

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4289964号
(P4289964)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

F I

G03G 9/08 374

G03G 9/08 371

請求項の数 10 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2003-339100 (P2003-339100)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成15年9月30日 (2003. 9. 30)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2005-107066 (P2005-107066A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成17年4月21日 (2005. 4. 21)	(74) 代理人	100090538
審査請求日	平成18年9月21日 (2006. 9. 21)		弁理士 西山 恵三
前置審査		(74) 代理人	100096965
			弁理士 内尾 裕一
		(72) 発明者	小松 望
			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	井田 哲也
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する着色粒子と、外添剤から成るトナーであって、前記外添剤は、

少なくとも外添剤（A）：少なくともシリコンオイル又はシリコンワニスにより表面処理された、平均一次粒径 d_a が $10 \sim 150 \text{ nm}$ である酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子と、外添剤（B）：トナー表面上長軸径 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 、短軸径 $15 \sim 200 \text{ nm}$ であり、且つ、長軸径／短軸径の比が $1.4 \sim 4.0$ である非球形状の無機微粒子と、外添剤（C）：シラン化合物で表面処理された、平均一次粒径 d_c が $5 \sim 60 \text{ nm}$ である酸化チタン微粒子との3種類を含有しており、

前記外添剤（A）、（B）及び（C）の質量比の関係が、 $A : B : C = 2 : 2 : 1 \sim 10 : 10 : 1$ であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記外添剤（A）がシラン化合物と、シリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理された酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子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】

前記外添剤（B）の平均一次粒径 d_b が $35 \sim 300 \text{ nm}$ 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。

【請求項 4】

前記外添剤（Ｂ）がシラン化合物及び／又はシリコンオイル若しくはシリコンワニスによって表面処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】

前記外添剤（Ｂ）が少なくとも含フッ素シラン化合物によって表面処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】

前記外添剤（Ｂ）がルチル型酸化チタン微粒子又は 型アルミナ微粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

10

【請求項 7】

前記外添剤の平均一次粒径の関係が $d_b > d_a$ 、且つ、 $d_b > d_c$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】

前記外添剤は表面処理剤中に含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】

前記結着樹脂がポリエステルユニットを有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】

20

前記トナーがワックスを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷、トナージェット方式等に使用されるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真、静電記録、静電印刷、トナージェット方式等に用いるトナーにおいては、トナーの帯電性安定、耐久安定性、環境安定性、更には流動性等を調整して良好な現像性、クリーニング性、転写性を得る目的で、種々の無機微粒子等を添加することが一般に知られている。又、トナーの帯電量に対する温湿度の影響があり、広範な環境下においても、安定した帯電量を示すカラートナーを開発することが急務とされている。

30

【0003】

上記のような良好な特性を得るため、流動性付与剤として一次粒径の小さい無機微粒子を用いることが有効である。

【0004】

しかし、このような無機微粒子が外添されているトナーは、例えば二成分現像剤として用いられたときのキャリアとのストレス、一成分現像剤として用いられたときの現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラからのストレス、或は、現像器内壁、攪拌羽根、トナー同士との衝突等により、長時間使用したトナーは、表面に無機微粒子が埋め込まれた状態になることが確認されている。

40

【0005】

この無機微粒子の埋没を低減させるため、大粒径無機粒子を併用する方法が有効である（例えば、特許文献 1 ～ 5 参照）。

【0006】

大粒径無機粒子の添加は所謂スペーサー効果を生み、無機微粉体が付着したトナー表面がキャリア、現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラ、現像器内壁、攪拌羽根、他のトナー等と直接接するのを防ぎ、ストレスを低減する。これにより、無機微粉体の埋没を抑え

50

、トナーの長寿命化が達成される。

【0007】

又、走行する静電画像担持体に転写ローラ等の接触型の転写手段を当接させて、この当接部を転写部位としてこれに転写材（記録媒体を含む）を供給して通過させることにより、静電画像担持体上に形成したトナー像を転写材上に重畳するとともに、転写手段にトナーとは逆極性の転写バイアスを印加して、静電画像担持体上のトナー像を転写材上に転移させて転写し、転写材上に画像を得るようにした画像形成装置が知られている。

【0008】

このような画像形成装置によれば、転写バイアス用の電源が簡素化される転写ずれが生じにくい、オゾンの発生量が少ない等の利点があるが、その反面、トナー像を転写部位で像担持体へ押し付けることが多く、トナー粒子同士の凝集及びトナーと静電画像担持体との間の吸引により、トナー像の静電画像担持体への付着力が転写電界の静電気力よりも大きい場合には、静電画像担持体から転写材へのトナー像の転写が良好に行なわれず、転写材に得られる画像に一部が欠落する所謂“中抜け現象”が現れていた。

