

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6497907号
(P6497907)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.

G03G 9/097 (2006.01)

F 1

G03G 9/097 374
G03G 9/097 375

請求項の数 5 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2014-241179 (P2014-241179)
 (22) 出願日 平成26年11月28日 (2014.11.28)
 (65) 公開番号 特開2016-102904 (P2016-102904A)
 (43) 公開日 平成28年6月2日 (2016.6.2)
 審査請求日 平成29年11月17日 (2017.11.17)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敏介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 有村 恵士
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内
 (72) 発明者 松井 崇
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粒子を含有するトナーであって、該無機微粒子が

i) 一次粒子の個数平均粒径 (D₁) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、第2族元素のチタン酸塩微粒子 A

i i) 一次粒子の個数平均粒径 (D₁) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、その粒径の半幅が 25 nm 以下のシリカ微粒子 B

i i i) 一次粒子の個数平均粒径 (D₁) 5 nm 以上 20 nm 以下であるシリカ微粒子 C の 3 種以上を含有しており、

走査型電子顕微鏡を用いて撮影された該トナー表面の反射電子像における以下のように定義される 4 つの領域において、

それぞれの領域に占める該微粒子 A の平均存在率が 1.5 面積 % 以上 15 面積 % 以下であり、それぞれの領域に占める該微粒子 B の平均存在率が 3.0 面積 % 以上 25 面積 % 以下であり、

該 4 つの領域における、該微粒子 A の存在個数の変動係数が 0.5 以下

変動係数 = (微粒子の存在個数の標準偏差 / 微粒子の平均存在個数)

であることを特徴とするトナー。

領域の定義：トナーの反射電子像において、最大長を与える弦を線分 A とし、該線分 A と平行であり、該線分 A と 1.5 μm 離れた 2 本の直線を直線 B 及び直線 C とする。該線分

10

20

Aの中点を通り、該線分Aと直交する直線を直線Dとし、該直線Dと平行であり、該直線Dと1.5μm離れた2本の直線を直線E及び直線Fとする。該線分A、及び直線B、C、D、E及びFで形成される辺の長さ1.5μmの正方形である4つの領域。

【請求項2】

該第2族元素のチタン酸塩微粒子Aのトナー粒子への固着率が60質量%以上85質量%以下

該シリカ微粒子B及びCのトナー粒子への総固着率が75質量%以上95質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

該第2族元素のチタン酸塩微粒子Aは立方体及び、または直方体のペロブスカイト型結晶構造を有する粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。 10

【請求項4】

該第2族元素のチタン酸塩微粒子Aが、チタン酸ストロンチウム微粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

該トナーの平均円形度が0.960以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1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、静電記録法、磁気記録法などに用いるトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式においては、一般に光導電性物質よりなる静電荷潜像担持体（以下、感光体という）を種々の手段で帯電し、更に露光することにより感光体表面に静電荷潜像を形成する。次いで静電荷潜像をトナー担持体（以下、現像スリープという）上のトナーで現像してトナー画像を形成し、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧により転写材上にトナー画像を定着して複写物又はプリントを得るものである。

【0003】

近年、電子写真法を用いた複写装置やプリンターはより高速化、高画質化、小型化が求められており、装置のプロセススピードは加速する一方で、高精細画像を提供しなければならない。しかし、高速化によってトナーへの負荷は大きくなり、トナーの劣化に起因した非画像領域へのカブリ等の現像性能に関する問題が起こりやすい。

【0004】

トナーへの電荷付与は、主としてトナー規制部材（以下、現像ブレードという）によってトナーが規制された領域において、トナーと現像スリープ等の摩擦帶電付与部材との摺擦による摩擦帶電によって行われる。

【0005】

トナーにおける外添剤の被覆が不十分である場合や、高温高湿環境で使用された場合などには、この摩擦帶電が均一に行われないことにより、トナーの帯電が不均一になる場合がある。その結果、一部のトナーのみが過剰に帯電する、所謂チャージアップという現象が起こり、さまざまな画像欠陥を引き起こす場合がある。

【0006】

また、低温低湿環境においても耐久を通じてトナーと現像スリープ等の摩擦帶電付与部材との摺擦により、チャージアップ現象が発生しやすい。例えば、チャージアップしたトナーが現像スリープ上に滞留することで画像濃度が低下する場合や、トナーの帯電が不均一になることにより、非画像領域へのカブリといった画像欠陥が起こる場合がある。

【0007】

こうした課題に対して、トナーに現像時や転写時の帯電性緩和を付与する外添剤を添加

10

20

30

40

50

し、現像スリープでのトナーの滞留を防止し、チャージアップを抑えることで、環境変動に伴う現像性や転写性の変化を安定させる手法が数多く提案されている。例えば、焼結凝集体であるチタン酸ストロンチウム微粒子をトナー粒子に外添したトナーが提案されている（特許文献 1、2）。

【0008】

これらは、ある特定の条件下では、確かに帯電不良によるカブリ特性について一定の効果を得ている。しかし、チタン酸ストロンチウムのトナー粒子表面での存在状態については十分に言及されておらず、トナーの帯電安定性については十分であると言えない。

【0009】

また、低温低湿環境では、上述のように、耐久を通じてチャージアップしやすく、帯電が不均一になりやすい。トナーが適正に摩擦帯電されるには、現像スリープと現像ブレードの摺擦が行われる領域（以下、ブレードニップ）内において現像スリープまたは現像ブレードに接しているトナーが、接していないトナーと入れ替わるという、トナーの循環性が必要となる。しかし、劣化したトナーは循環性が悪く、トナーが適正に摩擦帯電されにくい傾向にある。

【0010】

トナーの劣化抑制のために、これまでに非常に多くの提案がなされている。例えば、大粒径シリカの遊離率を規定した乳化凝集トナーが提案されている（特許文献 3）。これは確かに耐久安定性にある一定の効果をあげている。しかし、上述のように低温低湿環境においては、十分に議論されておらず、トナーの帯電安定性については依然として改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】特開 2010 - 211245 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 156614 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 186812 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、上記課題を解決できるトナーを提供することにある。具体的には、特に低温低湿環境下においてトナーのチャージアップを長期に渡って抑制し、安定した画像濃度とカブリのない良好な画像が得られる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】

【0013】

本発明者らは、第 2 族元素のチタン酸塩の微粒子 A 及びシリカ微粒子 B のトナー粒子への外添状態を制御することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った

【0014】

本発明は、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粒子を含有するトナーであって、前記無機微粒子が、

i) 一次粒子の個数平均粒径 (D1) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、第二族元素のチタン酸塩微粒子 A

i i) 一次粒子の個数平均粒径 (D1) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、その粒径の半値幅が 25 nm 以下のシリカ微粒子 B

i i i) 一次粒子の個数平均粒径 (D1) 5 nm 以上 20 nm 以下であるシリカ微粒子 C の 3 種以上を含有しており、

走査型電子顕微鏡を用いて撮影された該トナー表面の反射電子像における以下のように定義される 4 つの領域において、

それぞれの領域に占める前記微粒子 A の平均存在率が 1 . 5 面積 % 以上 1 5 面積 % 以下

10

20

30

40

50

であり、それぞれの領域に占める前記微粒子Bの平均存在率が3.0面積%以上25面積%以下であり、

前記4つの領域における、前記微粒子Aの存在個数の変動係数が0.5以下
変動係数 = (微粒子の存在個数の標準偏差 / 微粒子の平均存在個数)
であることを特徴とするトナーに関する。

領域の定義：トナーの反射電子像において、最大長を与える弦を線分Aとし、該線分Aと平行であり、該線分Aと1.5μm離れた2本の直線を直線B及び直線Cとする。該線分Aの中点を通り、該線分Aと直交する直線を直線Dとし、該直線Dと平行であり、該直線Dと1.5μm離れた2本の直線を直線E及び直線Fとする。該線分A、及び直線B、C、D、E及びFで形成される辺の長さ1.5μmの正方形である4つの領域。

10

【0015】

また本発明は、該第2族元素のチタン酸塩の微粒子Aのトナー粒子への固着率が60質量%以上85質量%以下、該シリカ微粒子B及びCのトナー粒子への総固着率が75質量%以上95質量%以下であることを特徴とするトナーに関する。

【0016】

また本発明は、該第2族元素のチタン酸塩の微粒子Aは立方体及び、または直方体のペロブスカイト型結晶構造を有する粒子であることを特徴とするトナーに関する。

【0017】

また本発明は、該トナーの平均円形度が0.960以上であることを特徴とするトナーに関する。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、特に低温低湿環境下においてトナーのチャージアップを長期に渡って抑制し、安定した画像濃度とカブリのない良好な画像が得られるトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明において定義される4つの領域の説明図である。

【図2】本発明に用いることができる画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図3】無機微粒子の外添混合に用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図である。

30

【図4】混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図である。

【図5】シリカ微粒子Bの重量基準粒度分布半値幅の測定データの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粒子を含有するトナーであって、前記無機微粒子が

i) 一次粒子の個数平均粒径(D1)が80nm以上200nm以下であり、第二族元素のチタン酸塩の微粒子A

40

i i) 一次粒子の個数平均粒径(D1)が80nm以上200nm以下であり、その粒径の半値幅が25nm以下のシリカ微粒子B

i i i) 一次粒子の個数平均粒径(D1)5nm以上20nm以下であるシリカ微粒子Cの3種以上を含有しており、

走査型電子顕微鏡を用いて撮影された該トナー表面の反射電子像における以下のように定義される4つの領域において、

それぞれの領域に占める前記微粒子Aの平均存在率が1.5面積%以上15面積%以下であり、

それぞれの領域に占める前記微粒子Bの平均存在率が3.0面積%以上25面積%以下

50

であり、

前記 4 つの領域における、前記微粒子 A の存在個数の変動係数が 0 . 5 以下
 変動係数 = (微粒子の存在個数の標準偏差 / 微粒子の平均存在個数)
 であることを特徴とするトナーである。

領域の定義：トナーの反射電子像において、最大長を与える弦を線分 A とし、該線分 A と平行であり、該線分 A と 1 . 5 μm 離れた 2 本の直線を直線 B 及び直線 C とする。該線分 A の中点を通り、該線分 A と直交する直線を直線 D とし、該直線 D と平行であり、該直線 D と 1 . 5 μm 離れた 2 本の直線を直線 E 及び直線 F とする。該線分 A 、及び直線 B 、 C 、 D 、 E 及び F で形成される辺の長さ 1 . 5 μm の正方形である 4 つの領域。

【 0 0 2 2 】

10

本発明者らによれば、上記トナーを用いることにより、低温低湿環境において、長期耐久した場合においても、安定した画像濃度とカブリのない良好な画像が得られるトナーを提供することができる。

【 0 0 2 3 】

まず、耐久を通したカブリの発生原因について考察する。

【 0 0 2 4 】

20

プリンタ - 等の小型化に対応して、現像スリープを小径化した場合、印字スピードを維持、又は向上するためには、現像スリープの回転数は多くなる。よって、トナーと現像スリープの摺擦機会が多くなり、特に低温低湿環境においてはチャージアップしたトナーが生じやすく、トナーの帯電が不均一となりやすい。これにより、画像濃度低下や非画像領域へのカブリといった画像欠陥を引き起こしやすくなる場合がある。更に、長期耐久により、ストレスを受けて劣化したトナーは、流動性が悪くなるため、ブレードニップ内の循環性が低下し、トナー全体が適正に摩擦帶電されにくくなり、更にカブリが顕著となる場合もある。

【 0 0 2 5 】

こういった問題を引き起こさないためには、トナーのチャージアップを抑制し、トナーの劣化を長期に渡って抑制することが重要である。

【 0 0 2 6 】

本発明のトナーは、まず、一次粒子の個数平均粒径 (D 1) が 8 0 nm 以上 2 0 0 nm 以下であり、その粒径の半値幅が 2 5 nm 以下のシリカ微粒子 B を含有することが重要である。

30

【 0 0 2 7 】

シリカ微粒子 B の D 1 が 8 0 nm 以上 2 0 0 nm 以下であることで、トナーの帯電性を均一化することができ、トナーのチャージアップを抑制することができる。シリカ微粒子 B の D 1 が 8 0 nm 未満であると、シリカ微粒子 B 自身の帯電性が高くなり過ぎて、トナーのチャージアップが発生しやすくなる場合がある。シリカ微粒子 B の D 1 が 2 0 0 nm を超えると、トナー粒子表面へのシリカ微粒子 B が固着しにくくなり、シリカ微粒子 B のスペーサー効果が発現しにくくなり、トナーの流動性が低下してしまう場合がある。

【 0 0 2 8 】

40

また、シリカ微粒子 B の粒径の半値幅が 2 5 nm 以下であることで、トナー粒子の表面に均一に拡散した状態で被覆することが可能となり、シリカ微粒子 B のスペーサー効果を十分に発現し、トナーの流動性が向上するとともに、長期使用時のトナー劣化の抑制が可能となる。シリカ微粒子 B の粒径の半値幅が 2 5 nm を超える場合は、トナー粒子の表面への拡散状態が不均一となり、トナーの流動性が長期に渡って維持できなくなり、トナー劣化が進行してしまう場合がある。

