速度80kg/hの条件で粉碎した後、リスラリーして湿式遠心分級機を用いて微粒子、粗粒子の除去を行った。その後、連続瞬間気流乾燥機を用いて80°で乾燥して脂肪酸金属塩微粒子1を得た。得られた脂肪酸金属塩微粒子1の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.45μm、スパン値は0.92であった。脂肪酸金属塩1の物性を表1に示す。

40

【0105】

<脂肪酸金属塩2の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.30質量%塩化カルシウム水溶液に変更すること以外は同様にして、脂肪酸金属塩微粒子2を得た。得られた脂肪酸金属塩微粒子2の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.50μm、スパン値は1.22であった。脂肪酸金属塩2の物性を表1に示す。

40

【0106】

<脂肪酸金属塩3の製造>

50

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.25質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液に変更し、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.15質量%硫酸亜鉛水溶液に変更した。それ以外の工程は脂肪酸金属塩1の製造と同様にして、脂肪酸金属塩3を得た。得られた脂肪酸金属塩3の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.30μm、スパン値は0.83であった。脂肪酸金属塩3の物性を表1に示す。

【0107】

<脂肪酸金属塩4の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.70質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液に変更し、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.40質量%硫酸亜鉛水溶液に、また、粉碎の条件を風量4.0m³/min、処理速度40kg/hとした。それ以外の工程は脂肪酸金属塩4の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.60μm、スパン値は1.12であった。脂肪酸金属塩4の物性を表1に示す。

10

【0108】

<脂肪酸金属塩5の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.7質量%ステアリン酸ナトリウムに変更し、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.3質量%硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、粉碎の条件を風量4.0m³/min、処理速度50kg/hとした。それ以外の工程は脂肪酸金属塩1の製造と同様にして、脂肪酸金属塩微粒子5を得た。得られた脂肪酸金属塩微粒子5の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.64μm、スパン値は0.98であった。脂肪酸金属塩5の物性を表1に示す。

20

【0109】

<脂肪酸金属塩6の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.30質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液に、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.15質量%硫酸亜鉛水溶液に、また、粉碎の条件を風量10.0m³/minに変更し、更に粉碎工程を3回行うように変更した。それ以外の工程は脂肪酸金属塩1の製造と同様にして、脂肪酸金属塩6を得た。得られた脂肪酸金属塩6の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.15μm、スパン値は1.22であった。脂肪酸金属塩6の物性を表1に示す。

30

【0110】

<脂肪酸金属塩7の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.80質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液に、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.40質量%硫酸亜鉛水溶液に、また、粉碎の条件を風量3.5m³/minに変更し、処理速度40kg/hとした。それ以外の工程は脂肪酸金属塩1の製造と同様にして、脂肪酸金属塩7を得た。得られた脂肪酸金属塩7の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.65μm、スパン値は1.35であった。脂肪酸金属塩7の物性を表1に示す。

40

【0111】

<脂肪酸金属塩8の製造>

脂肪酸金属塩1の製造において、0.5質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液を0.80質量%ステアリン酸ナトリウム水溶液に、0.2質量%硫酸亜鉛水溶液を0.40質量%硫酸亜鉛水溶液に、また、粉碎の条件を風量3.5m³/minに変更し、処理速度40kg/hに変更し、粉碎後は風力式の分級機で微粗粉を取り除いた。それ以外の工程は脂肪酸金属塩1の製造と同様にして、脂肪酸金属塩8を得た。得られた脂肪酸金属塩8の体積基準におけるメジアン径(D50)は0.65μm、スパン値は1.75であった。脂肪酸金属塩8の物性を表1に示す。

【0112】

<脂肪酸金属塩9の製造>

脂肪酸金属塩8の製造において、風力式の分級条件を変更し、微粗粉を取り除いた。そ

50

れ以外の工程は脂肪酸金属塩 8 の製造と同様にして、脂肪酸金属塩 9 を得た。得られた脂肪酸金属塩 8 の体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) は 0.65 μm、スパン値は 1.92 であった。脂肪酸金属塩 9 の物性を表 1 に示す。

