

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7224976号

(P7224976)

(45)発行日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(24)登録日 令和5年2月10日(2023.2.10)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G 9/097(2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 7 5

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 11 (全25頁)

(21)出願番号	特願2019-46883(P2019-46883)	(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
(22)出願日	平成31年3月14日(2019.3.14)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-148928(P2020-148928 A)	(72)発明者	天野 翔太 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
(43)公開日	令和2年9月17日(2020.9.17)	(72)発明者	川口 新太郎 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
審査請求日	令和4年3月7日(2022.3.7)	(72)発明者	中山 憲一 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
		審査官	福田 由紀

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】

トナー粒子及び外添剤を含有するトナーであって、
該外添剤が、球状シリカ粒子、及びハイドロタルサイト粒子を含有し、
該球状シリカ粒子の個数平均粒径(Da)が、10nm以上40nm以下であり、
該球状シリカ粒子の真円度が、0.80以上であり、
該トナーが、下記式(1)を満たす、
ことを特徴とするトナー。

$$\{Ga \times (1 - Ka / 100)\} / \{Gb \times (1 - Kb / 100)\} \geq 0.050 \quad (1)$$

Ga：該トナー粒子100質量部に対する該球状シリカ粒子の含有量

Gb：該トナー粒子100質量部に対する該ハイドロタルサイト粒子の含有量

Ka：該トナー粒子の表面における該球状シリカ粒子の固着率(%)

Kb：該トナー粒子の表面における該ハイドロタルサイト粒子の固着率(%)

【請求項2】

前記トナーが、下記式(1')を満たす請求項1に記載のトナー。

$$6.000 \leq \{Ga \times (1 - Ka / 100)\} / \{Gb \times (1 - Kb / 100)\} \leq 0.050 \quad (1')$$

【請求項3】

前記トナー粒子の表面における前記球状シリカ粒子の固着率Kaが、60%以上95%

以下である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナー粒子の表面における前記ハイドロタルサイト粒子の固着率 K_b が、15%以上70%以下である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記ハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径 D_b が、0.10 μm 以上 1.00 μm 以下である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記球状シリカ粒子の含有量が、前記トナー粒子 100 質量部に対して、0.10 質量部以上 5.00 質量部以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

10

【請求項 7】

前記ハイドロタルサイト粒子の含有量が、前記トナー粒子 100 質量部に対して、0.05 質量部以上 1.00 質量部以下である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 8】

前記球状シリカ粒子の個数平均粒径 D_a に対する前記ハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径 D_b の比 D_b / D_a が、7.5 以上である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 9】

前記比 D_b / D_a が、30.0 以下である、請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

20

前記トナー粒子が、乳化凝集トナー粒子である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 11】

前記球状シリカ粒子が、ゾルゲルシリカ粒子である、請求項 1～10 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、電子写真法などの画像形成方法に使用されるトナーに関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、複写機やプリンターには、小型化、高速化、長寿命化に加え、あらゆる環境下においても画質低下することなく、安定した画像が得られることが求められている。

そうした要望に応えるために、高温高湿下でも高い帯電付与能を有するハイドロタルサイト粒子を外添剤として用いたトナーが提案されている。

特許文献 1 では、ハイドロタルサイト粒子をトナーに外添することで、高温高湿下においても優れたトナーを得られることが提案されている。ハイドロタルサイト粒子がトナー粒子表面に存在すると、帯電が減衰したときにマイクロキャリア的に帯電を上昇させることができる」とされている。

上記のトナーは優れた帯電特性を示すが、高耐久性という点に関しては課題がある。具体的には、高速プリント時において、現像機内のトナーが強く摺擦されると、ハイドロタルサイト粒子がトナー粒子から脱離する場合があります、結果として現像機内の部材汚染が生じてしまう。

40

特許文献 2 では球状粒子とハイドロタルサイト粒子を組み合わせ、それらの材料同士が静電的に相互作用することで、ハイドロタルサイト粒子の脱離を抑制する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2000 - 35692 号公報

50

特開 2 0 1 8 - 4 0 9 6 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、上記特許文献の技術は、現像装置のさらなる高速化、高寿命化を検討した際、耐久使用後半にハイドロタルサイト粒子と他の外添剤とで凝集塊を発生しやすいことがわかった。そして、その凝集塊を起点とした現像スジが発生することがわかった。また、その凝集塊の発生で、ハイドロタルサイト粒子の帯電付与機能もなくなることがわかった。

本発明は、環境によらず長期使用においても高画質を維持できるトナーを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、以下のトナーにより上記課題を解決できることを見出した。

本発明は、トナー粒子及び外添剤を含有するトナーであって、

該外添剤が、球状シリカ粒子、及びハイドロタルサイト粒子を含有し、

該球状シリカ粒子の個数平均粒径 (D a) が、 1 0 n m 以上 4 0 n m 以下であり、

該球状シリカ粒子の真円度が、 0 . 8 0 以上であり、

該トナーが、下記式 (1) を満たす、

20

ことを特徴とするトナーに関する。

$$\{ G a \times (1 - K a / 1 0 0) \} / \{ G b \times (1 - K b / 1 0 0) \} \quad 0 . 0 5 0$$

(1)

G a : 該トナー粒子 1 0 0 質量部に対する該球状シリカ粒子の含有量

G b : 該トナー粒子 1 0 0 質量部に対する該ハイドロタルサイト粒子の含有量

K a : 該トナー粒子の表面における該球状シリカ粒子の固着率 (%)

K b : 該トナー粒子の表面における該ハイドロタルサイト粒子の固着率 (%)

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明によれば、環境によらず長期使用においても高画質を維持できるトナーを提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本発明において、数値範囲を表す「 X X 以上 Y Y 以下」や「 X X ~ Y Y 」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、トナー粒子及び外添剤を含有するトナーであって、

該外添剤は球状シリカ粒子、及びハイドロタルサイト粒子を含有し、

該球状シリカ粒子の個数平均粒径 (D a) が、 1 0 n m 以上 4 0 n m 以下であり、

該球状シリカ粒子の真円度が、 0 . 8 0 以上であり、

40

該トナーが下記式 (1) を満たすことを特徴とする。

$$\{ G a \times (1 - K a / 1 0 0) \} / \{ G b \times (1 - K b / 1 0 0) \} \quad 0 . 0 5 0 \quad ($$

1)

G a : 該トナー粒子 1 0 0 質量部に対する該球状シリカ粒子の含有量

G b : 該トナー粒子 1 0 0 質量部に対する該ハイドロタルサイト粒子の含有量

K a : 該トナー粒子表面における該球状シリカ粒子の固着率 (%)

K b : 該トナー粒子表面における該ハイドロタルサイト粒子の固着率 (%)

【 0 0 0 8 】

上記条件を満たすことで本発明の効果が得られる理由について、本発明者らは次のように考えている。

50

通常の非球状シリカ粒子であると、ハイドロタルサイト粒子との接触面積が大きく凝集塊を形成しやすいが、上記特定の球状シリカ粒子を、固着率の関係が(1)式にあるような範囲で用いると凝集塊の形成が抑制できる。それによって、耐久使用後半において、凝集塊による現像スジの発生をなくし、さらにハイドロタルサイト粒子の機能を発揮させ続けることができる。

【0009】

球状シリカ粒子の個数平均粒径(Da)は、10nm以上40nm以下である。個数平均粒径が上記範囲にあることで、ハイドロタルサイト粒子の凝集塊にシリカ粒子が入り込むため、ハイドロタルサイト粒子単独で形成された凝集塊より不均一な構造をとる。それによって、現像機内で加わる力でも凝集塊が壊れやすくなっている。