【 0 0 2 9 】

また、シリカ微粒子 B のトナー粒子表面の平均存在率は、3 . 0 面積 % 以上 2 5 面積 % 以下である。この範囲にあることで、シリカ微粒子 B のスペーサー効果が更に向上し、トナーの流動性が更に長期に渡って維持可能となる。シリカ微粒子 B の平均存在率が 3 . 0 面積 % 未満の場合、十分なスペーサー効果を得られず、長期使用時のトナー劣化の抑制効

50

果を十分に得られない。シリカ微粒子Bの平均存在率が25面積%を超えると、その他の流動性を与える外添剤の働きを阻害するため、トナーの流動性を十分に得られず、トナーの循環性が低下し、トナーが適正に摩擦帶電されにくくなる場合がある。

【0030】

次に、本発明のトナーは、一次粒子の個数平均粒径(D1)が80nm以上200nm以下の第二族元素のチタン酸塩微粒子Aを含有し、チタン酸塩微粒子Aのトナー粒子表面の平均存在率は、1.5面積%以上25面積%以下、且つ存在個数の変動係数は0.5以下であることが重要である。

【0031】

チタン酸塩微粒子AのD1が80nm以上200nmであることで、チタン酸塩微粒子Aのチャージアップ抑制効果とマイクロキャリアとしての作用を両立することができ、トナーの帯電性を長期に渡って均一化することができる。チタン酸塩微粒子AのD1が80nm未満であると、トナー粒子表面への固着性が高くなり過ぎて、マイクロキャリアとしての作用も小さくなり、トナーの流動性も低下してしまう場合がある。チタン酸塩微粒子AのD1が200nmを超えると、トナー粒子表面への固着性が低くなり過ぎて、トナーの帯電性も不均一となりやすく、トナーのチャージアップ抑制効果が小さくなってしまう場合がある。

10

【0032】

また、チタン酸塩微粒子Aのトナー粒子表面の平均存在率は、1.5面積%以上15面積%以下である。この範囲にあることで、チタン酸塩微粒子Aのチャージアップ抑制効果とマイクロキャリアとしての作用が更に向上し、長期に渡ってトナーの帯電が維持可能となる。チタン酸塩微粒子Aの平均存在率が1.5面積%未満であると、十分なチャージアップ抑制効果が得られない。チタン酸塩微粒子Aの平均存在率が15面積%を超えると、他の流動性を与える外添剤の働きを阻害するため、トナーの流動性を十分に得られず、トナーの循環性が低下し、トナーが適正に摩擦帶電されにくくなる場合がある。

20

【0033】

また、チタン酸塩微粒子Aのトナー粒子表面での存在個数の変動係数は0.5以下である。本発明者らは、チタン酸塩微粒子Aが拡散した状態で、シリカ微粒子Bを添加すると、トナー粒子表面において、チタン酸塩微粒子Aも高度に均一拡散させることができることを見出した。その結果、チタン酸塩微粒子Aによるトナーのチャージアップ抑制効果とマイクロキャリアとしての作用を十分に発揮させうることを同時に見出した。

30

【0034】

これは、粒径の半値幅が25nm以下であるシリカ微粒子Bを添加することにより、チタン酸塩微粒子Aの凝集体を解碎し、トナー粒子表面に高度に均一拡散した状態で付着することによるものと考えている。シリカ微粒子Bの粒径の半値幅が25nmを超えると、チタン酸塩微粒子Aの凝集体を十分に解碎できず、二次粒子の凝集体の状態でトナー粒子表面に付着する。それによりトナーのチャージアップ抑制効果を十分に発揮できず、現像スリーブを小径化したり、低温低湿環境において長期耐久後の画像形成において、カブリや画像濃度低下などの問題が発生しやすくなる場合がある。

【0035】

40

また本発明のトナーは、一次粒子の個数平均粒径(D1)5nm以上20nm以下であるシリカ微粒子Cを含有する。シリカ微粒子CのD1が5nm以上20nmいかであることで、トナーに高い流動性を付与することができる。シリカ微粒子CのD1が5nm未満であると、長期耐久により、ストレスを受けることでトナー粒子表面への埋め込みが発生して、トナーの流動性が悪化してしまう場合がある。一方、シリカ微粒子CのD1が20nmを超えると、そもそもトナーの流動性が低下してしまう場合がある。

【0036】

このように、本発明のトナーは、チタン酸塩微粒子A、シリカ微粒子Bの粒径及びトナー粒子表面の平均存在率、チタン酸塩微粒子Aの存在個数の変動係数(拡散状態)を同時に制御し、更にシリカ微粒子Cを含有することで、低温低湿環境におけるチャージアップ

50

及び画像濃度低下を抑制することができ、長期に渡って流動性を維持することができるため耐久安定性も向上する。

【0037】

また本発明のトナーは、チタン酸塩微粒子Aのトナー粒子への固着率が60質量%以上85質量%以下、シリカ微粒子B及びCのトナー粒子への総固着率が75質量%以上95質量%以下であることが好ましい。チタン酸塩微粒子Aとシリカ微粒子B及びCのトナー粒子への固着率がこの範囲にあることで、上述した相乗効果をより高いレベルで発揮できる。チタン酸塩微粒子Aの固着率が60質量%未満であると十分なチャージアップ抑制効果が得られず、固着率が85質量%を超えるとマイクロキャリアとしての作用が得られない場合がある。シリカ微粒子B及びCの総固着率が75質量%未満であるとチャージアップが発生しやすくなり、総固着率が95質量%を超えると流動性が悪化する傾向がある。10

【0038】

また本発明のトナーは、該第2族元素のチタン酸塩の微粒子Aは立方体及び、または直方体のペロブスカイト型結晶構造を有する粒子であることが好ましい。

【0039】

立方体状の粒子形状及び／又は直方体状の粒子形状を有し、ペロブスカイト型結晶構造を有する第二族のチタン酸塩は、焼結工程を経由せずに、主に水系媒体中にて製造する。このため、均一な粒径に制御しやすいことから、本発明において好ましく用いられる。すなわち、このような第二族のチタン酸塩は、より均一にトナーに付着し、脱離しにくい状態でトナー粒子表面に留まることができる。20

【0040】

第二族のチタン酸塩の結晶構造がペロブスカイト型（3種類の異なる元素で構成された面心立方格子）であることを確認するには、X線回折測定を行うことで確認することができる。

【0041】

また本発明のトナーは、トナーの平均円形度が0.960以上であることが好ましい。トナーの平均円形度が0.960以上であることで、トナー粒子表面の無機微粒子の作用効果がより発揮される。トナーの平均円形度が0.960未満であると、トナー粒子表面の凹部に無機微粒子が移動して、所望の作用効果を発揮できなくなる場合がある。

【0042】

次に本発明のトナーに用いることができる第二族のチタン酸塩微粒子Aについて説明する。

【0043】

本発明に用いることができる第二族のチタン酸塩は公知のものが使用可能であるが、立方体状の粒子形状及び／又は直方体状の粒子形状を有したペロブスカイト型結晶構造を有する粒子であることが好ましく、更に好ましくは、チタン酸ストロンチウムが好ましく使用される。

【0044】

また、本発明においては、第二族のチタン酸塩は現像特性を考慮し、摩擦帯電極性、環境による摩擦帯電量を制御できる点から、第二族のチタン酸塩の表面を処理したほうが好ましい。40

【0045】

表面処理剤としては、脂肪酸、脂肪酸塩またはオルガノシラン化合物などの処理剤が挙げられる。

【0046】

表面処理を行うことで、例えば、親水基と疎水基を有する化合物であるカップリング剤の場合、親水基側が第二族のチタン酸塩表面を覆うことで疎水基側が外側になるので、第二族のチタン酸塩の疎水化処理がなされる。そうすることで環境による摩擦帯電量の変動を抑制させることができる。また、アミノ基、フッ素などの官能基を導入したカップリング剤により、摩擦帯電量の制御も容易にでき、本発明の効果をより発揮させやすい。50

【0047】

また、上述のような表面処理剤の場合には分子レベルでの表面処理のために、第二族のチタン酸塩の形状がほとんど変化せず、概略立方体、直方体形状による挿き取り力が維持されるのでより好ましい。

【0048】

表面処理剤としてはチタネート系、アルミニウム系、シラン系カップリング剤等が挙げられ、脂肪酸金属塩としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどが挙げられ、また脂肪酸であるステアリン酸などでも同様の効果が得られる。

【0049】

処理の方法は、処理する表面処理剤などを溶媒中に溶解、分散させ、その中に第二族のチタン酸塩を添加し、攪拌しながら溶媒を除去して処理する湿式方法が挙げられる。また、カップリング剤、脂肪酸金属塩と第二族のチタン酸塩を直接混合して攪拌しながら処理を行う乾式方法などが挙げられる。

【0050】

また、表面処理については第二族のチタン酸塩を完全に処理、被覆する必要は無く、効果が得られる範囲で第二族のチタン酸塩が露出していても良い。つまり表面の処理が不連続に形成されていても良い。

【0051】

次に本発明のトナーに用いることができるシリカ微粒子Bについて説明する。
20
本発明に用いることが出るシリカ微粒子Bは、公知のシリカ微粒子が使用可能であり、乾式シリカ、湿式シリカいずれであってもよい。好ましくは、ゾルゲル法により得られる湿式シリカが好ましい。

【0052】

ゾルゲルシリカは、球形かつ単分散で存在するが、一部合一しているものも存在する。重量基準の粒度分布のチャートにおける一次粒子のピークの半値幅が、25 nm以下であると、こうした合一粒子が少なく、トナー粒子表面でのシリカ微粒子Bの均一付着性が増し、より高い流動性が得られるようになる。

【0053】

さらに、本発明のシリカ微粒子Bの32.5、相対湿度80.0%での飽和水分吸着量が0.4質量%以上3.0質量%以下であることが好ましい。
30

【0054】

上記範囲に制御することで、細孔をもつゾルゲルシリカが高温高湿環境下においても水分を吸着しにくく、高い帶電性を維持しやすくなる。そのため、耐久を通じて、カブリの少ないより高画質な画像を得ることができる。

【0055】

次に、ゾルゲル法によるシリカ微粒子の製造方法について、以下説明する。

【0056】

まず、水が存在する有機溶媒中において、アルコキシシランを触媒により加水分解、縮合反応させて、シリカゾル懸濁液を得る。そして、シリカゾル懸濁液から溶媒を除去し、乾燥して、シリカ微粒子を得る。
40

【0057】

ゾルゲル法によるシリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径は、加水分解・縮合反応工程における反応温度、アルコキシシランの滴下速度、水、有機溶媒及び触媒の重量比、攪拌速度によってコントロールすることが可能である。例えば、反応温度が高いほど、シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径は小さくなる傾向である。

【0058】

このようにして得られるシリカ微粒子は通常親水性であり、表面シラノール基が多い。そのため、トナーの外添剤として使用する場合、シリカ微粒子は表面を疎水化処理させることが好ましい。
50

【0059】

疎水化処理の方法としては、シリカゾル懸濁液から溶媒を除去し、乾燥させた後に、疎水化処理剤で処理する方法と、シリカゾル懸濁液に、直接的に疎水化処理剤を添加して乾燥と同時に処理する方法が挙げられる。粒度分布半値幅の制御、および飽和水分吸着量の制御という観点で、シリカゾル懸濁液に直接疎水化処理剤を添加する手法が好ましい。

【0060】

疎水化処理剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 N - - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、o-メチルフェニルトリエトキシシラン、p-メチルフェニルトリエトキシシラン。

10

【0061】

さらに、シリカ微粒子をトナー粒子表面に単分散させやすくしたり、安定したスペーサー効果を発揮させたりするために、シリカ微粒子が解碎処理をされたものであってもよい。

20

【0062】

本発明に用いられるシリカ微粒子Bは、見掛け密度が150g/L以上300g/L以下であることが好ましい。シリカ微粒子Bの見掛け密度が上記範囲にあることは、シリカ微粒子Cが密に詰まり難く、微粒子間に空気を多く介在しながら存在しており、見掛け密度が非常に低いことを示している。このため、外添工程時にトナー粒子とシリカ微粒子Bの混合性が向上し、均一な被覆状態が得られやすい。また、この現象は、トナー粒子の平均円形度が高い場合により顕著で、被覆率がより高くなる傾向がある。その結果として、外添されたトナーのトナー同士が密に詰まりにくくなるため、トナートナー間の付着力が低下しやすくなる。

30

【0063】

シリカ微粒子Bの見掛け密度を上記範囲に制御する手段としては、シリカゾル懸濁液中の疎水化処理、または疎水化処理後の解碎処理の強度の調節、及び疎水化処理量等を調整することが挙げられる。均一な疎水化処理を施すことで、比較的大きな凝集体自体を減らすことができる。あるいは、解碎処理の強度を調節することで、乾燥後シリカ微粒子に含有される比較的大きな凝集体を、比較的小さな二次粒子へとほぐすことができ、見掛け密度を低下させることができる。

【0064】

ここで、シリカ微粒子Bの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、シリカ微粒子Bが0.1質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。シリカ微粒子Bの添加量が上記範囲であることにより、被覆率と固着率、およびトナー粒子表面上でのシリカ微粒子Bの均一拡散状態を制御しやすくなる。

40

【0065】

次に第二族のチタン酸塩微粒子A、シリカ微粒子Bのトナー粒子への外添方法について説明する。

【0066】

チタン酸塩微粒子A、シリカ微粒子Bを外添混合する混合処理装置としては、公知の混合処理装置を用いることができるが、チタン酸塩微粒子A、シリカ微粒子Bの平均存在率、及び第二族のチタン酸塩の変動係数を調整するためには、外添する装置、シリカ微粒子