【0113】

< 脂肪酸金属塩 10 の製造 >

脂肪酸金属塩 1 の製造において、0.5 質量 % ステアリン酸ナトリウム水溶液を 0.05 質量 % ステアリン酸ナトリウムに変更し、また 0.2 質量 % 硫酸亜鉛水溶液を 0.02 質量 % 硫酸亜鉛水溶液に変更した。また、粉碎の条件を風量 10.0 m³/min に変更し、粉碎工程を 3 回行うように変更した。それ以外の工程は脂肪酸金属塩 1 の製造と同様にして、脂肪酸金属塩 10 を得た。得られた脂肪酸金属塩 10 の体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) は 0.12 μm、スパン値は 1.25 であった。脂肪酸金属塩 10 の物性を表 1 に示す。

10

【0114】

< 脂肪酸金属塩 11 >

市販されているステアリン酸亜鉛 (MZ2 日本油脂製) を脂肪酸金属塩 11 とする。体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) は 1.29 μm、スパン値は 1.61 であった。脂肪酸金属塩 11 の物性を表 1 に示す。

【0115】

< 脂肪酸金属塩 12 >

市販されているステアリン酸亜鉛 (SZ2000 堺化学工業製) を脂肪酸金属塩 12 とする。体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) は 5.30 μm、スパン値は 1.84 であった。脂肪酸金属塩 12 の物性を表 1 に示す。

20

【0116】

< 脂肪酸金属塩 13 の製造 >

脂肪酸金属塩 3 の製造において、微粒子、粗粒子の除去工程を行わなかったこと以外は同様にして、脂肪酸金属塩 13 を得た。得られた脂肪酸金属塩 13 の体積基準におけるメジアン径 (D₅₀) は 0.30 μm、スパン値は 1.77 であった。脂肪酸金属塩 13 の物性を表 1 に示す。

【0117】

【表 1】

30

脂肪酸金属塩の物性

No.	物質名称	D ₅₀ (μm)	スパン値
1	ステアリン酸亜鉛	0.45	0.92
2	ステアリン酸カルシウム	0.50	0.95
3	ステアリン酸亜鉛	0.30	0.83
4	ステアリン酸亜鉛	0.60	1.12
5	ステアリン酸亜鉛	0.64	0.98
6	ステアリン酸亜鉛	0.15	1.22
7	ステアリン酸亜鉛	0.65	1.35
8	ステアリン酸亜鉛	0.65	1.75
9	ステアリン酸亜鉛	0.65	1.92
10	ステアリン酸亜鉛	0.12	1.70
11	ステアリン酸亜鉛	1.29	1.61
12	ステアリン酸亜鉛	5.30	1.84
13	ステアリン酸亜鉛	0.30	1.77

40

【0118】

以下にシリカ微粒子の製造例を示す。シリカ原体には BET 比表面積 300 m²/g の

50

ものを使用した。

【0119】

<シリカ微粒子1>

シリカ原体100部に対し、5.0部のジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）を噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら300まで昇温させてさらに2時間攪拌して、反応を終了した。反応終了後、解碎処理を行った。

【0120】

続いて得られたシリカ微粒子100部に対し、30部のヘキサメチルジシラザンを内部に噴霧し、シリカの流動化状態でシラン化合物処理を行なった。この反応を60分間継続した後、反応を終了しシリカ微粒子1を得た。得られたシリカ微粒子1の物性を表2に示す。

10

【0121】

<シリカ微粒子2、3、4>

シリカ微粒子1の製造において、ジメチルシリコーンオイルの量を表2のように変更したこと以外は同様にして、シリカ微粒子2、3、4を得た。得られたシリカ微粒子2、3、4の物性を表2に示す。

【0122】

<シリカ微粒子5>

シリカ微粒子1の製造において、ジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）の添加量を11.5部とし、ヘキサメチルジシラザンをイソブチルトリメトキシシランに変更したこと以外は、シリカ微粒子1と同様にしてシリカ微粒子5を得た。得られたシリカ微粒子5の物性を表2に示す。

20

【0123】

<シリカ微粒子6>

シリカ原体100部に対し、11.5部のジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）と、シリカ原体100部に対し、30部のヘキサメチルジシラザンを同時に噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら150まで昇温させてさらに3時間攪拌して反応を終了し、シリカ微粒子6を得た。得られたシリカ微粒子6の物性を表2に示す。