【0009】

このため、接触型の転写手段を用いた装置では、トナー外添剤であるシリカ等の外添量を増加してトナーの離型性を高め、トナー粒子同士の凝集力やトナーと静電画像担持体間の吸引力を軽減することが行なわれている（例えば、特許文献6参照）。この場合、静電画像担持体のクリーニング負荷を増大するため、静電画像担持体へのトナー付着（所謂、フィルミング）現象を生じ、致命的な画像欠陥を生じる場合もあった。

【0010】

しかし、この方法では多量の添加剤により静電画像担持体を損傷する等の問題があるために添加量にも限度があり、又、シリカ等で十分な量を使用すると帯電性に悪影響を及ぼすという問題もある。

【0011】

多量の微粒子添加はトナー中に遊離の微粒子を存在させ、帯電の立ち上がり性、帯電分布等に大きな影響を与え、特に高温高湿環境（H/H環境）下における使用では、トナーが十分な帯電を持つことができないため、トナー飛散が起こり好ましくない。特に、親水基を有するポリエステル樹脂との組み合わせにおいてはより顕著であった。これらの問題に対し、BET比表面積及び疎水化度の異なるシリコンオイルによって処理された2種類の外添剤を添加することで解決を試みている（例えば、特許文献7参照）が、環境安定性に関して不十分である。

【0012】

更に、粒子径や疎水化度の異なる3種類の外添剤を併用している方法がある（例えば、特許文献8及び9参照）が、耐久性の点において十分とは言えない。

【0013】

【特許文献1】特開平4-204751号公報

【特許文献2】特開平5-346682号公報

【特許文献3】特開平6-313980号公報

【特許文献4】特開平6-332235号公報

【特許文献5】特開平7-92724号公報

【特許文献6】特開2000-298373号公報

【特許文献7】特開2001-356521号公報

【特許文献8】特開平11-338182号公報

【特許文献9】特開2000-321812号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、上記の如き問題点を解決したトナーを提供することにある。即ち、高品位の画像を得るために、下記目的を有する。

【 0 0 1 5 】

1. 外添剤として添加する無機微粒子のトナー中への埋め込みや、トナー表面からの遊離がなく、長期の使用においても現像性の悪化（カブリの増大）、クリーニング不良の発生、転写効率の低下、流動性の悪化が起こらないトナーを提供すること。

【 0 0 1 6 】

2. 低湿下においても、又、高湿下においても十分な現像特性が得られるトナーを提供すること。

【 0 0 1 7 】

3. 湿度の影響を受けにくく、このような環境下に長期間放置した場合にも十分な現像特性が維持されるトナーを提供すること。

【 0 0 1 8 】

4. トナーに離型性を与え、特にライン画像部においても転写中抜けを生じないトナーを提供すること。

【 0 0 1 9 】

5. 静電画像担持体へのトナー付着（フィルミング）を生じないトナーを提供すること。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する着色粒子と、外添剤から成るトナーであって、該外添剤は少なくとも、外添剤（A）：少なくともシリコンオイル又はシリコンワニスにより表面処理された酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子と、外添剤（B）：トナー表面上長軸径50～300nm、短軸径15～200nmであり、且つ、長軸径／短軸径の比が1.2～5.0である非球形状の無機微粒子、外添剤（C）：シラン化合物又はカップリング剤で表面処理された無機微粒子、の3種類を含有することを特徴とするトナーに関する。

【 0 0 2 1 】

本発明者等が鋭意検討した結果、上記特定の少なくとも3種の混合微粒子を外添剤として用いることで、外添剤のトナーからの遊離、トナー内部への埋め込みによる現像性、クリーニング性、転写性、流動性の変化がなく、又、湿度の影響を受けにくく、長期の保存においても十分な現像特性が維持され、美しいフルカラー画像を形成でき、ライン画像部における転写中抜けを生じず、静電画像担持体へのトナー付着を生じることのないトナーが得られることを知見して本発明に至った。

【 0 0 2 2 】

上記本発明において更に下記の態様を有することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

1) 外添剤（A）がシリコンオイル若しくはシリコンワニスで表面処理された酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子であるトナー。

【 0 0 2 4 】

2) 外添剤（A）がシラン化合物又はカップリング剤と、シリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理された酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子であるトナー。

【 0 0 2 5 】

3) 外添剤（A）の平均一次粒径 d_a が10～150nmであるトナー。より好ましくは、 d_a が20～100nmであるトナー。

【 0 0 2 6 】

4) 外添剤（B）の長軸径が50～300nm、短軸径が15～200nmであるトナー。より好ましくは長軸径が60～250nm、短軸径が30～150nmであるトナー。