50

B の粒径及び半値幅、外添順序、外添強度、および外添時間などを調整することにより制御することが好ましい。

【 0 0 6 7 】

特に、外添する装置、及び外添順序が重要である。まず、高い拡散、解碎能力を有する、外添混合装置を用いて第二族のチタン酸塩の微粒子A及びシリカ微粒子Bを外添した後に、後述する図3に示す装置でシリカ微粒子Cを外添することが好ましい。高い拡散、解碎能力を有する外添混合装置の例としては、ダブルコン・ミキサー、V型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサーがあり、それぞれ好ましく用いられる。このような装置、順序で外添することにより、第二族のチタン酸塩の微粒子Aの平均存在率及び変動係数(拡散)とシリカ微粒子Bの平均存在率を調整しやすくなる。10

【 0 0 6 8 】

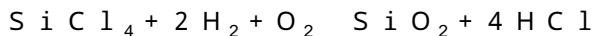
これはシリカ微粒子Cに対し、第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bは形状や粒径の影響により、ほぐれにくい性質があるためである。そのため、トナー微粒子と第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bで先ず外添することで第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bにシェアがかかりやすくなり、第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bがほぐれやすくなる。一方、トナー微粒子にシリカ微粒子Cを外添したあとに第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bを外添する場合は、トナー微粒子にシリカ微粒子Cが外添されているために、流動性が高くなり、第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bにシェアがかかりにくくなり、第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bをほぐしにくくなる。20

【 0 0 6 9 】

次に本発明のトナーに用いることができるシリカ微粒子Cについて説明する。

【 0 0 7 0 】

本発明に用いることが出るシリカ微粒子Cは、公知のシリカ微粒子が使用可能であるが、特に好ましくは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粒子であり、乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



【 0 0 7 1 】

この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粒子を得ることも可能であり、それらも包含する。30

【 0 0 7 2 】

本発明におけるシリカ微粒子Cの粒径は、一次粒子の個数平均粒径(D1)が5nm以上20nm以下であることが好ましい。より好ましくは、7nm以上15nm以下である。40

【 0 0 7 3 】

シリカ微粒子の粒径が上記範囲にあることにより、平均存在率及び変動係数を制御しやすく好ましい。40

【 0 0 7 4 】

本発明において、シリカ微粒子Cの一次粒子の個数平均粒径(D1)の測定法は、走査型電子顕微鏡により、トナーに外添する前に、シリカ微粒子単独の状態で拡大観察するか、トナーに外添後、トナーの表面を拡大観察することによって行う。この際、少なくとも300個のシリカ微粒子の粒径を測定し、平均することによって、一次粒子の個数平均粒径(D1)を得る。

【 0 0 7 5 】

また、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粒子は、表面を疎水化処理した処理シリカ微粒子であることがより好ましい。該処理シリカ微粒子は、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ50

微粒子を処理したものが特に好ましい。

【0076】

上記疎水化処理の方法としては、シリカ微粒子と反応あるいは物理吸着する、有機ケイ素化合物及び／又はシリコーンオイルで化学的に処理する方法が挙げられる。ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子を有機ケイ素化合物で化学的に処理する方法が、好ましい方法として挙げられる。

【0077】

上記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、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、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、クロルエチルトリクロルシラン、-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカブタン、トリメチルシリルメルカブタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1，3-ジビルテトラメチルジシロキサン、1，3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位のSiに水酸基を1つずつ有するジメチルポリシロキサンが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0078】

また、窒素原子を有するアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラノ、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- - プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- - プロピルベンジルアミンの如きシランカップリング剤も単独あるいは併用して使用される。好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

【0079】

上記シリコーンオイルとしては、25における粘度が0.5~10000mm²/sのものが好ましく、より好ましくは1~1000mm²/s、さらに好ましくは10~200mm²/sである。具体的には、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェルシリコーンオイル、-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

【0080】

シリコーンオイル処理の方法としては、例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカ微粒子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する方法；ベースとなるシリカ微粒子にシリコーンオイルを噴霧する方法；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、シリカ微粒子を加え混合し溶剤を除去する方法；が挙げられる。

【0081】

シリコーンオイルで処理されたシリカ微粒子は、シリコーンオイルの処理後にシリカを不活性ガス中で200以上(より好ましくは250以上)に加熱し表面のコートを安定化することがより好ましい。

【0082】

シリコーンオイルの処理量は、シリカ微粒子100質量部に対し1質量部から40質量部、好ましくは3質量部から35質量部が好ましく、良好な疎水性が得られ易い。

【0083】

本発明で用いられるシリカ微粒子は、トナーに良好な流動性を付与させる為に、窒素吸

10

20

30

40

50

着によるB E T法で測定した比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ から $350\text{ m}^2/\text{g}$ 範囲内のものが好ましい。より好ましくは、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ から $300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを、上記疎水化処理したシリカ微粒子である。

【0084】

上記B E T法で測定した窒素吸着による比表面積の測定は、J I S Z 8830(2001年)に準じて行なう。測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 TriStar 3000(島津製作所社製)」を用いる。

【0085】

本発明に用いられるシリカ微粒子Cは、見掛け密度が 15 g/L 以上 50 g/L 以下であることが好ましい。より好ましくは、 20 g/L 以上 40 g/L 以下シリカ微粒子の見掛け密度が上記範囲にあることは、シリカ微粒子Cが密に詰まり難く、微粒子間に空気を多く介在しながら存在しており、見掛け密度が非常に低いことを示している。このため、トナーにおいても、トナー同士が密に詰まりにくくなるため、劣化の速度を大幅に低下することが可能である。10

【0086】

シリカ微粒子Cの見掛け密度を上記範囲に制御する手段としては、シリカ微粒子Cに用いるシリカ原体の粒径、上述の疎水化処理の前後あるいは途中で行う解碎処理の強度の調節、及びシリコーンオイルの処理量等を調整することが挙げられる。シリカ原体の粒径を低下させることで、得られるシリカ微粒子CのB E T比表面積が大きくなり、空気を多く介在できるようになるため、見掛け密度を低下させることができる。また、解碎処理を行うことで、シリカ微粒子Cに含有される、比較的大きな凝集体を、比較的小さな二次粒子へほぐすことができ、見掛け密度を低下させることができ。20

【0087】

次にシリカ微粒子Cのトナー粒子への外添方法について説明する。

【0088】

シリカ微粒子Cを外添混合する混合処理装置としては、公知の混合処理装置を用いることができるが、平均存在率及び変動係数を高精度に制御できる点で図3に示すような装置が好ましい。図3は、本発明に用いられるシリカ微粒子Cを外添混合する際に、用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図である。30

【0089】

当該混合処理装置は、トナー粒子とシリカ微粒子に対して、狭いクリアランス部において、シェアがかかる構成になっているために、シリカ微粒子Cを二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、トナー粒子表面に付着することができる。さらに、後述するように、回転体の軸方向において、トナー粒子とシリカ微粒子Cが循環しやすく、固着が進む前に十分に均一混合されやすい点で、平均存在率及び変動係数を本発明において好ましい範囲に制御しやすい。

【0090】

一方、図4は、上記混合処理装置に使用される搅拌部材の構成の一例を示す模式図である。40

【0091】

以下、上記外添剤の外添混合工程について図3及び図4を用いて説明する。

【0092】

上記シリカ微粒子Cを外添混合する混合処理装置は、少なくとも複数の搅拌部材33が表面に設置された回転体32と、回転体を回転駆動する駆動部38と、搅拌部材33と間隙を有して設けられた本体ケーシング31とを有する。

【0093】

本体ケーシング31の内周部と、搅拌部材33との間隙(クリアランス)は、トナー粒子に均一にシェアを与え、シリカ微粒子を二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、トナー粒子表面に付着しやすくするために、一定かつ微小に保つことが重要である。50

【 0 0 9 4 】

また本装置は、本体ケーシング31の内周部の径が、回転体32の外周部の径の2倍以下である。図4において、本体ケーシング31の内周部の径が、回転体32の外周部の径（回転体32から攪拌部材33を除いた胴体部の径）の1.7倍である例を示す。本体ケーシング31の内周部の径が、回転体32の外周部の径の2倍以下であると、トナー粒子に力が作用する処理空間が適度に限定されるため、二次粒子となっているシリカ微粒子Cに十分に衝撃力が加わるようになる。

【 0 0 9 5 】

また、上記クリアランスは、本体ケーシングの大きさに応じて、調整することが重要である。本体ケーシング31の内周部の径の、1%以上5%以下程度とすることが、シリカ微粒子に十分なシェアをかけるという点で重要である。具体的には、本体ケーシング31の内周部の径が130mm程度の場合は、クリアランスを2mm以上5mm以下程度とし、本体ケーシング31の内周部の径が800mm程度の場合は、10mm以上30mm以下程度とすればよい。10

【 0 0 9 6 】

本発明におけるシリカ微粒子Cの外添混合工程は、混合処理装置を用い、駆動部38によって回転体32を回転させ、混合処理装置中に投入されたトナー粒子及びシリカ微粒子Cを攪拌、混合することで、トナー粒子の表面にシリカ微粒子を外添混合処理する。

【 0 0 9 7 】

図4に示すように、複数の攪拌部材33の少なくとも一部が、回転体32の回転に伴って、トナー粒子及びシリカ微粒子を回転体の軸方向の一方向に送る送り用攪拌部材33aとして形成される。また、複数の攪拌部材33の少なくとも一部が、トナー粒子及びシリカ微粒子Cを、回転体32の回転に伴って、回転体の軸方向の他方向に戻す戻し用攪拌部材33bとして形成されている。20

【 0 0 9 8 】

ここで、図3のように、原料投入口35と製品排出口36が本体ケーシング31の両端部に設けられている場合には、原料投入口35から製品排出口36へ向かう方向（図3で右方向）を「送り方向」という。

【 0 0 9 9 】

すなわち、図4に示すように、送り用攪拌部材33aの板面は送り方向（43）にトナー粒子を送るように傾斜している。一方、攪拌部材33bの板面は戻り方向（42）にトナー粒子及びシリカ微粒子Cを送るように傾斜している。30

【 0 1 0 0 】

これにより、「送り方向」への送り（43）と、「戻り方向」への送り（42）とを繰り返し行いながら、トナー粒子の表面にシリカ微粒子Cの外添混合処理を行う。

【 0 1 0 1 】

また、攪拌部材33aと33bは、回転体32の円周方向に間隔を置いて配置した複数枚の部材が一組となっている。図4に示す例では、攪拌部材33a、33bが回転体2に互いに180度の間隔で2枚の部材が一組をなしているが、120度の間隔で3枚、あるいは90度の間隔で4枚、というように多数の部材を一組としてもよい。40

【 0 1 0 2 】

図4に示す例では、攪拌部材33aと33bは等間隔で、計12枚形成されている。

【 0 1 0 3 】

さらに、図4において、Dは攪拌部材の幅、dは攪拌部材の重なり部分を示す間隔を示す。トナー粒子及びシリカ微粒子Cを、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、図4における回転体32の長さに対して、Dは20%以上30%程度の幅であることが好ましい。図4においては、23%である例を示す。さらに攪拌部材33aと33bは攪拌部材33aの端部位置から垂直方向に延長線を引いた場合、攪拌部材33bと攪拌部材の重なり部分dをある程度有することが好ましい。これにより、二次粒子となっているシリカ微粒子Cに効率的にシェアをかけることが可能である。Dに対するdは、10%以上3050

%以下であることがシェアをかける点で好ましい。

【0104】

なお、羽根の形状に関しては、図4に示すような形状以外にも、送り方向及び戻り方向にトナー粒子を送ることができ、クリアランスを維持することができれば、曲面を有する形状や先端羽根部分が棒状アームで回転体2に結合されたパドル構造であってもよい。

【0105】

以下、図3及び図4に示す装置の模式図に従って、本発明を更に詳細に説明する。

【0106】

図3に示す装置は、少なくとも複数の搅拌部材33が表面に設置された回転体32と、回転体32を回転駆動する駆動部38と、搅拌部材33と間隙を有して設けられた本体ケーシング31を有する。さらに、本体ケーシング31の内側及び回転体端部側面310にあって、冷熱媒体を流すことのできるジャケット34を有している。
10

【0107】

更に、図3に示す装置は、トナー粒子及びシリカ微粒子Cを導入するために、本体ケーシング31上部に形成された原料投入口35、外添混合処理されたトナーを本体ケーシング31から外に排出するために、本体ケーシング31下部に形成された製品排出口36を有している。

【0108】

更に、図3に示す装置は、原料投入口35内に、原料投入口用インナーピース316が挿入されており、製品排出口36内に、製品排出口用インナーピース317が挿入されている。
20

【0109】

本発明においては、まず、原料投入口35から原料投入口用インナーピース316を取り出し、トナー粒子を原料投入口35より処理空間39に投入する。次にシリカ微粒子Cを原料投入口35より処理空間39に投入し、原料投入口用インナーピース316を挿入する。次に、駆動部38により回転体32を回転させ(41は回転方向を示す)、上記で投入した処理物を、回転体32表面に複数設けられた搅拌部材33により搅拌、混合しながら外添混合処理する。