10

球状シリカ粒子の個数平均粒径(Da)は、12nm以上38nm以下であることが好ましく、14nm以上36nm以下であることがより好ましい。

【0010】

また、球状シリカ粒子の真円度が0.80以上であることが必要である。上記範囲であると、非球状シリカ粒子と比較してハイドロタルサイト粒子との接触面積が小さく、凝集塊の解れやすさを向上させることが可能となる。

球状シリカ粒子の真円度は、好ましくは0.85以上であり、より好ましくは0.90以上である。一方、上限は特に制限されないが、好ましくは0.99以下であり、より好ましくは0.98以下である。球状シリカ粒子の真円度は、外添剤製造時の条件により制御することができる。例えば原料モノマーと反応場の表面張力の差などで、上記範囲に制御することが可能である。

20

【0011】

さらに、本発明のトナーは、下記式(1)を満たすことが必要である。式(1)を満たす場合、トナー粒子表面に固着していない球状シリカ粒子がトナー粒子間を移行しながら現像機内に一定量存在している。このような状態となれば、球状シリカ粒子がハイドロタルサイト粒子の凝集塊に侵入することができ、凝集塊発生を抑制する効果(凝集抑制効果)を示す。これによって、ハイドロタルサイトは凝集塊を形成しにくくなり、マイクロキャリアとしての機能を維持できる。

式(1)の値が0.050未満だと、トナー粒子間を移行できる球状シリカ粒子の量が少なく凝集抑制効果がないため、凝集塊が発生し、現像スジとして画像弊害を引き起こす。

30

式(1)の値は、6.000以下が好ましい。すなわち、下記式(1')を満たすことが好ましい。

また、式(1)の値は、0.500以上が好ましい。一方、上限は、2.000以下がより好ましい。トナー粒子表面への固着が弱いハイドロタルサイト粒子の量よりも、トナーから移行する球状シリカ粒子の量が過度に多くないことで、ハイドロタルサイト粒子の添加効果が得られやすい。

$$\{Ga \times (1 - Ka / 100)\} / \{Gb \times (1 - Kb / 100)\} \geq 0.050 \quad (1)$$

$$6.000 \geq \{Ga \times (1 - Ka / 100)\} / \{Gb \times (1 - Kb / 100)\} \geq 0.050 \quad (1')$$

40

Ga: トナー粒子100質量部に対する該球状シリカ粒子の含有量

Gb: トナー粒子100質量部に対する該ハイドロタルサイト粒子の含有量

Ka: トナー粒子表面における該球状シリカ粒子の固着率(%)

Kb: トナー粒子表面における該ハイドロタルサイト粒子の固着率(%)

【0012】

球状シリカ粒子の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.10質量部以上5.00質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上1.5質量部以下である。

0.10質量部以上であると、球状シリカ粒子の凝集抑制効果を発現させやすい。一方、5.00質量部以下であると、球状シリカ粒子をトナー粒子表面に均一かつ強固に固着

50

させやすく、マイクロキャリア的な機能を示すハイドロタルサイト粒子の機能を発揮させやすい。

【 0 0 1 3 】

球状シリカ粒子のトナー粒子表面における固着率 K_a は、60%以上95%以下であることが好ましく、70%以上85%以下であることがより好ましい。60%以上であることでハイドロタルサイト粒子のマイクロキャリアの機能が発現しやすく、95%以下であることで、凝集塊の形成を抑制する効果が発現する。固着率 K_a は、個数平均粒径、添加量、外添強度で制御することができる。

【 0 0 1 4 】

また、球状シリカ粒子の個数平均粒径 D_a に対するハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径 D_b の比 D_b / D_a が、7.5以上であることが好ましく、8.0以上であることがより好ましい。一方、上限は特に制限されないが、好ましくは35.0以下であり、より好ましくは30.0以下である。

10

D_b / D_a が7.5以上であることにより、本発明の効果がより得られやすい。球状シリカ粒子に対してハイドロタルサイト粒子が十分大きいことになり、ハイドロタルサイト粒子に球状シリカ粒子が少量付着した場合においても、ハイドロタルサイト粒子の機能低下を引き起こしにくくなるためだと考えている。

【 0 0 1 5 】

以下に、本発明に用いられるシリカ粒子について説明する。

シリカ粒子としては、水ガラスから製造される湿式シリカ、ゾル - ゲル法により製造されるゾルゲルシリカ粒子、さらにゲル法シリカ粒子、水性コロイダルシリカ粒子、アルコール性シリカ粒子、気相法により得られる溶融シリカ粒子、爆燃法シリカ粒子などが挙げられる。円形度が高く、粒度分布がシャープであることから、ゾルゲルシリカ粒子が好ましく、疎水化処理されたゾルゲルシリカ粒子が特に好ましい。

20

疎水化処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で用いてもよいし複数を併用してもよい。

【 0 0 1 6 】

ハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径 D_b は、0.10 μm 以上1.00 μm 以下であることが好ましく、0.20 μm 以上0.80 μm 以下であることがより好ましい。 D_b が、0.10 μm 以上であると、ハイドロタルサイト粒子のマイクロキャリア的な帯電を保つ効果が良好になる。一方、 D_b が、1.00 μm 以下であると、ハイドロタルサイト粒子がトナー粒子から脱離しにくく、ハイドロタルサイトを起点とした凝集塊を発生しにくい。

30

【 0 0 1 7 】

ハイドロタルサイト粒子は、表面処理剤によって疎水化処理されていることが環境安定化を図る上でも好ましい。表面処理剤としては、高級脂肪酸類、カップリング剤類、エステル類、シリコンオイルのようなオイル類が使用可能である。中でも高級脂肪酸類が好ましく用いられ、具体的には、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸が例示される。

40

【 0 0 1 8 】

ハイドロタルサイト粒子の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.05質量部以上1.00質量部以下であることが好ましく、0.10質量部以上0.80質量部以下であることがより好ましい。

添加量が0.05質量部以上であると、ハイドロタルサイト粒子の機能が発現されやすく、耐久初期からカブリを抑制できる。また、1.00質量部以下であると、ハイドロタルサイト粒子をトナー粒子表面に均一に固着させやすく、凝集塊の発生による部材汚染による現像スジを抑制できる。

【 0 0 1 9 】

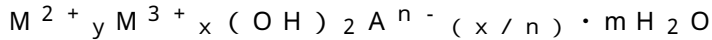
ハイドロタルサイト粒子のトナー粒子表面における固着率 K_b は、15%以上70%以

50

下であることが好ましく、15%以上65%以下であることがより好ましい。Kbが、15%以上であることで凝集塊の発生を抑制しやすくなるとともに、現像ブレード等の部材への汚染にも効果があり、70%以下であることで、マイクロキャリアの機能を発現しやすい。固着率Kbは、個数平均粒径、添加量、外添強度で制御することができる。

【0020】

ハイドロタルサイト粒子は、上記特性を満足すれば特に限定されることはないが、以下の構造式で表されたものを用いることができる。



(M^{2+} は2価の金属イオンを表し、 M^{3+} は3価の金属イオンを表し、 A^{n-} はn価の陰イオンを表し、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $x + y = 1$ であり、 $m \geq 0$ である。)