【 0 0 2 7 】

5) 外添剤（B）の長軸径／短軸径の比が1.2～5.0の非球形状であるトナー。より好ましくは長軸径／短軸径の比が1.2～4.5の非球形状であるトナー。

10

20

30

40

50

【0028】

6) 外添剤 (B) の平均一次粒径 d_b が $35 \sim 300 \text{ nm}$ であるトナー。より好ましくは d_b が $50 \sim 200 \text{ nm}$ であるトナー。

【0029】

7) 外添剤 (B) がシラン化合物又はカップリング剤及び/又はシリコンオイル若しくはシリコンワニスによって表面処理されているトナー。

【0030】

8) 外添剤 (B) が少なくとも含フッ素シラン化合物によって表面処理されているトナー。

【0031】

9) 外添剤 (B) がルチル型酸化チタン微粒子又は 型アルミナ微粒子であるトナー。

10

【0032】

10) 外添剤 (C) がシラン化合物又はカップリング剤によって表面処理された無機微粒子であるトナー。

【0033】

11) 外添剤 (C) の平均一次粒径 d_c が $5 \sim 60 \text{ nm}$ であるトナー。より好ましくは、 d_c が $5 \sim 50 \text{ nm}$ であるトナー。

【0034】

12) 外添剤 (C) が少なくとも疎水性酸化チタン微粒子及び/又は疎水性アルミナ微粒子、及び/又は疎水性シリカ微粒子であるトナー。

20

【0035】

13) 外添剤の平均一次粒径の関係が $d_b > d_a$ 、且つ、 $d_b > d_c$ であるトナー。

【0036】

14) 添加する該外添剤 (A), (B), (C) の質量比の関係が、 $A : B : C = 1 : 2 : 1$ 、 $2 : 1 : 2$ 、 $1 : 16 : 16$ であるトナー。

【0037】

15) 外添剤は表面処理剤中に含窒素化合物を含有するトナー。

【0038】

16) 結着樹脂がポリエステルユニットを有するトナー。

【0039】

17) トナーがワックスを含有するトナー。

30

【発明の効果】

【0040】

本発明によれば、特定の外添剤を用いることにより、外添剤として添加する無機微粒子のトナー中への埋め込みやトナー表面からの遊離がなく、長期の使用においても現像性の悪化 (カブリの増大)、クリーニング不良の発生、転写効率の低下、流動性の悪化が起らず、低湿下においても、又、高湿下においても十分な現像特性が得られ、湿度の影響を受けにくく、このような環境下に長期間放置した場合にも十分な現像特性が維持され、転写中抜けを生じず、静電画像担持体へのトナー付着 (フィルミング) を生じないトナーを提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

以下に本発明の実施の形態について説明する。

【0042】

本発明において、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する着色粒子と、外添剤から成るトナーであって、

前記外添剤は、

少なくとも外添剤 (A) : 少なくともシリコンオイル又はシリコンワニスにより表面処理された、平均一次粒径 d_a が $10 \sim 150 \text{ nm}$ である酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子と、外添剤 (B) : トナー表面上長軸径 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 、短軸径 $15 \sim 200$

50

nmであり、且つ、長軸径／短軸径の比が1.4～4.0である非球形状の無機微粒子と、外添剤(C)：シラン化合物で表面処理された、平均一次粒径 d_c が5～60nmである酸化チタン微粒子との3種類を含有しており、

前記外添剤(A)、(B)及び(C)の質量比の関係が、A：B：C＝2：2：1～10：10：1である

ことを特徴とするトナーを用いることによって上記目的が達成される理由については、以下の通りである。

【0043】

本発明のトナーにおいて、転写中抜けに効果のある理由は次のように推測される。表面が少なくとも、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理された酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子である外添剤(A)が、トナー表面に存在することによりトナーの表面付着力を低減することができる。特に、シリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理をした場合が最も効果的であった。これは、微粒子表面に形成された薄いシリコン層が、静電画像担持体上からのトナー離型性を更に向上させ、画像の中抜け現象が改善していると考えられる。

【0044】

しかしながら、微粒子表面の処理の施さない酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子を用いると、静電画像担持体との付着力が大きく記録媒体への転写が不十分となり、画像欠陥である中抜けが生じる。

【0045】

更に、酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子は、シリコンオイル又はシリコンワニスによって表面処理を施したとしても流動性の低下が少ないため、高流動性及び中抜け防止効果が達成される。それに比べシリカ微粒子の場合は、オイル処理することにより流動性の低下があり、多量添加ができないときもあるため、効果的な流動性と中抜け防止の両立が制御しにくい傾向にある。