【0110】

尚、投入する順序は、先にシリカ微粒子Cを原料投入口35より投入し、次に、トナー粒子を原料投入口35より投入しても構わない。また、ヘンシェルミキサーのような混合機で予め、トナー粒子と第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bを混合した後、混合物とシリカ微粒子Cを、図3に示す装置の原料投入口35より投入する、2段階混合を行うと、外添剤の埋め込み率を制御しやすい点で好ましい。
30

【0111】

より具体的には、外添混合処理条件として、駆動部38の動力を、0.2W/g以上2.0W/g以下に制御することが、本発明で規定する平均存在率及び変動係数を得るうえで好ましい。また、駆動部38の動力を、0.6W/g以上1.6W/g以下に制御することが、より好ましい。

【0112】

0.2W/gより動力が低い場合には、平均存在率が高くなりにくく、変動係数が高くなりすぎる傾向にある。一方、2.0W/gより高い場合には、変動係数が低くなるが、シリカ微粒子が埋め込まれすぎてしまう傾向にある。
40

【0113】

処理時間としては、特に限定されないが、好ましくは、3分以上10分以下である。処理時間が3分より短い場合には、平均存在率が低く、変動係数が高くなる傾向にある。

【0114】

外添混合時の搅拌部材の回転数については特に限定されない。図3に示す装置の処理空間39の容積が $2.0 \times 10^{-3} m^3$ の装置において、搅拌部材33の形状を図4のものとしたときの搅拌部材の回転数としては、800rpm以上3000rpm以下であること
50

が好ましい。800 rpm以上3000 rpm以下であることで本発明で規定する平均存在率及び変動係数を得やすくなる。

【0115】

次に本発明のトナーに用いることができるトナー粒子について説明する。

【0116】

本発明に用いることができるトナー粒子は、公知の製法で得られるトナー粒子が使用可能である。

【0117】

本発明に用いることができるトナー粒子は、粉碎法により得ることも可能である。粉碎法で製造する際に好ましく用いられるトナーの結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。特に限定されずこれら従来公知の樹脂を用いることができる。なかでも帯電性と定着性の両立の観点から、ポリエステル樹脂もしくはビニル系樹脂を含有することが好ましい。10

【0118】

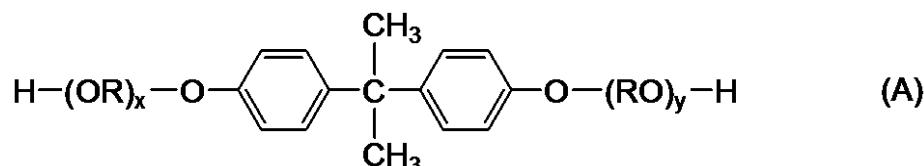
ポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0119】

2価のアルコール成分としては、エチレンジオール、プロピレンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレンジオール、トリエチレンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(A)式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；20

【0120】

【化1】

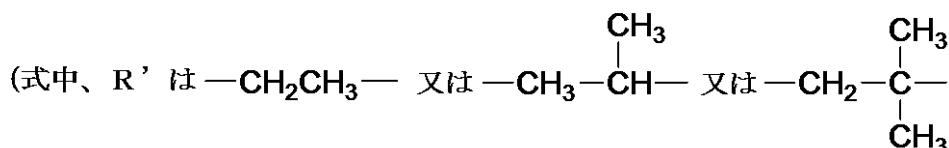
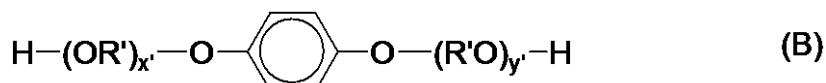


(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+y平均値は0乃至10である。)30

また(B)式で示されるジオール類；

【0121】

【化2】



(x', y'は0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)が挙げられる。

【0122】

2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。40

【0123】

また、架橋成分として働く3価以上のアルコール成分や3価以上の酸成分を単独で使用するか、もしくは併用してもよい。

【0124】

3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペニタエリスリトール、ジペニタエリスリトール、トリペニタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペニタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

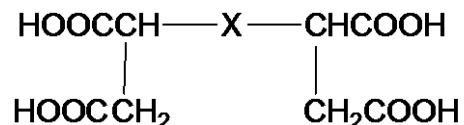
10

【0125】

また、本発明における三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタントラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0126】

【化3】



(C)

20

(式中Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5乃至30のアルキレン基又はアルケニレン基)

で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0127】

本発明に用いられるアルコール成分としては40乃至60mol%、好ましくは45乃至55mol%、酸成分としては60乃至40mol%、好ましくは55乃至45mol%であることが好ましい。

30

【0128】

該ポリエステル樹脂は通常一般に知られている縮重合によって得られる。

【0129】

また、本発明においては、ビニル系樹脂を含有させてもよい。

【0130】

ビニル系樹脂を生成する為のビニル系モノマーとしては、次に様なものが挙げられる。

【0131】

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-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tetraブチルスチレン、p-nヘキシルスチレン、p-nオクチルスチレン、p-nノニルスチレン、p-nデシルスチレン、p-nドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；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nオクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸ステ

40

50

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の如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；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-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。 10

【0132】

更に、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き，-不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き，-不飽和酸無水物、該，-不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。 20

【0133】

更に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。 30

【0134】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系樹脂は、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有してもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で緒ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレード、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート化合物類として例えば、商品名M A N D A (日本化薬)が掲げられる。 40

【0135】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；が挙げられる。

【0136】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01乃至10質量部（更に好ましくは0.03乃至5質量部）用いることができる。

【0137】

これらの架橋性モノマーのうち、結着樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。 10

【0138】

本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、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(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルベンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、-, -' - ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジーイソプロピルパーオキシジカーボネット、ジ-2-エチルヘキシリルパーオキシジカーボネット、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネット、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネット、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネット、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネット、アセチルシクロヘキシリスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキンベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネット、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネット、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。 30

【0139】

本発明に係る結着樹脂は、低温定着性と保存性の両立がしやすいという観点から、ガラス転移温度(Tg)が45乃至70、好ましくは50乃至70であることがよい。

【0140】

Tgが45未満の場合には、保存性が悪化しやすく、Tgが70より高い場合には、低温定着性が悪化する傾向にあり、好ましくない

本発明のトナーは、着色剤を含有する。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下のものが挙げられる。

【0141】

シアン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。 50

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

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。

10

【0145】

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、及びシアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0146】

着色剤を用いる場合、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下添加して用いられる。

【0147】

本発明のトナーは、磁性体を含有させることも可能である。本発明において、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。

【0148】

本発明において用いられる磁性体としては、マグнетタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或はこれらの金属アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

20

【0149】

これらの磁性体は個数基準の平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは 0.05 乃至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ である。また、 795.8 kA/m 印加での磁気特性が、抗磁力 1.6 乃至 12.0 kA/m 、飽和磁化 50 乃至 $200\text{ Am}^2/\text{kg}$ （好ましくは 50 乃至 $100\text{ Am}^2/\text{kg}$ ）、残留磁化 2 乃至 $20\text{ Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。

30

【0150】

また、本発明においては、荷電制御剤を添加して使用することが好ましい。なお、本発明の磁性トナーの帯電性は正負のどちらでも良いが、結着樹脂自体は負帯電性が高いので、負帯電性トナーであることが好ましい。

【0151】

負帯電性のものとしては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ハイドロキシカルボン酸または芳香族ダイカルボン酸の金属錯体及びその金属塩、無水物、エステル類やビスフェノールの如きフェノール誘導体類が挙げられる。

【0152】

負帯電用の荷電制御剤として好ましいものは、例えばS p i l o n B l a c k T R H、T - 77、T - 95（保土谷化学社）、B O N T R O N（登録商標）S - 34、S - 44、S - 54、E - 84、E - 88、E - 89（オリエント化学社）が挙げられる。

40

【0153】

正帯電性に制御するものとしては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩、及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸、リンタンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ酸

50

、フェロシアン化合物など) ; 高級脂肪酸の金属塩 ; ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド ; ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きオルガノスズボレートが挙げられる。これらを単独あるいは2種以上の組み合わせて用いることができる。

【0154】

正帯電用の荷電制御剤として好ましいものとしては、例えばTP-302、TP-415(保土谷化学社)、BONTRON(登録商標)N-01、N-04、N-07、P-51(オリエント化学社)、コピーブルーPR(クラリアント社)が挙げられる。

【0155】

本発明においては、ワックスとして、トナー中の分散のしやすさ、離型性の高さから、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などの炭化水素系ワックスが好ましく用いられるが、必要に応じて一種又は二種以上のワックスを、少量併用してもかまわない。例としては次のものが挙げられる。

【0156】

酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、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、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；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などの飽和アルコール類；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールなど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、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；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などの飽和脂肪酸ビスアミド類；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などの不飽和脂肪酸アミド類；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などの芳香族系ビスアミド類；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などの脂肪酸金属塩(一般に金属石けんといわれているもの)、また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸など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；また、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0157】

また、該ワックスの示差走査型熱量計(DSC)で測定される昇温時の最大吸熱ピーク温度で規定される融点は、70乃至140であることが好ましい。より好ましくは90乃至135であることがよい。融点が70未満の場合は、磁性トナーの粘度が低下しやすく、静電潜像担持体への磁性トナー融着が発生しやすくなり好ましくない。一方、融点が140超の場合は、低温定着性が悪化しやすく好ましくない。

【0158】

ワックスの「融点」は、示差走査熱量計(DSC測定装置), DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定することによって求められる。測定試料は5乃至20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0159】

これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下で測定を行う。

【0160】

10

20

30

40

50

2回目の昇温過程で、温度40乃至100の範囲において最大吸熱ピークが得られるので、その時の温度をワックスの融点として用いる。

【0161】

本発明のトナーは、上述のように粉碎法によって製造することも可能であるが、得られるトナー粒子は一般に不定形のものである。この為、本発明の平均円形度が0.960以上という物性を得る為には、機械的・熱的或いは何らかの特殊な処理を行うことが必要となり、生産性が劣るものとなる

【0162】

本発明において、トナー粒子の平均円形度は、0.960以上であることが好ましく、0.970以上であることがより好ましい。10 トナー粒子の平均円形度が0.960以上の場合は、トナーの形状が球形又はこれに近い形となり、流動性に優れ均一な摩擦帶電性を得られやすい。そのため、耐久後半においても高い現像性を維持し易くなるために好ましい。加えて、平均円形度が高いトナー粒子は、後述する無機微粒子の外添処理において、上記平均存在率及び変動係数を本発明の範囲へ制御しやすくなるため、好ましい。さらに、加圧時のトナーのほぐれ易さという観点においても、トナー粒子の表面形状における噛み合わせ効果が発生し難くなり、ほぐれ易さをさらに向上できるため、好ましい。0.960未満の場合はトナー粒子表面に各外添剤が高度に均一拡散しにくく、十分なスペーサー効果とチャージアップ抑制効果が得られにくい場合がある。

【0163】

本発明のトナーは、平均存在率及び変動係数を調整することができ、好ましくは平均円形度を調整する工程を有する製造方法であれば、それ以外の製造工程においては、特に限定されず、公知の方法によって製造することができる。20

【0164】

次に本発明に用いられるトナー粒子の好ましい製造方法について説明する。

【0165】

本発明に用いられるトナー粒子は、分散重合法、会合凝集法、溶解懸濁法、及び懸濁重合法等の如き水系媒体中で製造されたものであることが好ましく、懸濁重合法で製造されたものであることがより好ましい。

【0166】

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を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以後「重合トナー」ともいう）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.960以上という本発明に好適な物性要件を満たすトナーが得られやすい。更にこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるために画質の向上が期待できる。30

【0167】

重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系モノマーが用いられる。前記ビニル系モノマーとしては、単官能性モノマー或いは多官能性モノマーを使用することが出来る。40

【0168】

単官能性モノマーとしては、スチレン；
-メチルスチレン、
-メチルスチレン、
-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 - フェニルスチレンのようなスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、
n - プロピルアクリレート、
i s o - プロピルアクリレート、
n - ブチルアクリレート、
ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、
2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、
ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエ50

ステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロピルケトンのようなビニルケトンが挙げられる。

【0169】

重合性单量体は、上記の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を含むことが好ましい。

【0170】

多官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

10

【0171】

前記した単官能性モノマーを単独で或いは2種以上組み合わせて、又は前記した単官能性モノマーと多官能性モノマーを組み合わせて使用してもよい。多官能性モノマーは架橋剤として使用することも可能である。

【0172】

本発明に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。好ましくは、重合反応時の反応温度における半減期が0.5～30時間のものである。また重合性单量体100質量部に対し0.5～20質量部の添加量で重合反応を行うと、通常、分子量1万～10万の間に極大値を有する重合体が得られ、適当な強度と溶融特性を有するトナー粒子を得ることができるため好ましい。

20

【0173】

重合開始剤としては、以下の、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、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル如きのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ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、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド如きの過酸化物系重合開始剤等が例示できる。

30

【0174】

本発明においては、重合性单量体の重合度を制御する為に、公知の連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0175】

本発明においては、重合性单量体組成物には、ポリエステル樹脂が含有される。

【0176】

本発明に用いられるポリエステル樹脂には以下のようものが上げられる。

【0177】

2価の酸成分としては、以下のジカルボン酸又はその誘導体が上げられる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸の如きアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物又はその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル。