10

2価の金属イオン、3価の金属イオンは、異なる元素を複数含有する固溶体であっても構わず、これらの金属イオンの他に1価の金属イオンを微量含んでいても構わない。

2価の金属イオンを与える金属としては、Mg、Zn、Ca、Ba、Ni、Sr、Cu、Feが例示され、3価の金属イオンを与える金属としては、Al、B、Ga、Fe、Co、Inが例示される。2価の金属イオンとしては、 Mg^{2+} が好ましく、3価の金属イオンとしては、 Al^{3+} が好ましい。

n価の陰イオンとしては、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 I^- 、 F^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- が挙げられ、これらは単独であっても複数存在しても構わない。

ハイドロタルサイト粒子は、例えば、例えば、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される。ハイドロタルサイト粒子の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができ、天然物であっても人工物であってもよい。

20

【0021】

トナーには、上記球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子以外に、一般的に外添剤として広く知られている有機又は無機の微粒子を添加してもよい。この場合、トナー粒子100質量部に対して、ハイドロタルサイト粒子を含む無機粒子及び有機の粒子が、総量で0.5質量部以上5.0質量部以下含有されていること好ましい。微粒子の総量が0.5質量部以上であればトナーの流動性が良く、また微粒子の総量が5.0質量部以下であればトナーや外添剤による部材汚染が抑えられる。

【0022】

30

トナー粒子に外添する無機微粒子としては、球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子以外に例えば、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機粒子又はその複合酸化物などが使用できる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミナ複合酸化物、シリカチタニア複合酸化物やチタン酸ストロンチウム粒子等が挙げられる。

これらの外添剤は、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。疎水化処理の方法としては、有機ケイ素化合物、シリコーンオイル、長鎖脂肪酸等で処理する方法が挙げられる。

【0023】

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、トリメチルエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルククロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、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等が挙げられる。これらは一種又は二種以上の混合物で用いられる。

40

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、γ-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等が挙げられる。

【0024】

さらに、トナーには、さらに他の添加剤、例えばテフロン(登録商標)粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末のような滑剤粉末、酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末などの研磨剤、ケーキング防止剤、有機微粒子を用いる事もできる。これらの添加

50

剤は表面を疎水化処理して用いることも可能である。

該有機微粒子としては、例えば乳化重合法やスプレードライ法による、スチレン、アクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートのようなトナー用結着樹脂に用いられるモノマー成分の単独重合体又は共重合体を用いることができる。

【0025】

トナー粒子の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を採用しうる。例えば、乳化凝集法・溶解懸濁法・懸濁重合法のような、親水性媒体中で直接トナーを製造する方法が挙げられる。また、粉碎法を用いてもよく、粉碎法により得られたトナーを熱球形化してもよい。

10

その中でも、乳化凝集法で製造されたトナーが本発明の効果を得やすい。すなわち、トナー粒子が乳化凝集トナー粒子であることが好ましい。その理由は、製造工程で利用する凝集剤が多価金属イオンを有しているためである。この多価金属イオンが結着樹脂中に存在することで、発生した電荷をトナー内部で分散し、トナーの帯電性をより安定化させることができる。多価金属イオンは、アルミニウムイオン、鉄イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンからなる群から選択される少なくとも一であることが好ましい。

【0026】

以下、乳化凝集法によるトナー粒子の製造方法を例示して詳細に説明する。

(分散液調製工程)

結着樹脂粒子分散液は、例えば、以下のようにして調製される。結着樹脂が、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等を行うことにより、ビニル系樹脂の粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。

20

結着樹脂が、ポリエステル樹脂などのビニル系樹脂以外の樹脂の場合には、イオン性界面活性剤や高分子電解質を溶解した水系媒体に該樹脂を混合する。

その後、この溶液を樹脂の融点又は軟化点以上に加熱して溶解させ、ホモジナイザー等の剪断力の強力な分散機を用い、結着樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液が調製される。

分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

30

【0027】

また、分散液を調製する方法として転相乳化法を用いてもよい。転相乳化法は、結着樹脂を有機溶媒に溶解し、必要に応じて中和剤や分散安定剤を添加して、攪拌下にて、水系溶媒を滴下して、乳化粒子を得た後、樹脂分散液中の有機溶媒を除去して、乳化液を得る方法である。このとき、中和剤や分散安定剤の投入順は変更してもよい。

結着樹脂粒子の個数平均粒径としては、通常 $1\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.01\mu\text{m} \sim 1.00\mu\text{m}$ であることが好ましい。個数平均粒径が $1.00\mu\text{m}$ 以下であると、最終的に得られるトナーの粒径分布が好適であり、遊離粒子の発生が抑制できる。また、個数平均粒径が前記範囲内にあると、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる。

40

【0028】

乳化凝集法では、必要に応じて、着色剤粒子分散液を用いることができる。着色剤粒子分散液は、少なくとも着色剤粒子を分散剤中に分散させてなるものである。着色剤粒子の個数平均粒径としては、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記個数平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、可視光の乱反射を防ぐことができ、凝集工程において結着樹脂粒子と着色剤粒子とを凝集させやすい。個数平均粒径が前記範囲内にあると、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる。

【0029】

50

乳化凝集法では、必要に応じて、ワックス粒子分散液を用いることができる。ワックス粒子分散液は、少なくともワックス粒子を分散剤中に分散させてなるものである。ワックス粒子の個数平均粒径としては、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。個数平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、トナー粒子間でワックスの含有量にかたよりが少なく、長期にわたった画像の安定性が良好になる。個数平均粒径が前記範囲内にあると、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる。

着色剤粒子、結着樹脂粒子及びワックス粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

【0030】

上記分散液のほか、分散剤中に適宜選択した粒子を分散させてなるその他の粒子分散液をさらに混合してもよい。

該その他の粒子分散液に含まれる粒子としては、特に制限はなく目的に応じ適宜選択することができる。例えば、内添剤粒子、荷電制御剤粒子、無機粒子、研磨材粒子などが挙げられる。なお、これらの粒子は、結着樹脂粒子分散液中や着色剤粒子分散液中に分散させてもよい。

結着樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、ワックス微分散液、その他の粒子分散液等に含まれる分散剤としては、例えば、極性界面活性剤を含有する水系媒体などが挙げられる。水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。極性界面活性剤の含有量としては、一概に規定することはできず、目的に応じて適宜選択することができる。

【0031】

極性界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤などが挙げられる。

アニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどが挙げられる。

カチオン界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの極性界面活性剤と、非極性界面活性剤とを併用することもできる。非極性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0032】

着色剤粒子の含有量は、凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中の結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部～30質量部であることが好ましい。

ワックス粒子の含有量は、凝集粒子が形成された際の凝集粒子分散液中の結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部～25質量部が好ましく、5質量部～20質量部がより好ましい。

さらに、得られるトナーの帯電性をより詳細に制御するために、帯電制御粒子及び結着樹脂粒子を凝集粒子が形成された後に添加してもよい。

なお、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子などの粒子の粒径測定は堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いて行う。

【0033】

(凝集工程)

凝集粒子を形成する凝集工程は、結着樹脂粒子、並びに必要なに応じて着色剤粒子、及びワックス粒子等を含む水系媒体中で、結着樹脂粒子、並びに必要なに応じて添加される着色

10

20

30

40

50

剤粒子及びワックス粒子等を含む凝集粒子を形成する工程である。

凝集粒子は、例えば pH 調整剤、凝集剤、安定剤を水系媒体中に添加し混合し、温度、機械的動力等を適宜加えることにより該水系媒体中に形成することができる。

pH 調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ、硝酸、クエン酸等の酸があげられる。凝集剤としては、ナトリウム、カリウム等の 1 価の金属塩；カルシウム、マグネシウム等の 2 価の金属塩；鉄、アルミニウム等の 3 価の金属塩等；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類があげられる。