30

【0124】

<シリカ微粒子7>

シリカ原体100部に対し、4.0部のジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）を噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら300まで昇温させてさらに2時間攪拌して、反応を終了した。反応終了後、解碎処理を行った。

40

【0125】

続いて得られたシリカ微粒子100部に対し、30部のヘキサメチルジシラザンを内部に噴霧し、シリカの流動化状態でシラン化合物処理を行なった。この反応を60分間継続した後、乾燥させた。その後、得られたシリカ微粒子に100部に対し、1.0部のジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）を噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら300まで昇温させてさらに2時間攪拌して、反応を終了した。反応終了後、解碎処理を行い、シリカ微粒子7を得た。得られたシリカ微粒子7の物性を表2に示す。

【0126】

<シリカ微粒子8>

シリカ原体100部に対し、30部のヘキサメチルジシラザンを内部に噴霧し、シリカの流動化状態でシラン化合物処理を行なった。この反応を60分間継続した後、反応を終了した。

【0127】

続いて、得られたシリカ微粒子に対して5.0部のジメチルシリコーンオイル（粘度=100mm²/s）を噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら300まで昇温

50

させてさらに2時間攪拌して反応を終了した後、解碎処理を行った。その後、得られたシリカ微粒子をベンゼンにて洗浄処理を施し、シリカ微粒子8を得た。得られたシリカ微粒子8の物性を表2に示す。

【0128】

<シリカ微粒子9>

シリカ原体100部をトルエン400部に分散させた後、粘度300c_sのジメチルシリコーンオイル5.0部を添加して30分間攪拌を続けた後、トルエンを加熱留去した。次いで、乾燥及び解碎を行ってシリカ微粒子9を得た。

【0129】

<シリカ微粒子10>

シリカ原体100部に対し、30.0部のヘキサメチルジシラザンを噴霧し、30分間攪拌を続けた後、攪拌しながら150まで昇温させてさらに3時間攪拌して反応を終了し、シリカ微粒子10を得た。得られたシリカ微粒子10の物性を表2に示す。

【0130】

【表2】

シリカ微粒子の物性

No.	表面処理	アルキシラン又はシラザン		シリコンオイル	
		種類	添加量 (部)	添加量 (部)	遊離率 (%)
1	シリコンオイル→HMDS	HMDS	30	5	5
2	シリコンオイル→HMDS	HMDS	30	0.51	1
3	シリコンオイル→HMDS	HMDS	30	10.5	8
4	シリコンオイル→HMDS	HMDS	30	0.4	1
5	シリコンオイル→ibtm	ibtm	30	11.5	11
6	シリコンオイル/HMDS同時	HMDS	30	11.5	48
7	シリコンオイル→HMDS→シリコンオイル	HMDS	30	4 (1後添)	52
8	HMDS→シリコンオイル	HMDS	30	2	15
9	シリコンオイルのみ	—	—	5	75
10	HMDSのみ	HMDS	30	—	—

【0131】

<トナー粒子(1)の製造>

イオン交換水720部に0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入して60に加温した後、1.0M-CaCl₂水溶液67.7部を添加して、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【0132】

- ・スチレン 76.00部
- ・n-ブチルアクリレート 24.00部
- ・ジビニルベンゼン 0.52部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(T-77:保土ヶ谷化学社製) 1.00部
- ・磁性体 90.00部
- ・非晶質ポリエステル 10.00部

(ビスフェノールAのE.O.付加物とテレフタル酸との縮合反応により得られる飽和ポリエステル樹脂: Mn = 5,000、酸価 = 12mg KOH/g、Tg = 68)

上記成分をアトライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合して单量体組成物を得た。この单量体組成物を60に加温し、そこにパラフィンワックス(吸熱ピークトップ温度: 77.2)15.0部を混合溶解した後、重合開始剤2,2'-アズビス(2,4-ジメチルバレニトリル)4.5部を溶解させた。

10

20

30

40

50

【0133】

上記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、60N₂霧囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて18.8m/sで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ0.5/分の速度で70まで昇温し、70に保持したまま5時間反応させた。その後、90に昇温し、2時間保持した後、0.5/分の速度で30まで徐々に冷却した。冷却後、塩酸を加えて洗浄した後に濾過・乾燥して磁性トナー粒子1を得た。