40

【0178】

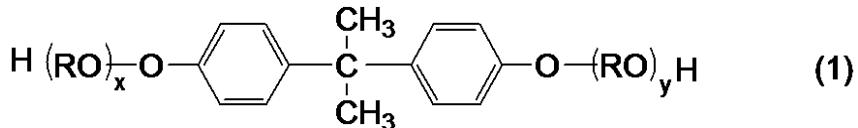
2価のアルコール成分としては、以下のものが挙げられる。エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール(C

50

H D M)、水素化ビスフェノールA、式(1)で表されるビスフェノール及びその誘導体：

【0179】

【化4】



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0乃至10である。)

10

【0180】

本発明で用いることができるポリエステル樹脂は、上述の2価のカルボン酸化合物および2価のアルコール化合物以外に、1価のカルボン酸化合物、1価のアルコール化合物、3価以上のカルボン酸化合物、3価以上のアルコール化合物を構成成分として含有してもよい。

【0181】

1価のカルボン酸化合物としては、安息香酸、p-メチル安息香酸等の炭素数30以下の芳香族カルボン酸や、ステアリン酸、ベヘン酸等の炭素数30以下の脂肪族カルボン酸等が挙げられる。

【0182】

また、1価のアルコール化合物としては、ベンジルアルコール等の炭素数30以下の芳香族アルコールや、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素数30以下の脂肪族アルコール等が挙げられる。

20

【0183】

3価以上のカルボン酸化合物としては、特に制限されないが、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0184】

また、3価以上のアルコール化合物としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。

【0185】

本発明で用いることができるポリエステル樹脂の製造方法については、特に制限されるもではなく、公知の方法を用いることができる。

30

【0186】

本発明で用いることができるポリエステル樹脂は結晶性ポリエステル樹脂でもよい。

【0187】

結晶性ポリエステル樹脂の原料モノマーに用いられるアルコール成分としては、結晶性を高める観点から、炭素数6以上、18以下の脂肪族ジオールを用いることが好ましい。これらの中でも、定着性及び耐熱安定性の観点から、炭素数6以上、12以下の脂肪族ジオールが好ましい。脂肪族ジオールとしては、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。上記脂肪族ジオールの含有量は、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性をより高める観点から、アルコール成分中に80.0モル%以上、100.0モル%以下含有されることが好ましい。

40

【0188】

結晶性ポリエステル樹脂を得るためのアルコール成分としては、上記の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分を含有していても良い。例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等を含む上記式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリス

50

リトル、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。

【0189】

結晶性ポリエステル樹脂の原料モノマーに用いられるカルボン酸成分としては、炭素数6以上、18以下の脂肪族ジカルボン酸化合物を用いることが好ましい。これらの中でも、トナーの定着性及び耐熱安定性の観点から、炭素数6以上、12以下の脂肪族ジカルボン酸化合物が好ましい。脂肪族ジカルボン酸化合物としては、1,8-オクタン二酸、1,9-ノナン二酸、1,10-デカン二酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸等が挙げられる。炭素数6以上、18以下の脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中に80.0モル%以上、100.0モル%以下含有されることが好ましい。

10

【0190】

結晶性ポリエステル樹脂を得るためのカルボン酸成分としては、上記脂肪族ジカルボン酸化合物以外のカルボン酸成分を含有していても良い。例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、3価以上の芳香族多価カルボン酸化合物等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。芳香族ジカルボン酸化合物には、芳香族ジカルボン酸誘導体も含まれる。芳香族ジカルボン酸化合物の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、並びにそれらのアルキル（炭素数1以上3以下）エステルが好ましく挙げられる。該アルキルエステル中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数1以上3以下）エステル等の誘導体が挙げられる。

20

【0191】

本発明においては、重合性单量体組成物に、離型剤であるワックスを含有してもよい。

【0192】

ワックスとしては、離型性の高さの観点から、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましい。必要に応じて、二種以上のワックスを併用してもかまわない。

【0193】

ワックスとしては、具体的には以下のものが挙げられる。ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シーマン・サゾール社）、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精鑑株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋アドレ株式会社）、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンディラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）。

30

【0194】

ワックスの添加量としては、結着樹脂に対して1.0質量部以上、20.0質量部以下のワックスを含有することが好ましい。

40

【0195】

また、本発明のトナー粒子は、磁性トナー粒子であっても非磁性トナー粒子であっても良い。

【0196】

磁性トナー粒子として製造する場合は、磁性体として磁性酸化鉄を用いることが好ましい。磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる。トナーに含有される磁性酸化鉄の量は、結着樹脂100.0質量部に対して25.0質量部以上、100.0質量部以下であることが好ましい。

【0197】

50

非磁性トナー粒子を製造する場合には、着色剤としてカーボンブラックやその他、公知の顔料や染料を用いることができる。また、顔料や染料は一種のみ使用しても良いし、二種以上を併用することもできる。トナーに含有される着色剤は、結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上60.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上50.0質量部以下である。

【0198】

懸濁重合法のトナー粒子の製造方法において、上述した材料に加えて、公知の帯電制御剤、導電性付与剤や滑剤、研磨剤等を添加してもよい。

【0199】

懸濁重合トナー粒子は、これら添加材を、均一に溶解または分散させて重合性单量体組成物とする。その後この重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に適当な攪拌機を用いて分散させ、そして必要に応じて、芳香族溶剤及び重合開始剤を添加して重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0200】

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2に沿って具体的に説明する。図2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、その周囲に帯電部材（帯電ローラー）117、トナー担持体102を有する現像器140、転写部材（転写帯電ローラー）114、廃トナー容器116、定着器126、ピックアップローラー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によって帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光を静電潜像担持体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ニングブレードによりかき落とされ、廃トナー容器116に収納される。

【0201】

次に、本発明に係る各物性の測定方法に関して記載する。

【0202】

<トナー粒子の平均円形度の測定方法>

トナー粒子の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

【0203】

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固体などを除去したイオン交換水約20mL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pH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.2mL加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴエルヴォクリア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2mL添加する。

【0204】

測定には、対物レンズとして「UP1anApro」（倍率10倍、開口数0.40）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径1.985μm以上39.69μm未満に限定し、トナー粒子の平均円

10

20

30

40

50

形度を求める。

【0205】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES LateX Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

【0206】

なお、本発明においては、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像測定装置を使用する。解析粒子径を円相当径 $1.985\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $39.69\text{ }\mu\text{m}$ 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。10

【0207】

フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、1/60秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像はCCDカメラで撮像され、撮像された画像は 512×512 画素の画像処理解像度（一画素あたり $0.37 \times 0.37\text{ }\mu\text{m}$ ）で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積 S や周囲長 L 等が計測される。20

【0208】

次に、上記面積 S と周囲長 L を用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

$$\text{円形度} = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

【0209】

粒子像が円形の時に円形度は1.000になり、粒子像の外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度0.200乃至1.000の範囲を800分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。30

【0210】

<重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ のアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター（株）製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、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（株）製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行なう。40

【0211】

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（株）製）が使用できる。

【0212】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

【0213】

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOMME)を変更」画面において、コントロール50

モードの総カウント数を 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(株)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、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

【0214】

前記専用ソフトの「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。

【0215】

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 mL 丸底ビーカーに前記電解水溶液約 2 0 0 mL 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、専用ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の 1 0 0 mL 平底ビーカーに前記電解水溶液約 3 0 mL 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 1 0 質量% 水溶液、和光純薬工業(株)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。

(3) 発振周波数 5 0 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 1 2 0 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra150」(日科機バイオス(株)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。

(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 mg 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(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。なお、前記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「算術径」が重量平均粒径(D4)であり、前記専用ソフトでグラフ / 個数% と設定したときの、「分析 / 個数統計値(算術平均)」画面の「算術径」が個数平均粒径(D1)である。

【0216】

<シリカ微粒子の真比重の測定方法>

シリカ微粒子の真比重は、乾式自動密度計オートピクノメーター(ユアサアイオニクス社製)により測定した。条件は下記の通りである。

【0217】

セル : SM セル(1 0 mL)

サンプル量 : 0.05 g

【0218】

この測定方法は、気相置換法に基づいて、固体・液体の真比重を測定するものである。液相置換法と同様、アルキメデスの原理に基づいているが、置換媒体としてガス(アルゴンガス)を用いるため、微細孔への精度が高い。

【0219】

10

20

30

40

50

<シリカ微粒子Bの重量基準の粒度分布のチャートにおける一次粒子のピークの半値幅の測定方法>

シリカ微粒子Bの重量基準粒度分布は、C P S I n s t r u m e n t s I n c . 製ディスク遠心式粒度分布測定装置D C 2 4 0 0 0 を用いて測定する。測定方法を以下に示す。

【0220】

1) 磁性トナーの場合

まず、イオン交換水100gに、T r i t o n X 1 0 0 (キシダ化学(株)製)を0.5mg入れて分散媒を作製する。この分散媒9gに、トナー1gを添加し、超音波分散機で5分間分散させる。その後、ネオジム磁石を用いてトナー粒子を拘束し、上澄み液を作製する。次に、シリングフィルター(直径：13mm / 孔径0.45μm)(アドバンテック東洋(株)製)を取り付けたオールプラスティックディスパシリング(東京硝子器械(株))の先に、C P S 社製の測定装置専用シリング針を取り付けて、上澄み液を0.1mL採取する。シリングで採取した上澄み液をディスク遠心式粒度分布測定装置D C 2 4 0 0 0 に注入し、シリカ微粒子Bの重量基準粒度分布を測定する。

【0221】

測定方法の詳細は以下の通りである。

【0222】

まず、C P S ソフト上のM o t o r C o n t r o l で、ディスクを2 4 0 0 0 r p m で回転させる。その後、P r o c e d u r e D e f i n i t i o n s から、下記条件を設定する。

【0223】

(1) Sample parameter

- Maximum Diameter : 0.5 μm
- Minimum Diameter : 0.05 μm
- Particle Density : 2.0 - 2.2 g / mL (シリカの密度；用いるサンプルでの値を入力する)
- Particle Refractive Index : 1.43
- Particle Absorption : 0K
- Non-Sphericity Factor : 1.1

【0224】

(2) Calibration Standard Parameters

- Peak Diameter : 0.226 μm
- Half Height Peak Width : 0.1 μm
- Particle Density : 1.389 g / mL
- Fluid Density : 1.059 g / mL
- Fluid Refractive Index : 1.369
- Fluid Viscosity : 1.1 cps

【0225】

上記条件を設定後、C P S I n s t r u m e n t s I n c . 製オートグラジェントメーカーA G 3 0 0 を使用し、8質量%ショ糖水溶液と24質量%ショ糖水溶液による密度勾配溶液を作製し、測定容器内に15mL注入する。

【0226】

注入後、密度勾配溶液の蒸発を防ぐため、1.0mLのドデカン(キシダ化学(株)製)を注入して油膜を形成し、装置安定の為、30分以上待機する。

【0227】

待機後、校正用標準粒子(重量基準中心粒径：0.226 μm)を0.1mLシリングで測定装置内に注入し、キャリブレーションを行う。その後、上記採取した上澄み液を装置に注入し、重量基準粒度分布を測定する。

【0228】

10

20

30

40

50

測定により得られる重量基準の粒度分布のチャートの一例を図5に示す。図5のように80 nm以上200 nm以下の領域にピークが観測され、このピークの半値幅を、重量基準の粒度分布のチャートにおける一次粒子のピークの半値幅とした。尚、測定の下限値を0.05 μmとしているため、シリカ微粒子Aは観測されず、また、図5において、200 nmより大粒径側に現れるピークは、他の外添粒子に由来するピークである。

【0229】

2) 非磁性トナーの場合

まず、イオン交換水100 gに、Trition X100（キシダ化学（株）製）を0.5 mg入れて分散媒を作製する。この分散媒9.4 gに、トナー0.6 gを添加し、超音波分散機で5分間分散させる。その後、シリングフィルター（直径：13 mm / 孔径0.45 μm）（アドバンテック東洋（株）製）を取り付けたオールプラスティックディスシリング（東京硝子器械（株））の先に、CPS社製の測定装置専用シリング針を取り付けて、上澄み液を0.1 mL採取する。シリングで採取した上澄み液をディスク遠心式粒度分布測定装置DC24000に注入し、シリカ微粒子の重量基準の粒度分布を測定し、チャートにおける一次粒子のピークの半値幅を求める。

【0230】

測定方法の詳細は上述したとおりである。

【0231】

<第二族のチタン酸塩及びシリカ微粒子Bの平均存在率及び第二族のチタン酸塩の変動係数の算出>

本発明においては、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡S-4800（（株）日立ハイテクノロジーズ）にて撮影されたトナー表面画像により解析して算出する。S-4800の画像撮影条件は以下の通りである。

【0232】

(1) 試料作製

試料台（アルミニウム試料台15 mm × 6 mm）に導電性ペーストを薄く塗り、その上にトナーを吹きつける。さらにエアブローして、余分なトナーを試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを36 mmに調節する。

【0233】

(2) S-4800観察条件設定

チタン酸ストロンチウム及びシリカ微粒子Bの平均存在率の算出は、S-4800の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は2次電子像と比べて無機微粒子のチャージアップが少ないため、平均存在率を精度良く測定することができる。

【0234】

S-4800の鏡体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30分間置く。S-4800の「PC-SEM」を起動し、フラッキング（電子源であるFEチップの清浄化）を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッキング]ボタンを押し、フラッキング実行ダイアログを開く。フラッキング強度が2であることを確認し、実行する。フラッキングによるエミッション電流が20乃至40 μAであることを確認する。試料ホルダをS-4800鏡体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の[原点]を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