【 0 0 3 4 】

安定剤としては、主に極性界面活性剤そのもの又はそれを含有する水系媒体などが挙げられる。例えば、各粒子分散液に含まれる極性界面活性剤がアニオン性の場合には、安定剤としてカチオン性のものを選択することができる。

10

凝集剤等の添加・混合は、水系媒体中に含まれる樹脂のガラス転移温度以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で混合を行うと、凝集が安定した状態で進行する。混合は、例えばそれ自体公知の混合装置、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて行うことができる。

【 0 0 3 5 】

また、凝集工程において、凝集粒子の表面に、第 2 の結着樹脂粒子を含む結着樹脂粒子分散液を用いて、第 2 の結着樹脂粒子を付着させ、被覆層（シェル層）を形成することによりコア粒子表面にシェル層が形成されたコア/シェル構造を持つトナー粒子を得ることも可能である。

20

なお、この際用いる第 2 の結着樹脂粒子は、コア粒子を構成する結着樹脂粒子と同じであってもよく、異なったものであってもよい。なお、凝集工程は、段階的に複数回に分けて繰り返し実施してもよい。

【 0 0 3 6 】

（融合工程）

融合工程は、得られた凝集粒子を加熱して融着する工程である。融合工程に入る前に、トナー粒子間の融着を防ぐため、pH 調整剤、極性界面活性剤、非極性界面活性剤等を適宜投入することができる。

加熱の温度としては、凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度（樹脂の種類が 2 種類以上の場合には最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度）～樹脂の分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度は、前記結着樹脂粒子の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的には凝集粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度以上 140 以下である。なお、加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。

30

融着の時間としては、加熱の温度が高ければ短い時間で足り、加熱の温度が低ければ長い時間が必要である。即ち、融合の時間は、加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には 30 分以上 10 時間以下である。

上記の各工程を経ることにより得られたトナー粒子は、公知の方法に従って固液分離し、トナー粒子を回収し、次いで、適宜の条件で洗浄、乾燥等することができる。

【 0 0 3 7 】

（外添工程）

得られたトナー粒子に対し、球状シリカ粒子とハイドロタルサイト粒子を添加することによってトナーを得ることができる。

【 0 0 3 8 】

〔結着樹脂〕

結着樹脂としては、非晶性ポリエステルを含む下記の重合体又は樹脂を用いることが可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ - p - クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン - p - クロルスチレン共重合体、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 - アクリル酸エス

50

テル共重合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、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 - アクリロニトリル - インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロン - インデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【 0 0 3 9 】

非晶性ポリエステルは、「ポリエステル構造」を結着樹脂鎖中に有している樹脂であり、該ポリエステル構造を構成する成分としては、具体的には、2価以上のアルコールモノマー成分と、2価以上のカルボン酸、2価以上のカルボン酸無水物及び2価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分とが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

例えば、該2価以上のアルコールモノマー成分として、ポリオキシプロピレン(2.2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0) - ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビット、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、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 - トリヒドロキシメチルベンゼン、イソソルビド等が挙げられる。

これらの中で好ましく用いられるアルコールモノマー成分としては、芳香族ジオールであり、ポリエステル樹脂を構成するアルコールモノマー成分において、芳香族ジオールは、80モル%以上の割合で含有することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

一方、2価以上のカルボン酸、2価以上のカルボン酸無水物及び2価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸のようなアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸のような不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

これらの中で好ましく用いられる酸モノマー成分としては、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸である。

【 0 0 4 2 】

また、ポリエステル樹脂の酸価は、1mg KOH / g 以上50mg KOH / g 以下であることが摩擦帯電量の安定性の観点で好ましい。

なお、酸価は、樹脂に用いるモノマーの種類や配合量を調整することにより、上記範囲とすることができる。具体的には、樹脂製造時のアルコールモノマー成分比 / 酸モノマー成分比、分子量を調整することにより制御できる。また、エステル縮重合後、末端アルコールを多価酸モノマー（例えば、トリメリット酸）で反応させることにより制御できる。

また、結着樹脂として、結晶性ポリエステルを用いることもできる。

【 0 0 4 3 】

[着色剤]

着色剤としては、以下のものが挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【 0 0 4 4 】

マゼンタ着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C．I．ピグメントバイオレット 19；C．I．バットレッド 1、2、10、13、15、23、29、35。

10

マゼンタ着色染料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ソルベントレッド 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C．I．ディスパースレッド 9；C．I．ソルベントバイオレット 8、13、14、21、27；C．I．ディスパーバイオレット 1 のような油溶染料、C．I．ベーシックレッド 1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C．I．ベーシックバイオレット 1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28 のような塩基性染料。

20

【 0 0 4 5 】

シアン着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントブルー 2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C．I．バットブルー 6；C．I．アシッドブルー 45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料。

30

シアン着色染料としては、C．I．ソルベントブルー 70 がある。

イエロー着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C．I．バットイエロー 1、3、20。

イエロー着色染料としては、C．I．ソルベントイエロー 162 がある。

上記着色剤の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 30 質量部以下が好ましい。

【 0 0 4 6 】

40

[ワックス]

トナーにはワックスを用いてもよい。ワックスとしては、特に限定されないが、以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスのような炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような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体；カルナバワックスのような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のような脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸のような

50

飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸のような不飽和脂肪酸類；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のような飽和アルコール類；ソルビトールのような多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸のような脂肪酸類と、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のようなアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド類；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のような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のような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のような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のような脂肪族金属塩（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のような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のような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。

【0047】

これらのワックスの中でも、低温定着性、耐定着巻きつき性を向上させるという観点で、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックスのような炭化水素系ワックスが好ましい。

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上25質量部以下が好ましい。

また、トナーの保存性と耐高温オフセット性の両立の観点から、示差走査熱量分析装置（DSC）で測定される昇温時の吸熱曲線において、温度30以上200以下の範囲に存在する最大吸熱ピークのピーク温度が50以上110以下であることが好ましい。

【0048】

[荷電制御剤]

トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させることもできる。トナーに含有される荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩又はスルホン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩又はカルボン酸エステル化物を側鎖に持つ高分子型化合物、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が挙げられる。

荷電制御剤はトナー粒子に対して内添してもよいし外添してもよい。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して、0.2質量部以上10質量部以下が好ましい。

【0049】

トナーは、長期にわたり安定した画像が得られるという点で、磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として用いてもよい

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）等、一般に公知のものを使用できる。

【0050】

以下に、本発明に係る各物性値の測定方法について記載する。

<球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径（D_a、D_b）の測定方法>

球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の個数平均粒子径 (D_a 、 D_b) は、下記の通り測定する。

F E - S E M S - 4 8 0 0 (日立製作所製) により、10万倍の倍率で、トナー粒子表面の写真を撮影する。その拡大写真を用いて100個以上の球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の粒径を測定し、算術平均から球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径 (D_a 、 D_b) を求める。

なお、粒径は、形状が球状の場合はその絶対最大長を、長径と短径を有する場合は長径を、粒径としてカウントする。また、シリカ粒子が球形か否かは、後述の真円度の測定に準じた測定により判断できる。

また、トナー粒子表面においてハイドロタルサイト粒子は、以下の方法により区別することができる。

10

(ハイドロタルサイト粒子の同定方法)

ハイドロタルサイト粒子の同定は、走査型電子顕微鏡 (S E M) による形状観察、及びエネルギー分散型 X 線分析 (E D S) による元素分析を組み合わせることで行うことができる。