【0134】

この磁性トナー粒子1を100部と個数平均1次粒径12nmの疎水性シリカ微粉体1.0部をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合し、重量平均粒径(D4)が7.0μmのトナー粒子(1)を得た。10

【0135】

<トナー粒子(2)の製造>

トナー粒子(1)の製造において、非晶質ポリエステルの添加量を35.0部に変更したこと以外は同様にして、重量平均粒径(D4)が7.5μmのトナー粒子(2)を得た。。20

【0136】

<トナー粒子(3)の製造>

トナー粒子(1)の製造において、非晶質ポリエステルの添加量を7.0部に変更したこと以外は同様にして、重量平均粒径(D4)が6.8μmのトナー粒子(2)を得た。20

【0137】

<トナー粒子(4)の製造>

トナー粒子(1)の製造において、非晶質ポリエステルの添加量を40.0部に変更したこと以外は同様にして、重量平均粒径(D4)が7.7μmのトナー粒子(2)を得た。。20

【0138】

<トナー粒子(5)の製造>

トナー粒子(1)において、非晶質ポリエステルの添加量を3.0部に変更してトナー粒子を製造し、その後風力分級によって重量平均粒径(D4)を5.2μmに調整したこと以外は同様にしてトナー粒子(5)を得た。30

【0139】

<トナー粒子6の製造>

-有機微粒子エマルションの合成-

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器中に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業株式会社製)11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、及び過硫酸アンモニウム1部を仕込み、3800回転/分で30分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。これを加熱して、系内温度75まで昇温し4時間反応させた。更に、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部を加え、75にて6時間熟成してビニル系樹脂(メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)の水性分散液を得た。これを[微粒子分散液1]とする。40

【0140】

得られた[微粒子分散液1]に含まれる微粒子の体積平均粒径を、レーザー光散乱法を用いた粒径分布測定装置('LA-920'、堀場製作所製)により測定したところ、110nmであった。また、[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のガラス転移温度(Tg)は58であり、重量平均分子量(Mw)は13万であった。

【0141】

-水相の調製-

水 990 部、[微粒子分散液 1] 83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.3% 水溶液（エレミノールMON-7、三洋化成工業株式会社製）37 部、及び酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 1] とする。

【0142】

- 低分子ポリエステルの合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部、及びジブチルチノキサイド 2 部を仕込み、常圧下、230^oにて 7 時間反応した。次いで、10 乃至 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180^o、常圧で 3 時間反応し、[低分子ポリエステル 1]を得た。

10

【0143】

- プレポリマーの合成 -

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部、及びジブチルチノキサイド 2 部を入れ、常圧下、230^oにて 7 時間反応した。更に、10 乃至 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応し、[中間体ポリエステル 1]を得た。

20

【0144】

得られた [中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2200、重量平均分子量 9700、ガラス転移温度 (Tg) は 54^o、酸価は 0.5、水酸基価は 52 であった。

【0145】

次に、冷却管、攪拌機、及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ、100^oにて 5 時間反応し、[プレポリマー 1]を得た。

【0146】

- ケチミンの合成 -

攪拌棒、及び温度計の付いた反応容器中に、イソホロンジアミン 170 部、メチルエチルケトン 75 部を仕込み、50^oにて 4 時間半反応を行い、[ケチミン化合物 1]を得た。

30

【0147】

- マスターバッヂ (MB) の調製 -

水 1200 部、カーボンブラック (Printex 35、デグサ社製) 540 部 [DBP 吸油量 = 42 ml / 100 mg、pH = 9.5]、ポリエステル樹脂（三洋化成工業株式会社製、RS801）1200 部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合した。得られた混合物を 2 本ロールを用いて 110^oにて 1 時間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して、カーボンブラックマスターバッヂを得た。これを [マスターバッヂ 1] とする。

【0148】

- 油相の調製 -

攪拌棒、及び温度計の付いた反応容器中に、[低分子ポリエステル 1] 378 部、カルナバワックス 100 部、及び酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80^oに昇温し、80^oのまま 5 時間保持した後、1 時間かけて 30^oまで冷却した。次いで、反応容器に [マスターバッヂ 1] 500 部、及び酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合して溶解物を得た。これを [原料溶解液 1] とする。