【0046】

又、外添剤(A)は、平均一次粒径 d_a が15～150nmであることが好ましく、より好ましくは20～100nmである。平均一次粒径 d_a が15nm未満の場合、静電的付着力が大きくなり、つまり転写電界の静電気力よりも静電画像担持体への付着が強くなるため、中抜けが発生し易くなる。又、 d_a が150nmを超える場合、トナーの流動性が減少する。

【0047】

本発明に用いられる酸化チタン微粒子は、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物、例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化(熱分解、加水分解)により得られる酸化チタン微粒子が用いられる。外添剤(A)の酸化チタン結晶系としては、アナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスの何れかのものも用いることができる。

【0048】

又、本発明者等は、アルミナ微粒子の流動性付与能を低下させずに帯電の安定化とシリコンオイル吸収性を高めることを検討したところ、特に表面活性の高いアルミナをシラン系有機化合物で表面処理されたアルミナ微粒子が特に有用であることを見出した。外添剤(A)のアルミナ結晶系としては、型、型、型、アモルファスの何れのものも用いることができるが、特に型の結晶構造を有する活性アルミナが表面活性が高く、本発明には効果的である。

【0049】

本発明においては、表面をシリコンオイル又はシリコンワニスで疎水化処理する前の状態でBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとシリコンオイルの吸収、吸着性がより向上する。

【0050】

本発明においては、下記一般式(1)又は(2)で示されるアルミニウムアンモニウム

10

20

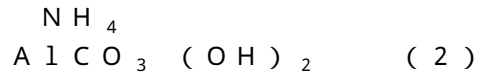
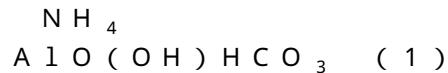
30

40

50

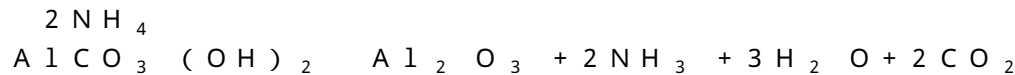
カーボネートハイドロオキサイド微粉体を熱分解処理して得られるアルミナ微粒子を、疎水化処理した表面処理アルミナ微粒子が特に効果的である。

【0051】



一般式 NH_4

$\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 又は $\text{NH}_4 \text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ で示されるアルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキサイドを、例えば酸素雰囲気下で $300 \sim 1200$ の温度範囲内で焼成しアルミナ微粒子を得るのが好ましい。例えば、下記式：



なる化学反応の後、得られるアルミナ微粉体が好ましい。焼成温度が $300 \sim 1200$ の範囲内であると活性が高く、しかも、高BET比表面積のアルミナが高収率で得られる。

【0052】

焼成温度が 1200 よりも高い場合、生成されるアルミナ微粒子中に 型の結晶構造を有するアルミナの割合が急激に増す。当然アルミナ微粒子は構造成長し、一次粒径は大きくなり、BET比表面積は低下する。加えて、アルミナ微粒子同士の凝結の程度が強まり、処理工程でのアルミナ微粒子の分散に多大なエネルギーが必要となるし、こういう状態のアルミナ微粒子では、凝集粒子の少ない微粒子を生成しにくい。

【0053】

一方、焼成温度が 300 よりも低い場合、アルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロオキサイドの完全な、若しくは十分な熱分解が行われにくく、生成したアルミナ微粉体中に H_2O 、 NH_3 、 CO_2 等のガス成分が残存してしまう。その場合、均一に疎水化処理しようとしても、目的とするレベルまで疎水化度は上げられず、又、見掛けの疎水化度は仮に上げられたとしても、安定した帯電性が得られにくく、多数枚耐久で種々の問題が発生し易い。より好ましい焼成温度は $300 \sim 1100$ 、更に好ましくは $400 \sim 1100$ が良い。

【0054】

一方、大粒径無機粒子である外添剤(B)は、長軸径が $50 \sim 300 \text{ nm}$ 、短軸径が $15 \sim 200 \text{ nm}$ であり、長軸径/短軸径の比が $1.2 \sim 5.0$ である非球形状の無機微粒子であるが、より好ましくは長軸径が $60 \sim 250 \text{ nm}$ 、短軸径が $30 \sim 150 \text{ nm}$ であり、長軸径/短軸径の比が $1.2 \sim 4.5$ の非球形状の無機微粒子である。

【0055】

外添剤(B)の長軸径、短軸径がそれぞれ上記範囲より大きい場合は、分散が不十分となったり、トナーからの遊離を生じ効果を損なったりするばかりでなく、トナー飛散等の弊害を生じてしまう。又、粒径が上記範囲より小さい場合は、トナーに埋め込まれ易くなったり、絶対量の不足により帯電制御が不十分となる。