S - 4 8 0 0 を用いて、トナー粒子表面にピントを合わせて、判別対象の外添剤を観察する。判別対象の外添剤の E D S 分析を行い、元素ピークの有無からハイドロタルサイト粒子の同定を行うことができる。

元素ピークとして、ハイドロタルサイト粒子を構成する金属である M g、Z n、C a、B a、N i、S r、C u、F e からなる群より選ばれる少なくとも一の金属の元素ピーク、及び、A l、B、G a、F e、C o、I n からなる群より選ばれる少なくとも一の金属の元素ピークが観察された場合に、該2種の金属を含むハイドロタルサイト粒子の存在を類推することができる。

20

E D S 分析により類推されたハイドロタルサイト粒子の標品を別途準備して、S E M による形状観察及び E D S 分析を行う。標品の分析結果が、判別対象の粒子の分析結果と一致するか否かを比較し、ハイドロタルサイト粒子であるか否かを判断する。

なお、外添前の球状シリカ粒子又はハイドロタルサイト粒子を入手可能な場合は、それを用いて上記方法により個数平均粒径を算出することもできる。

【 0 0 5 1 】

< 球状シリカ粒子の真円度の測定方法 >

30

球状粒子の真円度の測定は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4 8 0 0 ((株) 日立ハイテクノロジー) にて撮影したトナー表面観察画像を、画像解析ソフト I m a g e J (開発元 W a y n e R a s h a n d) を用いて解析することで算出する。測定手順を以下に示す。

(1) 試料作製

試料台 (アルミニウム試料台 1 5 m m × 6 m m) に導電性ペーストを薄く塗り、その上にトナーを付着させる。ブローアを用いて、余剰のトナーをエアブローした後、十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットする。

(2) S - 4 8 0 0 観察条件

観察条件を以下に示す。

40

加速電圧 : 0 . 8 k V

エミッション電流 : 2 0 μ A

検出器 : [S E 上 (U)]、[+ B S E (L . A . 1 0 0)]

プローブ電流 : [N o r m a l]

焦点モード : [U H R]

W D : [3 . 0 m m]

(3) 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 × 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。このときトナー表面の比較的平らな部分 (観察面全体にピントが合う視野) を選び、画像を得る。観察倍率は、観察対象の

50

微粒子の大きさによって適宜調整する。

(4) 画像解析

得られたSEM観察像から、画像処理ソフトImageJ(開発元 Wayne Rasband)を用いて、真円度を算出する。算出の手順を以下に示す。

[1][Analyze]-[Set Scale]にて、スケールの設定を行う。

[2][Image]-[Adjust]-[Threshold]で閾値を設定する。

(ノイズが残らず、測定対象である無機微粒子が残る値に設定)

[3][Image]-[Crop]で、測定した無機微粒子の画像部分を選択する。

[4]粒子が重なっているものは画像編集により消去する。

[5][Edit]-[Invert]で白黒の画像を反転させる。

10

[6][Analyze]-[Set Measurements]で[Area]、[Shape Descriptors]をチェックする。また、

[Redirect to]を[None]、

[Decimal Place(0-9)]を3に設定する。

[7][Analyze]-[Analyze Particle]で、粒子の面積を $0.0003\mu\text{m}^2$ 以上に指定し、実行する。

[8]各粒子の真円度(circularity)の値を得る。

[9]観察した粒子100個以上について測定を行い、得られた真円度の相加平均値を算出し、真円度とする。

なお、この測定はトナー粒子表面に複数種の微粒子が含まれているトナーに対しても同様に行える。S 4800で反射電子像の観察を行った際に、EDAXなど元素分析を用いて、各微粒子の元素を特定することが可能である。また、形状の特徴等から同一種の微粒子を選び出すことが可能である。同一種の微粒子に対して上記測定を行うことで、微粒子の種類毎の真円度を算出することができる。上述の個数平均粒径(Da、Db)の測定についても同様に、微粒子の種類毎に算出することができる。

20

なお、外添前の球状シリカ粒子を入手可能な場合は、それを用いて上記方法により真円度を算出することもできる。

【0052】

<トナーの重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、 $100\mu\text{m}$ 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・コールター社製)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・コールター社製)を用いる。

30

なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。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。

【0053】

<球状シリカ粒子の固着率の測定>

40

(水洗工程)

50mL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pH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の30質量%水溶液20gを秤量し、トナー1gと混合する。

いわき産業(株)製「KM Shaker」(model: V.SX)にセットし、speedを50に設定して120秒間振とうする。これにより、球状シリカ粒子の固着状態に依っては、球状シリカ粒子がトナー粒子表面から、分散液側へ移行する。

その後、遠心分離機(H-9R;株式会社コクサン社製)(16.67S^{-1} にて5分間)にて、トナーと上澄み液に移行した球状シリカ粒子を分離する。

沈殿しているトナーは、真空乾燥(40 / 24時間)することで乾固させて、水洗後

50

トナーとする。

次に、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4 8 0 0 ((株)日立ハイテクノロジー)を用いて、上記水洗工程を経て得られたトナー(水洗後トナー)を撮影する。

そして、撮影されたトナー表面画像を、画像解析ソフト Image - Pro Plus ver. 5.0 ((株)日本ローパー)を用いて解析し、固着率を算出する。

S - 4 8 0 0 の画像撮影条件は以下のとおりである。

(1) 試料作製

試料台(アルミニウム試料台 15 mm x 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。

10

(2) S - 4 8 0 0 観察条件設定

固着率の測定に際して、予め、上述したエネルギー分散型 X 線分析(EDS)による元素分析を行い、トナー粒子表面の球状シリカ粒子を区別した上で測定を行う。

S - 4 8 0 0 の筐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 - 4 8 0 0 の「PC - SEM」を起動し、フラッシング(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 20 ~ 40 μ A であることを確認する。試料ホルダを S - 4 8 0 0 筐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。

20

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 [1.1 kV]、エミッション電流を [20 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 [SE] に設置し、SE 検出器を [上(U)] 及び [+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、電子光学系条件ブロックのプロープ電流を [Normal] に、焦点モードを [UHR] に、WD を [4.5 mm] に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の [ON] ボタンを押し、加速電圧を印加する。

30

(3) トナーの個数平均粒径(D1)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 5000 (5k) 倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ [COARSE] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの [Align] 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 STIGMA / ALIGNMENT 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、STIGMA / ALIGNMENT 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。

40

その後、トナー 300 個について粒径を測定して個数平均粒径(D1)を求める。なお、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。

(4) 焦点調整

(3) で得た、個数平均粒径(D1)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 10000 (10k) 倍に設定する。

操作パネルのフォーカスつまみ [COARSE] を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの [Align] 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 STIGMA / ALIGNMENT つまみ (X, Y) を回転し、表示されるビームを同心円の

50

中心に移動させる。

次に[アパーチャ]を選択し、STIGMA/ALIGNMENT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50,000(50k)倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、STIGMA/ALIGNMENT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被覆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。

10

(5) 画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640×480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。トナー一つに対して写真を1枚撮影し、トナー25粒子について画像を得る。

(6) 画像解析

下記解析ソフトを用いて、上述した手法で得た画像を2値化処理することで固着率を算出する。このとき、上記一画面を正方形で12分割してそれぞれ解析する。

画像解析ソフトImage-Pro Plus ver. 5.0の解析条件は以下のとおりである。ただし、添加されている外添剤の個数平均粒径が不明なときは、下記のように粒径により測定対象を除外する。分割区画内に、粒径が10nm未満のシリカ粒子及び40nmを超える球状シリカ粒子が入る場合はその区画では固着率の算出を行わない。