40

【0149】

次に、[原料溶解液 1] 1324 部を反応容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度：1 kg / hr、ディスク周速度：6 m / 秒、0.5 mm ジルコニアビーズ充填量：80 体積%、パス数：3 回の条件で、カーボンブ

50

ラック、ワックスの分散を行った。

【0150】

次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記と同条件のビーズミルを用いてパス数：2回で、分散液を得た。これを[顔料及びワックス分散液1]とする。

【0151】

得られた[顔料及びワックス分散液1]の固体分濃度(130、30分)は50%であった。

【0152】

-乳化-

[顔料及びワックス分散液1]749部、[プレポリマー1]115部、及び[ケチミン化合物1]2.9部を反応容器中に入れ、TKホモミキサー(特殊機化社製)を用いて5,000rpmで2分間混合した。その後、反応容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで25分間混合して、水系媒体分散液を得た。これを、[乳化スラリー1]とする。

10

【0153】

-脱有機溶媒-

攪拌機、及び温度計の付いた反応容器中に、[乳化スラリー1]を投入し、30にて8時間脱溶剤した後、45にて4時間熟成を行い、有機溶媒が留去された分散液を得た。これを[分散スラリー1]とする。

20

【0154】

-洗浄及び乾燥-

[分散スラリー1]100部を減圧濾過した後、以下のようにして、洗浄及び乾燥を行った。

(1) 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、濾過した。

(2) (1)の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

(3) (2)の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、濾過した。

30

(4) (3)の濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、対ケーキ固体分0.1%相当のフッ素系界面活性剤を溶解した水溶液を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12000rpmで10分間)した後、濾過した。

(5) (4)の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後、濾過する操作を2回行い、濾過ケーキを得た。

【0155】

次に、得られた濾過ケーキを循風乾燥機にて45にて48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い、重量平均粒径(D4)が5.8μmのトナー粒子6を得た。

40

【0156】

<トナー1の製造>

トナー粒子(1)100部に対して、シリカ微粒子1を1.0部及び脂肪酸金属塩1を0.2部添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))を用い、攪拌羽根の周速を40.0m/sに調整して240秒間混合を行った。その後、60秒間休止し、更に、240秒間の混合工程を行い、トナー1を得た。トナー1の処方及び物性を表3に示す。

【0157】

<トナー2、3、4、5の製造>

トナー1の製造において、シリカ微粒子1をシリカ微粒子2、3、4、5に変更したこと以外は同様にしてトナー2、3、4、5を得た。トナー2、3、4、5の処方及び物性を表3に示す。

50

【0158】

<トナー6、7、8の製造>

トナー1の製造において、トナー粒子(1)をトナー粒子(2)、(3)、(4)に変更し、シリカ微粒子1をシリカ微粒子5に変更したこと以外は同様にしてトナー6、7、8を得た。トナー6、7、8の処方及び物性を表3に示す。

【0159】

<トナー9の製造>

トナー1の製造において、トナー粒子(1)をトナー粒子(5)に変更し、シリカ微粒子1をシリカ微粒子5に変更した。更に、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))を用い、攪拌羽根の周速を40.0m/sに調整して300秒間混合を行った後、60秒間休止した。その後、再び300秒間の混合工程を行った後に60秒間の休止を行い、更に360秒間の混合工程を行い、トナー9を得た。トナー9の処方及び物性を表3に示す。

10

【0160】

<トナー10の製造>

トナー1の製造において、トナー粒子(1)をトナー粒子(5)に変更し、最初の混合工程の時間を180秒間に、2回目の混合工程の時間を120秒間に変更すること以外は同様にして、トナー10を得た。トナー10の処方及び物性を表3に示す。

【0161】

<トナー11の製造>

トナー9の製造において、最初及び2回目の混合工程の時間を360秒間に変更すること以外は同様にして、トナー11を得た。トナー11の処方及び物性を表3に示す。

20

【0162】

<トナー12の製造>

トナー10の製造において、最初及び2回目の混合工程の時間を120秒間に変更すること以外は同様にして、トナー12を得た。トナー12の処方及び物性を表3に示す。

【0163】

<トナー13の製造>

トナー12の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩2に変更し、混合工程の時間を360秒に変更すること以外は同様にして、トナー13を得た。トナー13の処方及び物性を表3に示す。