【0056】

又、長軸径/短軸径の比が 1.2 よりも小さい場合、真球に近くなるためにトナーや他の外添剤との接触面積が小さく、トナーから遊離し易くなり、帯電制御が不十分となったり、トナー飛散等を生じる。一方、長軸径/短軸径の比が 5.0 よりも大きい場合、微粒子の形状が棒型や針状になり、トナーや他の外添剤との接触面積が大きくなってスペーサーとしての効果が小さくなる。

【0057】

又、外添剤(B)は、平均一次粒径 d_b が $35 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ である。平均一次粒径 d_b が 35 nm 未満の場合、大粒径無機粒子としてのスペーサー効果が小さく、トナーに埋め込まれ易くなり好ましくない。

又、平均一次粒径 d_b が 300 nm を超える場合、分散が不十分となったり、トナーからの遊離が生じ効果を損なうばかりでなく、トナー飛散等の弊害を生じてしまうため好ましくない。

【0058】

又、外添剤 (B) は、シラン化合物又はカップリング剤及び / 又はシリコンオイル又はシリコンワニスによって表面処理された疎水性酸化チタン微粒子 / 疎水性アルミナ微粒子であることが好ましい。

【0059】

本発明において外添剤 (B) として用いられる酸化チタン微粒子の結晶系としては、アナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスの何れのものも用いることができるが、好ましくはルチル型酸化チタン微粒子である。

10

【0060】

又、本発明において外添剤 (B) として用いられるアルミナとしては、流動性付与能を低下させずに帯電の安定化させることを検討したところ、特に 型の結晶構造を有するアルミナをシラン系有機化合物で表面処理された疎水性アルミナ微粒子が特に有用であることを見出した。

【0061】

本発明者は、トナーの耐久安定性及び帯電安定性、特に種々の環境下での帯電安定化に上記の非球形状のルチル型疎水性酸化チタン微粒子、又は 型疎水性アルミナ微粒子を用いることが極めて有効であることを見出した。これは、一般に知られている流動性向上剤としての疎水性シリカでは達成できなかったものである。

20

【0062】

その理由としては、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン或はアルミナはほぼ中性の帯電性であることに起因する。特に、ネガトナーの場合には、それ自身弱ネガ性の酸化チタンがより好ましい。従来より疎水性酸化チタンを添加することが提案されているが、酸化チタン微粒子は本来表面活性がシリカに比べて小さく、疎水化は必ずしも十分に行われていなかった。又、処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じ、流動性付与能が低下する等、帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。

30

【0063】

又、アナターゼ型酸化チタンを使用することは、例えば特開昭 60 - 112052 号公報等に提案されているが、アナターゼ酸化チタンは、体積固有抵抗が $10^7\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 程度と小さく、そのまま使用したのでは、特に高湿下での帯電のリークが早く、必ずしも帯電の安定化の点で満足 of いくものではなく改良の必要があった。

【0064】

これに対し、長軸径が $50\sim300\text{ nm}$ 、短軸径が $15\sim200\text{ nm}$ 、長軸径 / 短軸径の比が $1.2\sim5.0$ の非球形状であるルチル型疎水性酸化チタン微粒子、又は 型疎水性アルミナ微粒子を含有したトナーが帯電の安定化、流動性維持の点で極めて有効であるのは、これらの特色を有する酸化チタン微粒子又はアルミナ微粒子がその特性及び粒径が有効に働き、トナー上に良好に分散し、流動性が得られると同時に、キャリア等の帯電付与部材との摺擦によって、トナーに埋めこまれる等の問題も生じにくくなっており、非常に耐久性のあるトナーが得られるためである。

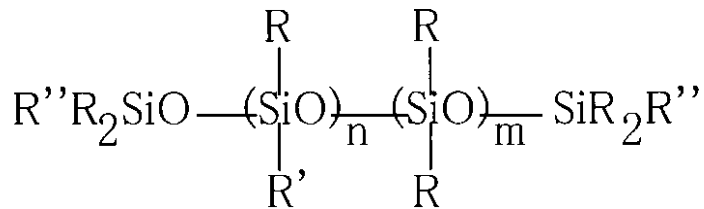
40

【0065】

本発明の外添剤の表面処理に使用されるシリコンオイルは、一般に次の式で示されるものであり、

【0066】

【化 1】



R : C₁

~ C₃ のアルキル基

R' : 水素、アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニル等のシリコーンオイル変性基

R'' : C₁

~ C₃ のアルキル基又はアルコキシ基

m : 0 以上の整数

n : 1 以上の整数

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル、 α -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が、特にジメチルシリコーンオイルが好ましく、且つ、オイルの粘度は 25 において、1000 mm² / s 以下が好ましい。