【0235】

加速電圧表示部をクリックしてHV設定ダイアログを開き、加速電圧を[0.8 kV]、エミッション電流を[20 μA]に設定する。オペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、信号選択を[SE]に設置し、SE検出器を[上(U)]および[+BSE]を選択し、[+BSE]の右の選択ボックスで[L.A.100]を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、電子光学系条件ロックのプローブ電流を[Normal]に、焦点モードを[UHR]に、WD

10

20

30

40

50

を [3 . 0 mm] に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の [O N] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

【 0 2 3 6 】

(3) トナーの個数平均粒径 (D 1) 算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を 5 0 0 0 (5 k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [C O A R S E] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパー・チャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの [A l i g n] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルの S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパー・チャ] を選択し、S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパー・チャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。この操作を更に 2 度繰り返し、ピントを合わせる。10

【 0 2 3 7 】

その後、トナー粒子 3 0 0 個について粒径を測定して個数平均粒径 (D 1) を求める。尚、個々の粒子の粒径は、トナーの粒子を観察した際の最大径とする。

【 0 2 3 8 】

(4) 焦点調整

上記 (3) で得た、個数平均粒径 (D 1) の $\pm 0 . 1 \mu m$ の粒子について、最大径の中点を測定画面の中央に合わせた状態でコントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を 1 0 0 0 0 (1 0 k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [C O A R S E] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパー・チャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの [A l i g n] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルの S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパー・チャ] を選択し、S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパー・チャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。その後、倍率を 5 0 0 0 0 (5 0 k) 倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、S T I G M A / A L I G N M E N T つまみを使用して焦点調整を行い、再度オートフォーカスでピントを合わせる。この操作を再度繰り返し、ピントを合わせる。ここで、観察面の傾斜角度が大きいと平均存在率の測定精度が低くなりやすいので、ピント調整の際に観察面全体のピントが同時に合うものを選ぶことで、表面の傾斜が極力無いものを選択して解析する。2030

【 0 2 3 9 】

(5) 画像保存

A B C モードで明るさ合わせを行い、サイズ $6 4 0 \times 4 8 0$ ピクセルで写真撮影して保存する。この画像ファイルを用いて下記の解析を行う。トナー粒子一つに対して写真を 1 枚撮影し、少なくともトナー 3 0 粒子以上について画像を得る。

【 0 2 4 0 】

(6) 画像解析

トナー表面の反射電子像を以下のように定義される 4 つの領域 (図 1 参照) に分割してそれぞれ解析する。

領域の定義 : トナーの反射電子像において、最大長を与える弦を線分 A とし、該線分 A と平行であり、該線分 A と $1 . 5 \mu m$ 離れた 2 本の直線を直線 B 及び直線 C とする。該線分 A の中点を通り、該線分 A と直交する直線を直線 D とし、該直線 D と平行であり、該直線 D と $1 . 5 \mu m$ 離れた 2 本の直線を直線 E 及び直線 F とする。該線分 A 、及び直線 B 、 C 、 D 、 E 及び F で形成される辺の長さ $1 . 5 \mu m$ の正方形である 4 つの領域。

【 0 2 4 1 】

上記 4 つの領域において、
線分 A 、及び線分 B 、 D 、 E で囲われる領域を領域 K 、

線分 A、及び線分 B、D、F で囲われる領域を領域 L、
 線分 A、及び線分 C、D、E で囲われる領域を領域 M、
 線分 A、及び線分 C、D、F で囲われる領域を領域 N とした。

【0242】

それぞれの領域においてシリカ微粒子 B 及び第二族のチタン酸塩の個数を測定する。ここで、シリカ微粒子及び第二族のチタン酸塩は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるもののみを測定する。

【0243】

下記式に基づきシリカ微粒子及び第二族のチタン酸塩の各領域における存在率を算出する。

領域 K における第二族のチタン酸塩の存在率 $K = (\text{領域 K 内における第二族のチタン酸塩の個数} \times \text{第二族のチタン酸塩の一次粒子の個数平均粒径から算出される面積} / \text{領域 K の面積}) \times 100 (\%)$

【0244】

領域 L 及び M、N における第二族のチタン酸塩の存在率 L 及び M、N についても上記式と同様に算出した。

第二族のチタン酸塩の平均存在率 = 上記 4 つの領域の存在率の平均

領域 K におけるシリカ微粒子 B の存在率 $K = (\text{領域 K 内におけるシリカ微粒子 B 個数} \times \text{シリカ微粒子 B の一次粒子の個数平均粒径から算出される面積} / \text{領域 K の面積}) \times 100 (\%)$

【0245】

領域 L 及び M、N におけるシリカ微粒子 B の存在率 L 及び M、N についても上記式と同様に算出した。

シリカ微粒子 B の平均存在率 = 上記 4 つの領域の存在率の平均

第二族のチタン酸塩の変動係数 = (第二族のチタン酸塩の標準偏差 / おける第二族のチタン酸塩の微粒子の平均存在個数)

第二族のチタン酸塩の標準偏差 = (第二族のチタン酸塩の分散 K 及び L、M、N の 2 乗の平均の二乗根)

分散 K 及び L、M、N = (第二族のチタン酸塩の平均存在個数 - 領域 K 及び L、M、N における第二族のチタン酸塩の存在個数)

【0246】

<シリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩の一次粒子の個数平均粒径の測定方法>

シリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩の一次粒子の個数平均粒径は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4800 ((株)日立ハイテクノロジーズ) にて撮影されるトナー表面のシリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩子画像から算出される。S - 4800 の画像撮影条件は以下の通りである。

【0247】

(1) 試料作製

試料台(アルミニウム試料台 15 mm × 6 mm)に導電性ペーストを薄く塗り、その上にトナーを吹きつける。さらにエアブローして、余分なトナーを試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを 36 mm に調節する。

【0248】

(2) S - 4800 観察条件設定

シリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩の一次粒子の個数平均粒径の算出は、S - 4800 の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は二次電子像と比べてのチャージアップが少ないため、粒径を精度良く測定することが出来る。

【0249】

S - 4800 の鏡体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30 分間置く。S - 4800 の「PC STEM」を起動し、フラン

10

20

30

40

50

ッシング（電子源である F E チップの清浄化）を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッシング] ボタンを押し、フラッシング実行ダイアログを開く。フラッシング強度が 2 であることを確認し、実行する。フラッシングによるエミッション電流が 2 0 乃至 4 0 μ A であることを確認する。試料ホルダを S - 4 8 0 0 鏡体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の [原点] を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

【 0 2 5 0 】

加速電圧表示部をクリックして H V 設定ダイアログを開き、加速電圧を [0 . 8 k V] 、エミッション電流を [2 0 μ A] に設定する。オペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、信号選択を [S E] に設置し、S E 検出器を [上 (U)] および [+ B S E] を選択し、[+ B S E] の右の選択ボックスで [L . A . 1 0 0] を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの [基本] のタブ内にて、電子光学系条件ロックのプローブ電流を [N o r m a l] に、焦点モードを [U H R] に、WD を [3 . 0 mm] に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の [O N] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

【 0 2 5 1 】

(3) シリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩の個数平均粒径 (D 1) の算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を 1 0 0 0 0 0 (1 0 0 k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [C O A R S E] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャアライメントの調整を行う。コントロールパネルの [A l i g n] をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム] を選択する。操作パネルの S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に [アパーチャ] を選択し、S T I G M A / A L I G N M E N T つまみ (X , Y) を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。この操作を更に 2 度繰り返し、ピントを合わせる。

【 0 2 5 2 】

その後、トナー表面上の少なくとも 3 0 0 個のシリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩について粒径を測定して、平均粒径を求める。ここで、シリカ微粒子及び第二族のチタン酸塩は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるものの最大径を求め、得られた最大径を算術平均することによって、シリカ微粒子 C 及び第二族のチタン酸塩の一次粒子の個数平均粒径 (D 1) を得る。

【 0 2 5 3 】

< 第二族のチタン酸塩の固着率の測定方法 >

サンプルの準備

遊離前トナー：後述する実施例で作製した各種トナーをそのまま用いた。

【 0 2 5 4 】

遊離後トナー：5 0 m L 容量のバイアルに「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 p H 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 2 質量 % 水溶液 2 0 g を秤量し、トナー 1 g と混合する。いわき産業社製「 K M S h a k e r 」(m o d e l : V . S X) にセットし、s p e e d を 5 0 に設定して 3 0 秒間振とうする。その後、遠心分離機 (1 0 0 0 r p m にて 5 分間) にて、トナーと水溶液を分離する。上澄液を分離し、沈殿しているトナーを真空乾燥することで乾固させる。

【 0 2 5 5 】

外添剤除去トナー：外添剤除去トナーとは、この試験において遊離しうる外添剤を除いた状態を意味する。サンプル調製方法はイソプロパノールの如きトナーを溶かさない溶媒中にトナーを入れ、超音波洗浄機にて 1 0 分振動を与える。その後、遠心分離機 (1 0 0 0 r p m にて 5 分間) にて、トナーと溶液を分離する。上澄液を分離し、沈殿しているトナーを真空乾燥することで乾固させる。

【 0 2 5 6 】

10

20

30

40

50

この遊離外添剤除去前後のサンプルについて、波長分散型蛍光X線分析(XRF)により、第二族元素の強度を使用することにより、チタン酸微粒子の定量を行い、どの程度遊離したかを求めた。

【0257】

(i) 使用装置の例

蛍光X線分析装置3080(理学電気(株))

試料プレス成型機MAEKAWA Testing Machine(MFG Co, LTD製)

(ii) 測定条件

測定電位、電圧 50kV、50~70mA

10

2 角度 a

結晶板 LiF

測定時間 60秒

(iii) トナー粒子からの固着率の算出方法について

まず、上記方法にて遊離前トナー、遊離後トナーおよび外添剤除去トナーの元素の強度を求める。その後、下記式に基づき遊離率を算出する。

[式] 第二族のチタン酸塩の固着率 = (遊離後トナーの第二族元素の強度 - 外添剤除去トナーの第二族元素の強度) / (遊離前トナーの第二族元素の強度 - 外添剤除去トナーの第二族元素の強度) × 100

【0258】

<シリカ微粒子B及びCの総固着率の測定方法>

上記チタン酸ストロンチウム微粒子の固着率の測定方法のうち波長分散型蛍光X線分析(XRF)により、第二族元素の強度を使用する代わりにSiの強度を使用した。

[式] シリカ微粒子B及びCの総固着率 = (遊離後トナーのSi元素の強度 - 外添剤除去トナーのSi元素の強度) / (遊離前トナーのSi元素の強度 - 外添剤除去トナーのSi元素の強度) × 100

【実施例】

【0259】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明する。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

30

【0260】

<ポリエステル樹脂の製造例>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、下記成分を入れ、230で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。

・ビスフェノールA EO 2モル付加物 350部

・ビスフェノールA PO 2モル付加物 326部

・テレフタル酸 250部

・チタン系触媒(チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート))

2部

次いで、5乃至20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が0.1以下になった時点で180に冷却し、無水トリメリット酸15部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎してポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は1.0mgKOH/gであった。

40

【0261】

<磁性体1の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.00から1.10当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で0.15質量%となる量のP₂O₅、鉄元素に対して珪素元素換算で0.50質量%となる量のSiO₂を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

50

【0262】

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0.90から1.20当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH7.6に維持して、空気を吹込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。濾過、洗浄した後、この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、攪拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて再分散させ、再分散液のpHを約4.8に調整する。そして、攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄100部に対し1.6部（磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、加水分解を行った。その後、攪拌を十分行い、分散液のpHを8.6にして表面処理を行った。生成した疎水性磁性体をフィルタープレスにてろ過し、多量の水で洗浄した後に100で15分、90で30分乾燥し、得られた粒子を解碎処理して体積平均粒径が0.21μmの磁性体1を得た。
10

【0263】

<チタン酸ストロンチウム微粒子の製造例1乃至3>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンを純水で濾液の電気伝導度が2200μS/cmになるまで洗浄した。該含水酸化チタンスラリーにNaOHを添加して吸着している硫酸根をSO₃として0.24%になるまで洗浄した。次に該含水酸化チタンスラリーに塩酸を添加してスラリーのpHを1.0としてチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを6.0として上澄み液の電気伝導度が120μS/cmになるまで純水を用いてデカンテーションによって洗浄した。
20

【0264】

以上のようにして得られた含水率91%のメタチタン酸533g(0.6モル)をSUS製反応容器に入れ、窒素ガスを吹き込み20分間放置し反応容器内を窒素ガス置換した。Sr(OH)₂·8H₂O(純度95.5%)183.6g(0.66モル)を加え、さらに蒸留水を加えて0.3モル/リットル(SrTiO₃換算)、SrO/TiO₂モル比1.10のスラリーに調製した。

【0265】

窒素雰囲気中で該スラリーを90まで昇温し、反応を行った。反応後40まで冷却し、窒素雰囲気下において上澄み液を除去し、2.5リットルの純水を加えてデカンテーションを行うという操作を2回繰り返して洗浄を行った後、ヌッヂで濾過を行った。得られたケーキを110の大気中で4時間乾燥し、チタン酸ストロンチウム微粒子を得た。
30