30

【0164】

<トナー14の製造>

トナー12の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩3に変更し、混合工程の時間を300秒に変更すること以外は同様にして、トナー13を得た。トナー14の処方及び物性を表3に示す。

【0165】

<トナー15、16の製造>

トナー12の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩4、5に変更すること以外は同様にして、トナー15、16を得た。トナー15、16の処方及び物性を表3に示す。

40

【0166】

<トナー17の製造>

トナー12の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩6に変更し、混合工程の時間を240秒に変更すること以外は同様にして、トナー17を得た。トナー17の処方及び物性を表3に示す。

【0167】

<トナー18、19、20の製造>

トナー12の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩7、8、9に変更すること以外は同様にして、トナー18、19、20を得た。トナー18、19、20の処方及び

50

物性を表3に示す。

【0168】

<トナー21の製造>

トナー20の製造において、シリカ微粒子5をシリカ微粒子6に変更すること以外は同様にして、トナー21を得た。トナー21の処方及び物性を表3に示す。

【0169】

<比較用トナー1、2、3の製造>

トナー1の製造において、脂肪酸金属塩1を脂肪酸金属塩10、11、12に変更すること以外は同様にして、比較用トナー1、2、3を得た。比較用トナー1、2、3の処方及び物性を表3に示す。

10

【0170】

<比較用トナー4、5、6の製造>

トナー1の製造において、シリカ微粒子1をシリカ微粒子7、8、9に変更すること以外は同様にして、比較用トナー4、5、6を得た。比較用トナー4、5、6の処方及び物性を表3に示す。

【0171】

<比較用トナー7の製造>

トナー粒子(6)100部に対して、脂肪酸金属塩13を0.2部添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))を用い、周速33.0m/sの条件の下、10分間混合した。これに、シリカ微粒子10を1.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて周速33.0m/sの条件の下、5分間混合した。混合後の粉体を目開き100μmのメッシュに通過させ、比較用トナー7を得た。比較用トナー7の処方及び物性を表3に示す。

20

【0172】

【表3】

トナーの処方及び物性

	脂肪酸 金属塩No.	シリカ微粒子 No.	トナー粒子 No.	D50 (μm)	脂肪酸金属塩 の遊離率 (%)	圧縮率(%)	トナー粒子の Total Energy (mJ)
トナー1	1	1	1	7.0	25	25	780
トナー2	1	2	1	7.0	25	27	780
トナー3	1	3	1	7.0	25	22	780
トナー4	1	4	1	7.0	25	25	780
トナー5	1	5	1	7.0	25	25	780
トナー6	1	5	2	7.5	30	29.5	520
トナー7	1	5	3	6.8	22	21	985
トナー8	1	5	4	7.7	24	20	485
トナー9	1	5	5	5.2	11	31	1280
トナー10	1	5	5	5.2	38	31	1280
トナー11	1	5	5	5.2	9.5	31	1280
トナー12	1	5	5	5.2	41	31	1280
トナー13	2	5	5	5.2	42	31	1280
トナー14	3	5	5	5.2	43	31	1280
トナー15	4	5	5	5.2	45	31	1280
トナー16	5	5	5	5.2	50	31	1280
トナー17	6	5	5	5.2	41	31	1280
トナー18	7	5	5	5.2	48	31	1280
トナー19	8	5	5	5.2	46	31	1280
トナー20	9	5	5	5.2	45	31	1280
トナー21	9	6	5	5.2	45	31	1280
比較用トナー1	10	1	1	7.0	25	25	780
比較用トナー2	11	1	1	7.0	43	25	780
比較用トナー3	12	1	1	7.0	58	25	780
比較用トナー4	1	7	1	7.0	25	22	780
比較用トナー5	1	8	1	7.0	25	22	780
比較用トナー6	1	9	1	7.0	25	22	780
比較用トナー7	13	10	6	5.8	42	43	720