【0067】

シリコーンオイルの好ましい処理量は、酸化チタン又はアルミナ 100 質量部当り 2 ~ 30 質量部、より好ましくは 5 ~ 25 質量部、更に好ましくは 5 ~ 20 質量部である。

【0068】

シリコーンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えば無機微粒子とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良く、ベースシリカへシリコーンオイルを噴霧する方法によっても良い。或は適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解或は分散せしめた後、ベースの無機微粒子とを混合し、その後、溶剤を除去して作製しても良い。

【0069】

又、本発明の外添剤の表面処理に用いられるシラン化合物又はカップリング剤による疎水化処理としては、例えばシラン化合物等を用い、未処理微粒子表面に存在する水酸基にシラン化合物を反応させ、水酸基をシロキシル基等に置換することによっても達成される。疎水化処理の方法としては、微粒子を攪拌等によりクラウド状としたものに、気化したシラン化合物を反応させる乾式処理；微粒子を溶媒中に分散させ、必要に応じ適切な溶剤で希釈したシラン化合物を滴下反応させる湿式処理等、一般に知られた方法で処理することができる。

【0070】

シラン化合物としては、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、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、ビニルトリエトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等を挙げることができるが、本発明においては含フッ素シラン化合物による表面処理がより好ましい。本発明者等は、フッ素原子の存在により、流動性付与能を低下させずに、種々の環境下での帯電安定性に極めて有効であり、更に表面が硬くなることにより耐久安定性にも優れることを見出した。

【0071】

含フッ素シラン化合物としては、アルキル基の水素原子をフッ素原子で置換したシラン化合物を用いることができる。例えば、次の一般式で示されるものを用いることができる

10

20

30

40

50

。

【0072】

一般式(1) $(Rf_1)_a (R_1)_b Si(X)_c$
 Rf_1

は炭素数1～20の含フッ素アルキル基を表し、エーテル結合或はエステル結合を1個以上含んでいても良く、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基を表し、Xはアルコキシ基、ハロゲン原子、又は R_2COO を表し、 R_2 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、a, b, cは $a + b + c = 4$ 、且つ、a及びcは各々1～3の整数、bは0～2の整数を表す。

【0073】

一般式(1)において Rf_1 は炭素数1～20の含フッ素アルキル基(エーテル結合或はエステル結合を1個以上含んでいても良い)を表し(例えば3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル基、3, 3, 3-トリフルオロメトキシプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロアセトキシプロピル基等)、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基(フッ素を含まないアルキル基で、例えばメチル基、エチル基、シクロヘキシル基等)を表し、Xはアルコキシ基(アルコキシ基のアルキル基は置換基例えばフッ素原子等の置換基を有していても良く、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1又は2であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基等)、ハロゲン原子(例えばCl、Br、I等)、又は R_2COO (R_2 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す、該アルキル基は置換基例えばフッ素原子等の置換基を有していても良く、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1又は2のアルキル基で、例えば CH_3COO 、 C_2H_5COO 、 CF_3CH_2COO 等)を表し、a, b, cは $a + b + c = 4$ 、且つ、a及びcは各々1～3の整数、bは0～2の整数を表す。

【0074】

以下に一般式(1)で表される含フッ素シラン化合物を含む具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0075】

- | | | |
|-------------------------------------|---|----|
| (1) $CF_3CH_2CH_2SiCl_2$ | (8) $CF_3C(=O)-OCH_2CH_2Si(OCH_3)$ | 30 |
| (2) $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ | (9) $n-C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ | |
| (3) $CF_3C(=O)-OSi(CH_3)_3$ | (10) $n-C_4F_9CH_2CH_2Si-(OCH_3)_2$ | 30 |
| (4) $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCl_2$ | (11) $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2Si(OC_2H_5)$ | |
| (5) $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ | (12) $C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_2$ | 30 |
| (6) $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$ | (13) $C_7H_{15}COOCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ | |
| (7) $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCl_2$ | (14) $C_9F_{19}SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ | 30 |
| (15) $CF_3SO_2Si(CH_3)_3$ | | |

本発明のトナーにおいて外添剤(C)は、平均一次粒径 d_c が5～60nmであることが好ましく、より好ましくは5～50nmの上記のシラン化合物又はカップリング剤で表面処理された無機微粒子である。

【0076】

平均一次粒径 d_c が5nm未満の場合、静電的付着力が大きくなり過ぎるため好ましくない。又、平均一次粒径 d_c が50nmを超える場合、流動性付与剤としての効果が小さくなるため好ましくない。