20

ツールバーの「測定」から「カウント/サイズ」、「オプション」の順に選択し、二値化条件を設定する。オブジェクト抽出オプションの中で8連結を選択し、平滑化を0とする。その他、予め選別、穴を埋める、包括線は選択せず、「境界線を除外」は「なし」とする。ツールバーの「測定」から「測定項目」を選択し、面積の選別レンジに2~10⁷と入力する。

固着率の計算は、正方形の領域を囲って行う。このとき、領域の面積(C)は24,000~26,000ピクセルになるようにする。「処理」-2値化で自動2値化し、球状シリカ粒子の無い領域の面積の総和(D)を算出する。

正方形の領域の面積C、球状シリカ粒子の無い領域の面積の総和Dから下記式で固着率が求められる。

30

$$\text{球状シリカ粒子が存在する領域(\%)} = 100 - (D / C \times 100)$$

上記の解析を水洗前、及び水洗後のトナーで行うことにより、球状シリカ粒子の固着率を下記式から求めることができる。

$$\text{固着率(\%)} = \text{水洗後のトナーにおける球状シリカ粒子が存在する領域} / \text{水洗前のトナーにおける球状シリカ粒子が存在する領域} \times 100$$

得られた全データの算術平均値を固着率とする。

【0054】

<ハイドロタルサイト粒子の固着率の測定>

ハイドロタルサイト粒子の固着率の測定は、<球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の個数平均粒径(Da、Db)の測定方法>に記載のようにハイドロタルサイト粒子の同定を行ったうえで測定する。

40

まず、サンプルの準備は以下の通りである。

水洗前トナー：測定対象のトナーをそのまま用いる。

水洗後トナー：イオン交換水100mLにスクロース(キシダ化学製)160gを加え、湯せんをしながら溶解させ、ショ糖濃厚液を調製する。遠心分離用チューブに上記ショ糖濃厚液を31gと、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6mL入れ分散液を作製する。この分散液にトナー1gを添加し、スパチュラなどでトナーのかたまりをほぐす。

50

遠心分離用チューブをいわき産業（株）製「KM Shaker」（model: V. SX）にセットし、speedを50に設定して120秒間振とうする。振とう後、溶液をスイングローター用ガラスチューブ（50mL）に入れ替えて、遠心分離機（H-9R；株式会社コクサン社製）（ 16.67 S^{-1} にて5分間）トナーと上澄み液に移行した外添剤を分離する。

トナーと水溶液が十分に分離されていることを目視で確認し、最上層に分離したトナーをスパチュラ等で採取する。採取したトナーを含む水溶液を減圧濾過器で濾過した後、乾燥機で1時間以上乾燥し、サンプルとする。

これらの水洗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、ターゲット元素の強度を使用することにより固着量を求める。

なお、測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中に水洗後のトナーと水洗前のトナーを約1g入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」（前川試験機製作所社製）を用いて、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ約2mmに成型したペレットを用いる。

測定装置としては、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」（PANalytical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「SuperQ ver. 4.0F」（PANalytical社製）を用いる。なお、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（コリメーターマスク径）は10mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーションナルカウンタ（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。上記条件で測定を行い、得られたX線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりのX線光子の数である計数率（単位：cps）からその濃度を算出する。

トナーからの固着率は、まず上記方法にて水洗前トナー、水洗後トナーの元素の強度を求める。その後、下記式に基づき固着率を算出する。

例として、ハイドロタルサイト粒子において、ターゲット元素として、Mgを用いた場合の式を示す。

〔式〕ハイドロタルサイト粒子の固着率（Kb）＝（水洗後トナーのMg元素の強度）／（水洗前トナーのMg元素の強度）×100

【0055】

<球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の含有量の測定>

球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子の含有量は、蛍光X線分析装置（XRF）で測定されるトナー中の球状シリカ粒子及びハイドロタルサイト粒子由来の金属元素の強度から計算で求める。

例えば、下記実施例では、検量線法を用いて球状シリカ粒子の含有量はSi元素強度、ハイドロタルサイト粒子の含有量はMg元素強度から解析し、算出することができる。

【実施例】

【0056】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例などに制限されるものではない。なお、実施例中及び比較例中で記載されている「部」は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0057】

<球状シリカ粒子1の製造例>

攪拌機、滴下ノズル、温度計を具備した1.5Lのガラス製反応容器にメタノール50部、10質量％塩酸で用いてpHを5.4に調整した水70部を添加して混合し、触媒溶液を得た。この触媒溶液を30に調整した後、攪拌しながら、テトラメトキシシラン（TMOS）100部と8.0質量％アンモニア水20部とを同時に60分かけ滴下して、親水性のシリカ微粒子分散液を得た。

その後、得られたシリカ粒子分散液をロータリーフィルターR-ファイン（寿工業社製）で固形分濃度40質量％まで濃縮してシリカ粒子分散液を得た。

シリカ粒子分散液250部に、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザン（HMDS

10

20

30

40

50

）５０部を添加し、１３０ で２時間反応させ、冷却した後、噴霧乾燥により乾燥し、球状シリカ粒子１を得た。得られた球状シリカ粒子１の物性を表１に示す。

【００５８】

< 球状シリカ粒子２～４及び比較粒子１～２の製造 >

球状シリカ微粒子１の製造条件の一部を表１に示す反応条件に変更した以外は球状シリカ微粒子１と同様にして球状シリカ微粒子２～４及び比較粒子１～２を作製した。物性を表１に示す。

【００５９】

< 比較粒子３ >

比較粒子３として日本アエロジル社製の「NX-90G」を用いた。物性を表１に示す。

【００６０】

【表１】

表 1

粒子	種類	反応条件		物性	
		温度	滴下時間	個数平均粒子径(Da) (nm)	真円度
球状シリカ粒子１	ゾルゲルシリカ	30℃	60分	30	0.90
球状シリカ粒子２	ゾルゲルシリカ	30℃	30分	12	0.88
球状シリカ粒子３	ゾルゲルシリカ	40℃	50分	38	0.93
球状シリカ粒子４	ゾルゲルシリカ	30℃	50分	28	0.82
球状シリカ粒子５	ゾルゲルシリカ	30℃	80分	33	0.95
比較粒子１	ゾルゲルシリカ	25℃	25分	8	0.85
比較粒子２	ゾルゲルシリカ	45℃	80分	45	0.92
比較粒子３	ヒュームドシリカ	-	-	20	0.75

【００６１】

< ハイドロタルサイト粒子１の製造例 >

２０３．３ｇの塩化マグネシウム６水和物と、９６．６ｇの塩化アルミニウム６水和物とを１Ｌの脱イオン水に溶解し、この溶液を２５ に保ちながら水酸化ナトリウム６０ｇを１Ｌの脱イオン水に溶解した液でｐＨ１０．５に調整した。そして、９８ で２４時間熟成した。

冷却後沈殿物を脱イオン水でろ液の電導度が１００μS/cm以下になるまで洗浄し、５質量％の濃度のスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら、スプレードライヤー（DL-41、ヤマト科学（株）製）にて乾燥温度１８０ 、噴霧圧０．１６MPa、噴霧速度約１５０mL/minで噴霧乾燥しハイドロタルサイト粒子１を得た。得られたハイドロタルサイト粒子１の物性を表２に示す。