【0173】

<実施例1>

1. 現像特性試験

耐久現像性試験用の画像形成装置としてはLBP3410（キヤノン製）を用いた。また、評価にはLBP3410用カートリッジを改造してクリーニングブレードの線圧を約4.0kgf/mから8.0kgf/mに変更したカートリッジを用いた。線圧が高いと感光ドラムとクリーニングブレードの間に滞留している転写残トナーや外添剤がより強く感光ドラムに押し付けられ、融着が促進されるため起動スジには厳しい評価となる。上記カートリッジに対してトナー1を充填し、評価を行った。常温常湿環境下（23/60%RH）にて印字率が4%の横線を7秒間欠モードで5000枚画出し試験を行った。なお、記録媒体としてはA4の75g/m²の紙を使用し、間欠7秒にて1日に2500枚流す耐久試験を2日間行った。通紙耐久前後に、印字紙全面にベタ画像部を形成したチャートを1枚ずつ出力し、このベタ画像をマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、反射濃度計にて測定を行った。原稿は画像比率5%のチャートを使用し

10

20

30

40

50

た。評価は耐久後の画像濃度を各環境について行い、高温高湿環境下については耐久初期の反射濃度も合わせて評価した。耐久前及び後の濃度に関して下記評価基準にて評価した。

耐久初期濃度の評価基準

- ランク A : 耐久スタート時の反射濃度が 1 . 5 5 以上
- ランク B : 耐久スタート時の反射濃度が 1 . 5 0 以上 1 . 5 5 未満
- ランク C : 耐久スタート時の反射濃度が 1 . 4 0 以上 1 . 5 0 未満
- ランク D : 耐久スタート時の反射濃度が 1 . 4 0 未満

耐久後濃度の評価基準

- ランク A : 耐久後の反射濃度が 1 . 4 0 以上
- ランク B : 耐久後の反射濃度が 1 . 3 5 以上 1 . 4 0 未満
- ランク C : 耐久後の反射濃度が 1 . 3 0 以上 1 . 3 5 未満
- ランク D : 耐久後の反射濃度が 1 . 2 0 以上 1 . 3 0 未満
- ランク E : 耐久後の反射濃度が 1 . 2 0 未満

【 0 1 7 4 】

また、通紙耐久前に白画像を 3 枚出力して、その反射率を東京電色社製の R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S を使用して測定した。一方、白画像形成前の転写紙（標準紙）についても同様に反射率を測定した。フィルターはグリーンフィルターを使用し、下記式にてカブリを算出した。

$$\text{カブリ(反射率)(\%)} = \text{標準紙の反射率(\%)} - \text{白画像サンプルの反射率(\%)}$$

【 0 1 7 5 】

なお、カブリは得られたカブリ値の最大値を用いて以下の判断基準に従って評価した。

耐久初期カブリの評価基準

- ランク A : 0 . 2 % 未満
- ランク B : 0 . 2 % 以上 0 . 5 % 未満
- ランク C : 0 . 5 % 以上 1 . 5 % 未満
- ランク D : 1 . 5 % 以上

【 0 1 7 6 】

2. 起動スジ評価試験

起動スジは、上記耐久試験において 1 0 0 0 枚耐久終了後 2 日目朝一及び、2 0 0 0 枚耐久終了後 3 日目朝一に評価を行った。その際、ベタ白画像及を 5 枚連続で出力し、スジの程度を評価した。

- ランク A : 画像上全く問題のない画像レベル
- ランク B : スジがうっすらと確認できる状態。
- ランク C : スジが帯電部材周期でうっすらと確認できる状態。
- ランク D : 明確なスジが発生するが、ベタ白画像 2 枚を出力後には消える。
- ランク E : 画像に明確なスジが発生し、ベタ白画像 2 枚を出力後も消えない。

【 0 1 7 7 】

また、2 0 0 0 枚耐久終了後 3 日目朝一の評価後に更に 7 日間放置した後にベタ白画像を 5 枚連続で出力し、スジの程度を評価した。耐久後に放置すると、感光ドラム上で凝集塊が圧を受けづけることで感光ドラムへの融着が促進されるため、起動スジに対して厳しくなる。

- ランク A : 画像上全く問題のない画像レベル
- ランク B : スジがうっすらと確認できる状態。
- ランク C : スジが帯電部材 3 周分についてうっすらと確認できる状態。
- ランク D : 明確なスジが発生するが、ベタ白画像 2 枚を出力後には消える。
- ランク E : 画像に明確なスジが発生し、ベタ白画像 2 枚を出力後も消えない。