【0266】

脂肪酸金属塩であるステアリン酸ナトリウム水溶液(ステアリン酸ナトリウム7部と水100部)中にチタン酸ストロンチウム微粒子を100部添加した。ここに攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下し、チタン酸ストロンチウム微粒子の表面にステアリン酸アルミニウムを析出、吸着させてステアリン酸で処理したチタン酸ストロンチウムを作製した。また、該スラリーを90まで昇温したのちの反応時間を長くしていくことで粒径を大きくし、目的の粒径に調整した。
40

【0267】

チタン酸ストロンチウム微粒子1乃至3(ST微粒子1乃至3)の物性について、表1に示す。

【0268】

【表1】

チタン酸ストロチカル微粒子物性一覧

	粒径(nm)	BET(m ² /g)
ST微粒子1	120	8
ST微粒子2	81	11.5
ST微粒子3	192	5

【0269】

<シリカ微粒子Bの製造例1乃至6>

10

シリカ微粒子Bは、ゾルゲル法により製造される。

【0270】

攪拌機、滴下ろうと及び温度計を備えた3Lのガラス製反応器に、メタノール687.9g、純水42.0g及び28質量%アンモニア水47.1gを入れて混合した。得られた溶液を35となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1100.0g(7.23mol)および5.4質量%アンモニア水395.2gを同時に添加する。テトラメトキシシランは5時間かけて、アンモニア水は4時間かけて、それぞれを滴下する。

【0271】

滴下が終了した後も、さらに0.2時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性球状ゾルゲルシリカ微粒子の懸濁液を得る。

20

【0272】

その後、作製した該懸濁液のpHを約3.5に調整する。調整後、反応器を75に加熱し、イソプロピルアルコール220mLに8.8gのオクチルトリエトキシシランを溶解した溶液を、反応器内を攪拌させながら滴下する。滴下した後、5時間攪拌を続ける。

【0273】

攪拌終了後、室温まで冷却、濾過する。ろ物をイオン交換水にて洗浄した後、120で一晩加熱乾燥する。その後、パルベライザー(ホソカワミクロン(株)製)にて解碎処理を行い、目的のシリカ微粒子B1(個数平均粒径113nm、重量基準の粒度分布における半値幅8.5nm)を得る。

30

【0274】

シリカ微粒子B1の製造例と同様にして、粒度分布が異なるシリカ微粒子B2乃至B6を得る(粒度分布に関しては表3参照)。

【0275】

<シリカ微粒子Cの製造例1>

攪拌機付きオートクレーブに、未処理の乾式シリカ(一次粒子の個数平均粒径=9nm)を投入し、攪拌による流動化状態において、200に加熱した。

【0276】

反応器内部を窒素ガスで置換して反応器を密閉し、シリカ原体100部に対し、25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。反応終了後、オートクレーブを脱圧し、窒素ガス気流による洗浄を行い、疎水性シリカから過剰のヘキサメチルジシラザン及び副生物を除去した。

40

【0277】

さらに、反応槽内を攪拌しながらシリカ原体100部に対し、20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3時間攪拌して後に取り出し、解碎処理を実施し、シリカ微粒子Cを得た。シリカ微粒子Cから得られた物性としては、粒径9nm、BET130m²/g、見かけ密度30g/Lであった。

【0278】

50

下記の手順によってトナー粒子、トナーを製造した。

【0279】

<トナー粒子1の製造例>

(水系媒体の調製)

イオン交換水342.8部にリン酸ナトリウム12水和物3.1部を投入してTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株)製)を用いて攪拌しながら60℃に加温した後、イオン交換水12.7部に塩化カルシウム2水和物1.8部を添加した塩化カルシウム水溶液を添加して攪拌を進め、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【0280】

(重合性单量体組成物の調製)

10

・スチレン	75.0部
・n-ブチルアクリレート	25.0部
・1-6ヘキサンジオールジアクリレート	0.5部
・サリチル酸アルミニウム化合物(E-101:オリエント化学社製)	0.5部
・着色剤:磁性体1	65.0部
・ポリエステル樹脂	20.0部

上記材料をアトライター(三井三池化工機(株)製)を用いて均一に分散混合した後、60℃に加温し、そこにパラフィンワックス(最大吸熱ピークのピーク温度:80℃)15.0部を添加混合し、溶解して重合性单量体組成物を得た。

【0281】

20

(造粒)

上記水系媒体中に上記重合性单量体組成物と重合開始剤としてt-ブチルパーオキシビバレート7.0部を投入し、60℃、N₂雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて12000rpmで10分間攪拌しながら造粒し、重合性单量体組成物の液滴を含む造粒液を得た。

【0282】

(重合/蒸留/乾燥/)

上記造粒液をパドル攪拌翼で攪拌しながら74℃で4時間反応させた。反応終了後、98℃で5時間蒸留した後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて洗浄し、濾過・乾燥して、重量平均粒径が8.0μmのトナー粒子1を得た。得られたトナー粒子1の粒度分布(D50/D1)は1.12、平均円形度は0.979であった。

30

【0283】

<トナー粒子2の製造例>

トナー粒子1の製造例において造粒時に使用するTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))の回転数を12000rpmから10000rpmに変更した。この変更によってトナーの円形度を調整し、トナー粒子2を得た。

【0284】

得られたトナー粒子2の平均円形度は0.971であった。

【0285】

40

<トナー粒子3の製造例>

・スチレンアクリル共重合体
(スチレンとn-ブチルアクリレートの質量比が75.0:25.0、メインピーク分子量M_pが10000)

100部

・磁性体1
・モノアゾ染料の鉄錯体(T-77:保土谷化学工業(株))
・フィッシャートロップショウワックス

90部

2.0部

4部

(最大吸熱ピークのピーク温度:74℃、数平均分子量M_n:500)

上記混合物をヘンシェルミキサーで前混合した後、110℃に加熱された2軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎してトナー粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物を、機械式粉碎機ターボミル(ターボ工業社製;回転子および固定

50

子の表面に炭化クロムを含有したクロム合金めっきでコーティング（めっき厚 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、表面硬さHV1050））を用いて機械式粉碎（微粉碎）した。得られた微粉碎物を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で微粉及び粗粉を同時に分級除去して、トナー粒子3を得た。トナー粒子3の重量平均粒径（D4）は $8.2\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.921であった。

【0286】

<トナー粒子4の製造例>

上述のトナー粒子2に対し熱球形化処理を行った。熱球形化処理はサーフュージングシステム（日本ニューマチック（株）製）を使用して行った。熱球形化装置の運転条件は、フィード量=5kg/h、熱風温度C=260、熱風流量=6m³/min、冷風温度E=5、冷風流量=4m³/min、冷風絶対水分量=3g/m³、プロワー風量=20m³/min、インジェクションエア流量=1m³/min、拡散エア=0.3m³/minとした。

【0287】

上記条件の表面処理によって、トナー粒子4を得た。トナー粒子4の重量平均粒径（D4）は $8.2\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度は0.962であった。

【0288】

<トナー1の製造例>

ヘンシェルミキサーFM10C（三井三池化工機（株））を用いて、トナー粒子1を100部とチタン酸ストロンチウム微粒子1を0.3部、シリカ微粒子B1を0.3部用いて、プレ外添混合工程を行った。その時のヘンシェルミキサーFM10Cの回転数と運転時間は4000rpm、5分とした。なお、ヘンシェルミキサーのジャケットは40となるように温度調整を行った。

【0289】

次に、装置より抜き取った全量、及び、シリカ微粒子C0.3部を図3に示す装置に投入した。

【0290】

トナー粒子とシリカ微粒子を均一に混合するために、第一混合を実施した。第一混合の条件は、駆動部38の動力を0.10W/g（駆動部38の回転数150rpm）とし、処理時間を1分間とした。

【0291】

その後、第二混合工程を行い、粒子混合物を得た。その際の動力と運転時間は、それぞれ、0.3W/g（1200rpm）、5分であった。

【0292】

なお、図3に示す装置の構成としては、本体ケーシング31の内周部の径が130mmであり、処理空間39の容積が $2.0 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ の装置を用い、駆動部38の定格動力を5.5kWとし、攪拌部材33の形状を図3のものとした。そして、図4における攪拌部材33aと攪拌部材33bの重なり幅dを攪拌部材33の最大幅Dに対して0.25Dとし、攪拌部材33と本体ケーシング31内周とのクリアランスを3.0mmとした。

【0293】

外添混合処理後、直径500mm、目開き $75\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを設置した円形振動篩機で粗粒等を除去し、トナー1を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。

【0294】

<トナー2乃至18、比較トナー1乃至5の製造例>

実施例用トナー1の製造例において、表2に示す、外添剤の種類及び添加部数、トナー粒子、外添装置、外添条件等へ変更した以外は同様にして、トナー2乃至18、及び比較トナー1乃至5を製造した。得られたトナー2乃至18、及び比較トナー1乃至5の製造例を表2に、物性を表3にそれぞれ示す。

【0295】

<トナー担持体1の作製>

10

20

30

40

50

(イソシアネート基末端プレポリマー A - 1 の合成)

窒素雰囲気下、反応容器中でトリレンジイソシアネート(TDI)（商品名：コスマネートT80；三井化学社製）17.7部に対し、ポリプロピレングリコール系ポリオール（商品名：エクセノール4030；旭硝子社製）100.0部を反応容器内の温度を65に保持しつつ、徐々に滴下した。滴下終了後、温度65で2時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、イソシアネート基含有量3.8質量%のイソシアネート基末端プレポリマーA-1を得た。

【0296】

(アミノ化合物(構造式(1)で示される化合物)の合成)

(アミノ化合物 B-1 の合成)

10

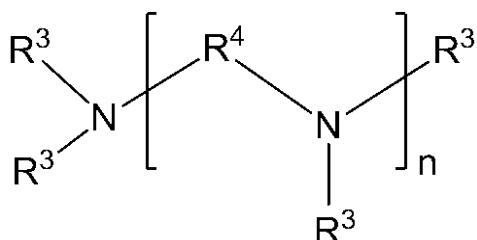
攪拌装置、温度計、還流管、滴下装置および温度調整装置を取り付けた反応容器中で、攪拌しながらエチレンジアミン100.0部(1.67mol)、純水100部を40まで加温した。次に、反応温度を40以下に保持しつつ、プロピレンオキシド425.3部(7.35mol)を30分かけて徐々に滴下した。さらに1時間攪拌して反応を行い、反応混合物を得た。得られた反応混合物を減圧下加熱して水を留去し、アミノ化合物B-1 426gを得た。

【0297】

【化5】

構造式(1)

20



【0298】

(基体の用意)

基体として、外径10mm(直径)で算術平均粗さRa0.2μmの研削加工したアルミニウム製円筒管にプライマー(商品名、DY35-051；東レダウコーニング社製)を塗布、焼付けした。

30

【0299】

(弾性ローラーの作製)

上記で用意した基体を金型に配置し、以下の材料を混合した付加型シリコーンゴム組成物を金型内に形成されたキャビティに注入した。

- ・液状シリコーンゴム材料(商品名、SE6724A/B；東レ・ダウコーニング社製) 100部
- ・カーボンブラック(商品名、トーカブラック#4300；東海カーボン社製) 15部
- ・耐熱性付与剤としてのシリカ粉体 0.2部
- ・白金触媒 0.1部

40

【0300】

続いて、金型を加熱してシリコーンゴムを温度150で15分間加硫して硬化させた。周面に硬化したシリコーンゴム層が形成された基体を金型から脱型した後、当該基体を、さらに温度180で1時間加熱して、シリコーンゴム層の硬化反応を完了させた。こうして、基体の外周に膜厚0.5mm、直径11mmのシリコーンゴム弾性層が形成された弾性ローラーD-2を作製した。

【0301】

(表面層の作製)

表面層の材料として、イソシアネート基末端プレポリマーA-1 617.9部に対し

50

、アミノ化合物B-1 34.2部、カーボンブラック（商品名、MA230；三菱化学社製）117.4部、及びウレタン樹脂微粒子（商品名、アートパールC-400；根上工業社製）130.4部、を搅拌混合した。

【0302】

次に、総固形分比が30質量%となるようにMEKを加え表面層形成用塗料を調製した。

【0303】

次に、先に作製した弾性ローラーD-2のゴムの無い部分をマスキングして垂直に立て、1500rpmで回転させ、スプレーガンを30mm/sで下降させながら前記塗料を塗布した。続いて、熱風乾燥炉中で温度180、20分間加熱して塗布層を硬化・乾燥することで弾性層外周に膜厚約8μmの表面層を設けトナー担持体1を作製した。