【0077】

具体的には、各種金属化合物(酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛等)・窒化物(窒化ケイ素等)・炭化物(炭化ケイ素等)・金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等)・カーボンブラック・シリカ等が挙げられるが、好ましくは疎水性酸化チタン微粒子及び/又は

10

20

30

40

50

疎水性シリカ微粒子である。

【0078】

本発明のトナーにおいて、外添剤（C）は小粒径微粒子であることから主に流動性付与剤として機能している。加えて、その流動性が良好であるため、現像器内での攪拌によるトナー帯電が十分に行われることにより、カブリやトナー飛散に対して効果的であり、特に高温高湿（H/H）環境下においては、その効果がより顕著となる。又、一般にH/H環境下でトナーを放置すると絶対帯電量が下がり、放置後の立ち上げ時に必要な画像濃度も得られなくなるが、この問題を抑制する効果も認められた。

又、本発明のトナーにおいて外添剤（A）～（C）の平均一次粒径をそれぞれ d_a 、 d_b 、 d_c としたとき、それらの関係が、 $d_b > d_a$ であり、且つ、 $d_b > d_c$ であることが好ましい。大粒径無機粒子である外添剤（B）の平均一次粒径が他の外添剤よりも最も大きいこと、特定の非球形状を有することにより、外添剤（B）の持つスペーサー効果が十分に発揮される。これにより長期使用においても、他の外添剤の持つ効果も損なわれ

10

【0079】

更に、本発明のトナーにおいては、更なる画質向上のために、前記3種類以外の外添剤を添加することも可能である。

【0080】

本発明の目的を達成するために最も重要なことは、少なくとも上記の外添剤（A）、（B）及び（C）の3種類の無機微粒子が外添されていることである。この3種類の無機微粒子を併用することではじめて、長期の使用においても初期と比較し変わらないトナー特性により、カブリや画像濃度の低下等が見られない高品質の画像を得ることができた。例えば、外添剤（C）は、大粒径微粒子である外添剤（B）のスペーサー効果に助けられ、流動性付与剤としての効果を持つことは既に述べてきた。

20

【0081】

一方、外添剤（A）は複数の微粒子が凝集して存在し中抜け防止効果を発揮している。ここで、外添剤（C）は、本来の持つ流動性付与効果に加えて、外添剤（A）の表面上に存在することにより凝集体の大きさを調整する効果も併せ持つことが判明した。

【0082】

又、一般に外添剤はトナー表面に存在する凹部に溜まる傾向がある。ここに流動性付与剤である微粒子が滞留してしまうと、その効果が小さくなる恐れがある。これに対して外添剤（A）は、シリコンオイル又はシリコンワニスによる表面処理を施しているため、外添した際に最も早くトナー表面に付着する。これによりトナー表面に存在する凹部を外添剤（A）が埋め、そこに外添剤（C）が滞留することを防止している。これによって流動性付与効果が低減することなく、中抜け防止効果も発揮していることも判明した。

30

【0083】

このように各外添剤の持つ効果だけでなく、3種類の併用によって初めて得られる相乗効果により、特に従来の技術では達成できなかった環境安定性においては著しい改善が見られた。

【0084】

従来、複数の外添剤を添加することにより流動性、転写性、中抜け防止効果、帯電安定性、耐久性において矛盾が生じていた。そのため、これらの特性を同時に達成することは難しかったが、本発明によりこれらの特性を効果的に達成することができるようになったのである。

40

【0085】

本発明による上記外添剤の添加による効果を更に発揮するためには、以下に述べる範囲が好ましい。トナー粒子100質量部に対して外添剤（A）は、0.05～3質量部が好ましく、0.1～2質量部がより好ましい。外添剤（B）は、0.05～3質量部が好ましく、0.2～1.5質量部がより好ましい。外添剤（C）は、0.02～2.5質量部が好ましく、0.05～1.5質量部がより好ましい。

50

【 0 0 8 6 】

更に、添加する外添剤（ A ） , （ B ） , （ C ）の質量比の関係が、 A : B : C = 1 . 2 : 1 . 2 : 1 ~ 1 6 : 1 6 : 1 であることが好ましい。この関係が満たされることにより、3 種類の併用によって初めて得られる相乗効果の中でも、特に外添剤の埋め込みが低減され、耐久性が著しく向上した。

【 0 0 8 7 】

本発明に用いられるシリカ微粒子は、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された所謂乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造される所謂湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又、 Na_2O 、 SO_3 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。

10

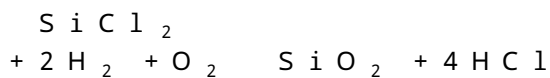
【 0 0 8 8 】

又、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等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粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【 0 0 8 9 】