【 0 1 7 8 】

< 実施例 2 乃至 2 1 >

トナー 2 から 2 1 を用いたこと以外は実施例 1 と同様に画出し試験を行った。その結果

10

20

30

40

50

、いずれのトナーも上記 2 つの試験において実用上問題ないレベルであった。評価結果を表 5 に示す。

【0179】

< 比較例 1 乃至 7 >

比較用トナー 1 から 7 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に画出し試験を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0180】

【表 4】

トナーの評価結果

	トナーNo.	初期カブリ	初期濃度	耐久後濃度	起動スジ
実施例1	トナー1	A	A	A	A
実施例2	トナー2	A	B	A	A
実施例3	トナー3	A	A	B	A
実施例4	トナー4	A	B	A	A
実施例5	トナー5	A	A	B	A
実施例6	トナー6	A	A	B	B
実施例7	トナー7	A	A	B	B
実施例8	トナー8	A	A	B	B
実施例9	トナー9	A	B	C	C
実施例10	トナー10	A	A	C	B
実施例11	トナー11	A	C	C	C
実施例12	トナー12	A	A	C	B
実施例13	トナー13	A	A	C	B
実施例14	トナー14	B	A	C	B
実施例15	トナー15	A	A	C	B
実施例16	トナー16	A	A	C	B
実施例17	トナー17	C	A	C	B
実施例18	トナー18	A	A	C	C
実施例19	トナー19	A	B	C	C
実施例20	トナー20	B	B	C	C
実施例21	トナー21	C	C	D	D
比較例1	比較用トナー1	D	A	A	E
比較例2	比較用トナー2	C	B	C	E
比較例3	比較用トナー3	D	C	E	E
比較例4	比較用トナー4	C	A	E	E
比較例5	比較用トナー5	B	B	C	E
比較例6	比較用トナー6	C	D	E	E
比較例7	比較用トナー7	B	B	E	E

10

20

30

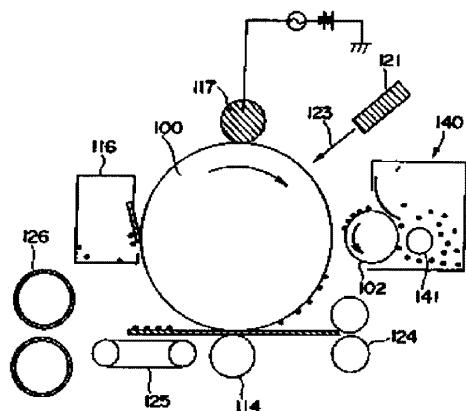
40

【符号の説明】

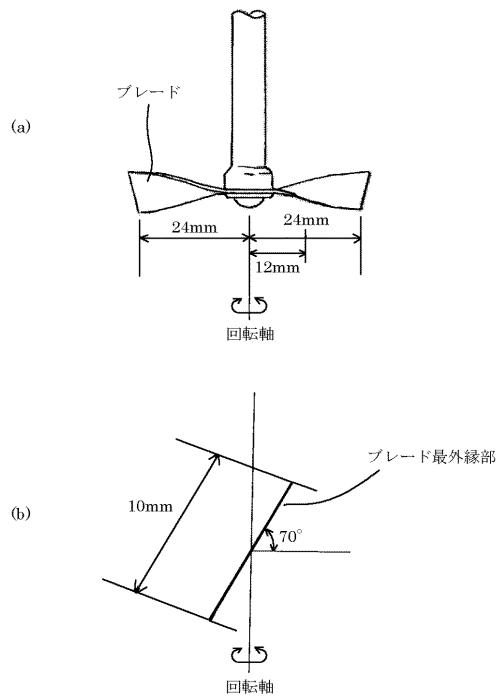
【0181】

100 静電潜像担持体（感光体）、102 トナー担持体、114 転写部材（転写ローラー）、116 クリーナー、117 接触帯電部材（帯電ローラー）、121 レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）、123 レーザー、124 レジスタローラー、125 搬送ベルト、126 定着器、140 現像器、141 搅拌部材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 馬籠 道久
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 廣子 就一
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 鈴村 祐崇
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 松井 崇
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 野村 祥太郎
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 大森 淳彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 長谷川 雄介
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

F ターム(参考) 2H005 AA08 AB03 AB06 CA12 CA14 CA25 CA26 CB13