【0304】

【表2】

トナー	プレ外添工程							本外添工程					
	トナー粒子	装置	ST微粒子	部数	シリカ微粒子B	部数	運転条件	運転時間	装置	シリカ微粒子C	部数	運転条件	運転時間
トナー-1	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-2	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子2	0.3	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-3	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子3	0.3	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-4	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B2	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-5	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B3	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-6	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-7	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B1	0.1	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-8	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	1.0	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	7min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-9	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B1	1.0	4000rpm	7min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-10	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B4	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-11	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B5	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-12	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	1.0	シリカ微粒子B5	1.0	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-13	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	1.0	シリカ微粒子B5	1.0	4000rpm	7min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	7min
トナー-14	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B5	0.3	4000rpm	7min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
トナー-15	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B5	0.1	3000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.15w/g (1000rpm)	5min
トナー-16	トナー粒子2	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B5	0.1	3000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.15w/g (1000rpm)	5min
トナー-17	トナー粒子4	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B5	0.1	3000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.15w/g (1000rpm)	5min
トナー-18	トナー粒子3	ヘンシェル	ST微粒子1	0.1	シリカ微粒子B5	0.1	3000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.15w/g (1000rpm)	5min
比較トナー-1	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B6	0.3	4000rpm	5min	ヘンシェル	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
比較トナー-2	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B6	0.3	4000rpm	5min	ヘンシェル	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
比較トナー-3	トナー粒子1	図3の装置	ST微粒子1	0.3	シリカ微粒子B6	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min	ヘンシェル	シリカ微粒子C	0.3	4000rpm	5min
比較トナー-4	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	2.0	シリカ微粒子B1	0.3	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min
比較トナー-5	トナー粒子1	ヘンシェル	ST微粒子1	3.0	シリカ微粒子B1	3.0	4000rpm	5min	図3の装置	シリカ微粒子C	0.3	0.3w/g (1200rpm)	5min

10

20

30

40

50

【0305】

【表3】

トナー	ST微粒子の平均存在率(面積%)	シリカ微粒子Bの平均存在率(面積%)	ST微粒子の変動係数	ST微粒子の固着率(%)	シリカ微粒子Bの固着率(%)	トナー上にあるチタン酸塩微粒子Aの個数平均粒径(nm)	トナー上にあるシリカ微粒子Bの個数平均粒径(nm)	トナー上のあるシリカ微粒子Bの重量基準粒度分布半値幅(nm)	トナー上のあるシリカ微粒子Cの個数平均粒径(nm)
トナ-1	3.2	5.2	0.2	72	81	119	113	8.5	10
トナ-2	2.8	5.1	0.2	78	78	81	114	8.8	11
トナ-3	4.2	5.1	0.2	75	77	192	114	8.6	10
トナ-4	3.1	4.6	0.2	74	82	120	83	9.0	10
トナ-5	3.4	5.8	0.2	77	80	120	194	9.1	9
トナ-6	1.6	5.4	0.2	70	84	122	113	8.5	10
トナ-7	3.3	3.4	0.2	68	75	119	115	8.7	11
トナ-8	14.7	4.8	0.2	76	77	119	117	8.7	10
トナ-9	3.2	23.8	0.2	80	75	120	114	8.6	11
トナ-10	3.4	5.8	0.3	79	82	121	115	15.5	10
トナ-11	2.2	4.2	0.4	77	80	120	110	24.7	10
トナ-12	14.6	24.4	0.4	77	74	119	111	24.9	11
トナ-13	14.9	23.4	0.3	86	94	119	108	24.5	10
トナ-14	1.6	3.5	0.5	75	78	119	109	24.5	10
トナ-15	1.7	2.7	0.5	62	72	120	110	24.8	11
トナ-16	1.5	3.2	0.5	61	74	120	110	24.7	10
トナ-17	1.6	3.4	0.5	54	67	121	111	24.7	10
トナ-18	1.7	2.9	0.5	55	69	119	110	24.5	9
比較トナ-1	0.5	3.0	0.8	76	78	119	112	29.8	10
比較トナ-2	0.3	3.3	2	52	86	119	112	29.9	11
比較トナ-3	0.3	2.7	2.5	48	76	120	112	29.9	10
比較トナ-4	22.3	5.8	0.8	45	74	120	115	8.6	10
比較トナ-5	31.4	47.4	0.3	76	81	119	114	8.7	10

【0306】

〔実施例1〕

上記トナー1を用いて、以下の評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0307】

(画像形成装置)

キヤノン(株)製プリンターLBP3100を改造して画出し評価に用いる。改造点としては、図2に示すようにトナー担持体1が静電潜像担持体と接触するように改造する。なお、トナー担持体を外径10mmから8mmに小径化し、静電潜像担持体の当接部が1.0mmとなるように当接圧を調整する。トナー担持体を小径化し、規制部との当接部面積を大きくすることで、規制部での黒後ドラム上カブリに関しても厳しい評価条件となる。

【0308】

この改造機を用いて、トナー1を150g充填し、低温低湿環境(温度15 / 相対湿度10%RH)にて、印字率が1%の横線を2枚6秒の間欠モードで4000枚画出し試験を行った。

【0309】

<黒後ドラム上カブリ>

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL T C - 6 DSを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。黒後ドラム上カブリはべた黒画像の転写前ドラム上をマイラーテープでテープングし、紙上にマイラーテープを貼ったものの反射率から、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度を差し引いて算出した。

10

20

30

40

50

カブリ（反射率）（%）= 標準紙上の反射率（%）- サンプル非画像部の反射率（%）

A : 5 %未満（非常に良好）

B : 5 %以上10 %未満（実用上問題無し）

C : 10 %以上20 %未満（好ましくはないが、実用上許容レベル）

D : 20 %以上（実用上問題有り）

【0310】

< 画像濃度 >

画像濃度はべた画像部を形成し、このベタ画像の濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。耐久初期（評価1）および4000枚印字後（評価2）における、べた画像の反射濃度の判断基準は以下の通りである。

10

A : 1.46以上（非常に良好）

B : 1.41以上1.45以下（実用上問題無し）

C : 1.36以上1.40以下（好ましくはないが、実用上許容レベル）

D : 1.35以下（実用上問題有り）

【0311】

〔実施例2乃至18、及び比較例1乃至5〕

トナーとして、トナー2乃至18、及び比較トナー1乃至5を使用し、実施例1と同様の条件でトナー評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0312】

【表4】

20

		画像濃度		黒後ドラム上カブリ	
		初期 (%)	4000枚後 (%)	初期 (%)	4000枚後 (%)
実施例1	トナ-1	A(1.52)	A(1.50)	A(1)	A(2)
実施例2	トナ-2	A(1.51)	A(1.47)	A(2)	A(3)
実施例3	トナ-3	A(1.51)	A(1.48)	A(2)	A(3)
実施例4	トナ-4	A(1.50)	A(1.48)	A(2)	A(3)
実施例5	トナ-5	A(1.51)	A(1.49)	A(2)	A(3)
実施例6	トナ-6	A(1.46)	B(1.43)	A(4)	B(6)
実施例7	トナ-7	A(1.51)	B(1.42)	A(2)	B(7)
実施例8	トナ-8	A(1.49)	B(1.45)	A(4)	B(6)
実施例9	トナ-9	B(1.45)	B(1.44)	A(3)	B(6)
実施例10	トナ-10	A(1.47)	B(1.45)	B(8)	B(9)
実施例11	トナ-11	B(1.43)	C(1.40)	B(9)	B(10)
実施例12	トナ-12	B(1.44)	C(1.40)	B(8)	C(13)
実施例13	トナ-13	B(1.42)	C(1.38)	C(12)	C(14)
実施例14	トナ-14	B(1.44)	C(1.37)	C(12)	C(15)
実施例15	トナ-15	B(1.43)	C(1.38)	C(14)	C(16)
実施例16	トナ-16	B(1.42)	C(1.39)	C(15)	C(18)
実施例17	トナ-17	B(1.43)	C(1.37)	C(17)	C(19)
実施例18	トナ-18	B(1.41)	C(1.36)	C(18)	C(20)
比較例1	比較トナ-1	A(1.47)	B(1.42)	B(9)	D(23)
比較例2	比較トナ-2	B(1.41)	D(1.34)	C(17)	D(28)
比較例3	比較トナ-3	B(1.42)	D(1.34)	C(15)	D(30)
比較例4	比較トナ-4	B(1.41)	D(1.32)	C(13)	D(33)
比較例5	比較トナ-5	C(1.36)	D(1.31)	C(15)	D(31)

30

【符号の説明】

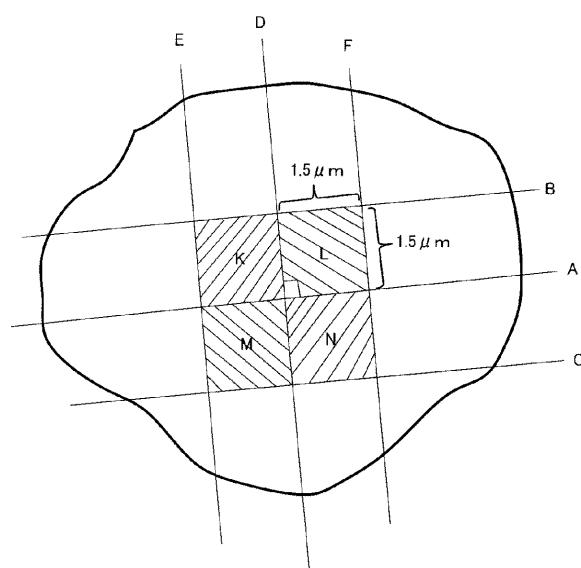
40

50

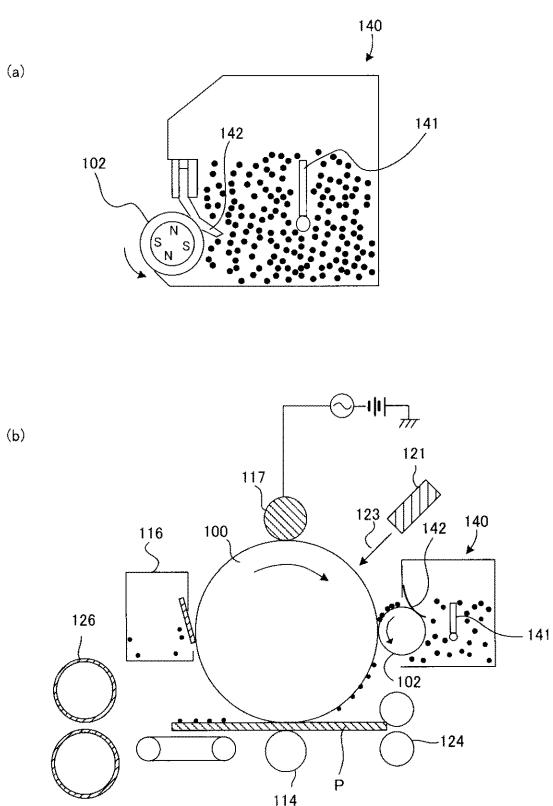
【0313】

31：本体ケーシング、32：回転体、33、33a、33b：攪拌部材、34：ジャケット、35：原料投入口、36：製品排出口、37：中心軸、38：駆動部、39：処理空間、310：回転体端部側面、41：回転方向、42：戻り方向、43：送り方向、316：原料投入用インナーピース、317：製品排出口用インナーピース、d：攪拌部材の重なり部分を示す間隔、D：攪拌部材の幅、100：静電潜像担持体（感光体）、102：現像剤担持体、103：現像ブレード、114：転写部材（転写帶電ローラー）、116：クリーナー容器、117：帶電部材（帶電ローラー）、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：ピックアップローラー、125：搬送ベルト、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材、142：トナー規制部材 10
142

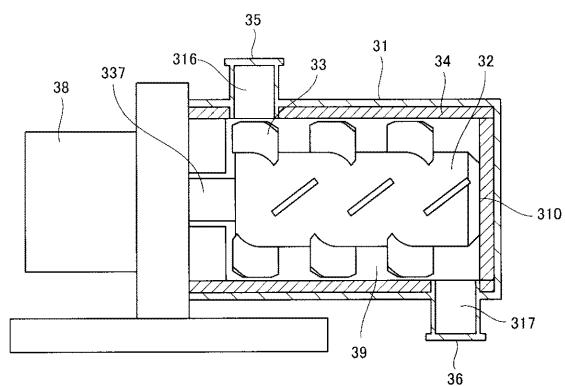
【図1】



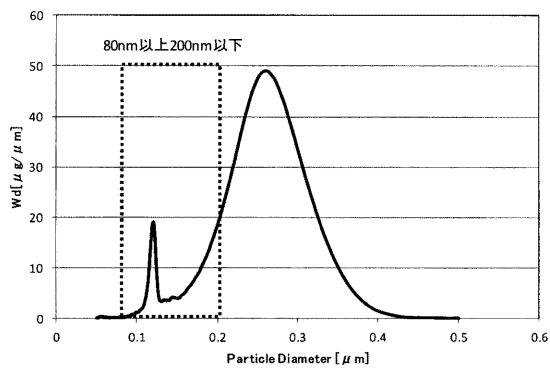
【図2】



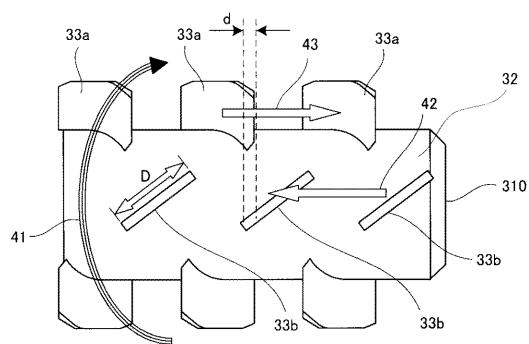
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浦谷 梢

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 田中 啓介

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

(72)発明者 津田 祥平

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 岡本 直樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2008-304728(JP,A)

特開2012-150172(JP,A)

特開2012-118511(JP,A)

特開2013-156614(JP,A)

特開2010-039264(JP,A)

特開2005-345647(JP,A)

特開2013-156618(JP,A)

特開2010-160367(JP,A)

特開平01-196072(JP,A)

特開平08-211647(JP,A)

特開2014-219450(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16