【００６２】

< ハイドロタルサイト粒子２～５の製造例 >

ハイドロタルサイト粒子１と同様の方法で原材料量、反応条件を適宜調整することでハイドロタルサイト粒子２～５を作製した。物性を表２に示す。

【００６３】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

粒子	種類	個数平均粒子径(Db) (nm)
ハイドロタルサイト粒子1	ハイドロタルサイト	280
ハイドロタルサイト粒子2	ハイドロタルサイト	320
ハイドロタルサイト粒子3	ハイドロタルサイト	225
ハイドロタルサイト粒子4	ハイドロタルサイト	200
ハイドロタルサイト粒子5	ハイドロタルサイト	400

10

【0064】

< ポリエステル樹脂 1 の製造例 >

攪拌器、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にプロピレンオキシド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) 20 部、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A (3 モル付加物) 80 部、テレフタル酸 20 部、イソフタル酸 20 部及びテトラブトキシチタン 0.50 部を入れ、190 でエステル化反応を行った。

その後、無水トリメリット酸 (TMA) 1 部を加え、220 に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、150 Pa で重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂 1 を得た。ポリエステル樹脂 1 の酸価は 12 mg / KOH、軟化点は 110 であった。

20

【0065】

(ポリエステル樹脂粒子分散液の調製)

- ・ ポリエステル樹脂 1 200 部
- ・ イオン交換水 500 部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下 95 まで加熱溶解し、ホモジナイザー (IKA 社製：ウルトラタラックス T50) を用いて 7800 rpm で十分攪拌しながら、0.1 mol / L 炭酸水素ナトリウムを加え pH を 7.0 よりも大きくする。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 部とイオン交換水 297 部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散することでポリエステル樹脂粒子分散液 1 を得た。

このポリエステル樹脂粒子分散液 1 の粒度分布を、粒度測定装置 (堀場製作所製、LA-920) を用いて測定したところ、含まれるポリエステル樹脂粒子分散液の個数平均粒径は、0.25 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。

30

【0066】

(ワックス粒子分散液の調製)

- ・ イオン交換水 500 部
- ・ ワックス (炭化水素ワックス；吸熱ピークが最大となる温度 77) 250 部

上記材料をステンレス製の容器に入れ、温浴下 95 まで加熱溶解し、ホモジナイザー (IKA 社製：ウルトラタラックス T50) を用いて 7800 rpm で十分攪拌しながら、0.1 mol / L 炭酸水素ナトリウムを加え pH を 7.0 よりも大きくした。

その後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部とイオン交換水 245 部の混合溶液を徐々に滴下し乳化分散を行った。このワックス粒子分散液に含まれるワックス粒子の粒度分布を、粒度測定装置 (堀場製作所製、LA-920) を用いて測定したところ、含まれるワックス粒子の個数平均粒径は、0.35 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。

40

【0067】

(着色剤粒子分散液 1 の調製)

- ・ C.I. ピグメントブルー 15 : 3 100 部
- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部
- ・ イオン交換水 400 部

以上を混合し、サンドグライNDERミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液に含

50

まれる着色剤粒子の粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の個数平均粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、また $1\ \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は観察されなかった。

【0068】

<トナー粒子1の製造例>

- ・ポリエステル樹脂粒子分散液 1 500部
- ・着色剤粒子分散液 1 50部
- ・ワックス粒子分散液 50部
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5部

反応器（容積1リットルフラスコ、バッフル付きアンカー翼）にポリエステル樹脂粒子分散液1、ワックス粒子分散液及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを仕込み、均一に混合する。一方、500mLビーカーに着色剤粒子分散液1を均一に混合しておき、これを攪拌しながら反応器に徐々に添加し混合分散液を得た。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を固形分として0.5部、滴下し凝集粒子を形成させた。滴下終了後、窒素を用いて系内を置換し、50にて1時間、さらに55にて1時間保持した。

その後昇温して90にて30分保持した。その後、63まで降温したのち3時間保持させ、融合粒子を形成させた。このときの反応は窒素雰囲気下で行った。所定時間終了後、毎分0.5の降温速度にて室温になるまで冷却を行った。

冷却後、反応生成物を10L容量の加圧濾過器にて、0.4MPaの圧力で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4MPaの圧力で洗浄した。さらに同様に洗浄して、計3回洗浄した。その後0.4MPaの圧力で固液分離をしたのち、45で流動層乾燥を行い、トナー粒子1を得た。得られたトナー粒子1の物性を表3に示す。

【0069】

<トナー粒子2の製造例>

- ・ポリエステル樹脂A（テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキシド変性ビスフェノールA（2モル付加物）：エチレンオキシド変性ビスフェノールA（2モル付加物）=20：20：44：50（質量比）の重縮合物、 $M_w = 7,000$ 、 $M_n = 3,200$ 、 $T_g = 57$ ） 45.0部
- ・ポリエステル樹脂B（テレフタル酸：トリメリット酸：プロピレンオキシド変性ビスフェノールA（2モル付加物）：エチレンオキシド変性ビスフェノールA（2モル付加物）=24：3：70：2（質量比）の重縮合物、 $M_w = 11,000$ 、 $M_n = 4,200$ 、 $T_g = 52$ ） 40.0部
- ・メチルエチルケトン 80.0部
- ・酢酸エチル 80.0部
- ・炭化水素系ワックス（フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク=78、 $M_w = 750$ ） 7.0部
- ・C.I.ピグメントブルー15：3 6.0部
- ・荷電制御樹脂（ポリ2,4-ジヒドロキシ安息香酸） 1.9部
- ・界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル） 0.085部
（ポリエステル樹脂A及びBの合計100部当たり0.10部）

上記材料を、アトライター（三井金属社製）を用いて3時間分散し72時間静置して混合着色剤分散液を得た。

一方、イオン交換水220部にリン酸ナトリウム17部を投入し60に加温した後、1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液20部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

上記水系媒体へ前記着色剤分散液を投入し、温度65、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12000rpmで15分間攪拌し着色剤分散液を造粒した。その後、TK式ホモミキサーから通常のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の回転数を150

r p mに維持し、内温を95 に昇温して3時間保持して溶剤を除去し、樹脂粒子が分散している水系媒体を得た。

樹脂粒子が分散されている水系媒体に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加圧ろ過器にてろ過し、得られた湿潤トナー粒子を洗浄してトナーケーキを得た。その後、トナーケーキを破碎、乾燥してトナー粒子2を得た。得られたトナー粒子2の物性を表3に示す。

【0070】

【表3】

表3

粒子	重量平均粒子径(D4) (μm)	製造法
トナー粒子1	6.0	乳化凝集
トナー粒子2	6.0	溶解懸濁

10

【0071】

<トナー1の製造例>

得られたトナー粒子1(100部)に対して、球状シリカ粒子1(1.0部)、ハイドロタルサイト粒子1(0.5部)をFM10C(日本コークス工業株式会社製)によって外添混合した。外添条件は、トナー粒子の仕込み量:2.0kg、回転数:66.6 s^{-1} 、外添時間:10分、冷却水を温度22・流量11L/minで行った。

20

その後、目開き200 μm のメッシュで篩い、トナー1を得た。得られたトナー1の物性を表4に示す。

【0072】

<トナー2～26の製造例>

トナー1の製造例において、使用するシリカ粒子と、ハイドロタルサイト粒子の種類及び添加量を表4の記載に変更した以外は、同様にしてトナー2～26を得た。得られたトナー2～26の物性を表4に示す。なお、トナー18及び19に関しては、外添条件の回転数:66.6 s^{-1} 、外添時間:10分を回転数:60 s^{-1} 、外添時間:8分に変更した。物性を表4に示す。

30

【0073】

40

50

【表 4】

表 4

	トナー 粒子 No.	シリカ粒子		ハイドロタルサイト粒子		固着率 Ka (%)	固着率 Kb (%)	比 Db/Da	式(1)の値
		種類	添加量 (部)	No.	添加量 (部)				
トナー1	1	球状シリカ粒子1	1.00	1	0.50	80	60	9.3	1.000
トナー2	1	球状シリカ粒子2	1.00	1	0.50	90	58	23.3	0.476
トナー3	1	球状シリカ粒子3	1.00	2	0.50	70	61	8.4	1.538
トナー4	1	球状シリカ粒子4	1.00	1	0.50	82	59	10.0	0.878
トナー5	1	球状シリカ粒子5	1.00	1	0.50	78	61	8.5	1.128
トナー6	1	球状シリカ粒子1	0.10	1	1.00	72	45	9.3	0.051
トナー7	2	球状シリカ粒子1	1.00	1	0.50	80	60	9.3	1.000
トナー8	1	球状シリカ粒子1	1.00	3	0.50	78	62	7.5	1.158
トナー9	1	球状シリカ粒子1	1.00	4	0.50	77	63	6.7	1.243
トナー10	1	球状シリカ粒子1	0.20	1	0.06	93	68	9.3	0.729
トナー11	1	球状シリカ粒子1	0.20	1	0.04	91	71	9.3	1.552
トナー12	1	球状シリカ粒子1	1.00	1	1.50	81	30	9.3	0.181
トナー13	1	球状シリカ粒子1	1.50	1	0.50	70	53	9.3	1.915
トナー14	1	球状シリカ粒子1	0.08	1	0.22	94	62	9.3	0.057
トナー15	1	球状シリカ粒子1	5.50	1	0.50	72	45	9.3	5.600
トナー16	1	球状シリカ粒子1	1.00	1	1.00	84	15	9.3	0.188
トナー17	1	球状シリカ粒子1	1.00	5	1.00	86	11	13.3	0.157
トナー18	1	球状シリカ粒子1	1.00	1	0.50	60	55	9.3	1.778
トナー19	1	球状シリカ粒子1	3.00	1	0.50	50	60	9.3	7.500
トナー20	1	球状シリカ粒子2	0.50	1	0.10	98	58	23.3	0.238
トナー21	1	球状シリカ粒子1	3.00	1	0.35	77	67	9.3	5.974
トナー22	1	球状シリカ粒子1	3.20	1	0.35	77	66	9.3	6.185
トナー23	1	比較粒子1	1.00	1	0.50	86	60	35.0	0.700
トナー24	1	比較粒子2	1.00	1	0.50	72	60	6.2	1.400
トナー25	1	比較粒子3	1.00	1	0.50	80	60	14.0	1.000
トナー26	1	球状シリカ粒子1	0.12	1	0.22	95	40	9.3	0.045

【0074】

< 実施例 1 >

トナー 1 を下記項目について評価した。

< 評価機 >

画像形成装置として、ヒューレットパッカード製のカラーレーザービームプリンター（HP LaserJet Enterprise Color M652n）を用い、プロセススピードが300mm/secとなるように改造を施した。カートリッジとして、HP 656X純正LaserJetトナーカートリッジ（シアン）を用いた。カートリッジ内部から製品トナーを抜き取り、エアブローによって清掃した後、トナー 1 を300g 充填した。上記カートリッジを用い、下記の耐久試験を行うことによりトナーを評価した。

【0075】

< 現像ブレード融着 >

低温低湿環境下（15 / 10%RH）において、印字率1.0%の画像を2枚毎に2秒の間欠時間において30000枚出力する耐久試験を行った。1000枚印字毎に、評価画像として、ベタ画像およびハーフトーン画像（トナー載り量0.25mg/cm²）を1枚ずつ出力した。また、30000枚印字後、カートリッジをプリンター本体から取出し、現像ブレード上の融着物の目視及び顕微鏡観察を行った。顕微鏡は、超深度形状測定顕微鏡（キーエンス社製）を用いた。

評価画像及び目視・顕微鏡観察の結果から、以下の基準に基づき評価した。本耐久試験において、トナーから脱離したハイドロタルサイト粒子は球状シリカ粒子とともに凝集物等を形成し、耐久使用に伴って成長することで、評価結果が低下することが知られている。C以上を良好と判断した。

A：画像上問題がなく、顕微鏡観察において融着物は観察されない。

B：画像上問題がなく、顕微鏡観察において僅かな融着物が観察される。

C：ハーフトーン画像において、濃度が薄い縦スジが3本以上見られる。

D：ベタ画像において、白い縦スジが3本以上見られる

【0076】

<初期カブリ・放置カブリ>

高温高湿環境下（30 / 80 % RH）で評価を行った。まず、耐久初期に白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）により測定した出力画像の白地部分の白色度と評価紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、初期カブリを評価した。フィルターはアンバーライトフィルターを用いた。

10

その後、印字率1.0%の画像を2枚毎に2秒の間欠時間において30000枚出力する耐久試験を行った。30000枚の画像出力後、同じ環境下で72時間、マシンの電源を切り、現像器をマシンの中に放置した。放置後、再びマシンの電源を入れ、初期と同様にカブリ濃度（%）を算出し、放置カブリを評価した。フィルターはアンバーライトフィルターを用いた。評価基準は以下のように設定した。C以上を良好と判断した。

A：2.0未満

B：2.0以上3.0未満

C：3.0以上4.0未満

D：4.0以上

【0077】

20

<実施例2～22、比較例1～4>

上記評価方法にてトナー2～26を評価した。評価結果を表5に示す。

【0078】

30

40

50

【表 5】

表 5

	トナー	現像ブレード融着	初期カブリ		放置カブリ	
		ランク	ランク	カブリ濃度	ランク	カブリ濃度
実施例1	トナー1	A	A	0.3	A	1.4
実施例2	トナー2	B	A	0.5	A	1.6
実施例3	トナー3	B	A	0.4	A	1.7
実施例4	トナー4	C	A	0.6	B	2.1
実施例5	トナー5	A	A	0.3	A	1.3
実施例6	トナー6	C	A	0.2	B	2.5
実施例7	トナー7	A	A	1.1	B	2.2
実施例8	トナー8	B	A	0.8	A	1.7
実施例9	トナー9	C	A	0.9	B	2.6
実施例10	トナー10	B	A	1.8	B	2.8
実施例11	トナー11	A	A	1.9	C	3.5
実施例12	トナー12	C	A	0.3	A	1.9
実施例13	トナー13	A	A	0.6	B	2.3
実施例14	トナー14	C	A	0.9	B	2.3
実施例15	トナー15	B	A	1.1	C	3.4
実施例16	トナー16	B	A	0.5	A	1.6
実施例17	トナー17	C	A	0.4	B	2.1
実施例18	トナー18	A	A	0.7	B	2.2
実施例19	トナー19	B	A	0.8	B	2.4
実施例20	トナー20	B	A	0.6	B	2.1
実施例21	トナー21	A	A	1.3	B	2.8
実施例22	トナー22	A	A	1.5	C	3.1
比較例1	トナー23	D	A	1	B	2.8
比較例2	トナー24	D	A	1.1	C	3.5
比較例3	トナー25	D	B	2.1	D	4.5
比較例4	トナー26	D	B	2.2	D	4.3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 1 1 8 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 8 - 0 4 0 9 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 5 6 9 2 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 3 2 3 6 5 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 4 5 5 7 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7