所謂乾式法シリカ又はヒュームドシリカは、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰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 9 0 】



又、本発明のトナーにおいては、帯電量制御のため、上記表面処理剤中に含窒素化合物を含有しても良い。

20

【 0 0 9 1 】

一般に使用されているシリカ系微粒子の場合、負極性が強く、特に低温低湿下において負帯電性トナーの帯電性を増大させ、一方、高温高湿下においては水分を取り込んで帯電性を減少させるため、異なる環境下におけるトナーの帯電性に大きな差が生じてしまう問題がある。その結果、濃度再現不良、背景カブリの原因となる。トナー粒子の負帯電性を緩和する方法としては、アミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開昭 6 4 - 7 3 3 5 4 号公報参照）及びアミノシラン及び / 又はアミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開平 1 - 2 3 7 5 6 1 号公報参照）が知られている。これらのアミノ化合物による処理によって、負帯電性トナーの過剰な帯電上昇は抑制できる。

30

【 0 0 9 2 】

上記疎水化処理された疎水性シリカ微粒子の表面処理に使用される含窒素化合物としては、第 4 級アンモニウム塩構造を有する低分子化合物及び単量体成分として、ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はジアルキルアミノアルキルメタクリレートを第 4 級アンモニウム塩の形態で含有するホモ重合体又は共重合体（以下、第 4 級アンモニウム塩構造を有するホモ重合体又は共重合体と言う）、アミノシラン、アミノ変性シリコン等が挙げられる。

40

【 0 0 9 3 】

具体的にアミノシランとして例えば、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、ジブチ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ン、ジオクチ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メトキシシラン、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、トリメトキシシリル - プロピルピペリジン、トリメトキシシ

50

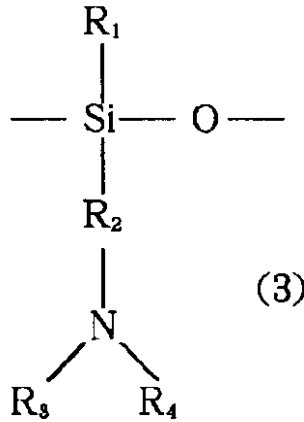
リル - プロピルモルホリン、トリメトキシシリル - プロピルイミダゾール等がある。これらの処理剤は1種或は2種以上の混合物或は併用や多重処理して用いられる。

【0094】

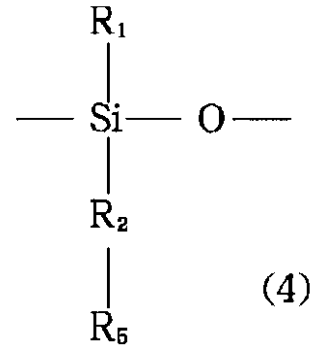
又、アミノ変性シリコンとしては、少なくとも下記式(3)、(4)で表される部分構造を具備するシリコンオイルがある。

【0095】

【化2】



および/または



10

20

[式中、 R_1 は水素、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 R_2 はアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_3 及び R_4 は水素、アルキル基又はアリール基を示し、 R_5 は含窒素複素環基を示す。]

尚、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良く、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

【0096】

これらのシリコンオイルは1種或は2種以上の混合物或は併用や多重処理して用いられる。又、シラン化合物による処理と併用しても構わない。

30

【0097】

又、第4級アンモニウム塩構造を有するホモ重合体又は共重合体としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のホモ重合体及びそれらと他の共重合可能な単量体との共重合体であって、第4級アンモニウム塩構造を有するものが使用できる。ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はジアルキルアミノアルキルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0098】

40

上記第4級アンモニウム塩系化合物若しくは官能基として第4級アンモニウム塩を有する重合体による疎水化シリカ微粒子の表面処理方法としては、第4級アンモニウム塩系化合物若しくは官能基として第4級アンモニウム塩を有する重合体を適当な溶剤に溶解し、シリカ微粒子に添加して、表面被覆した後、溶剤を乾燥する方法が一般的であり、具体的には、ニーダーコーター、スプレードライヤー、サーマルプロセッサー、流動床等の装置を用いて行うのが好ましい。又、必要に応じて、乾燥後に粉碎・分級を行っても良い。

【0099】

但し、本発明において、上記第4級アンモニウム塩系化合物若しくは官能基として第4級アンモニウム塩を有する重合体によるシリカ微粒子の表面処理は、シリカ及びトナーの環境依存性の改善を目的とするものであって、トナーに帯電性を付与するためのものでは

50

ない。従って、シリカ微粒子に対する処理量が多過ぎると負帯電性トナーの帯電量を低下させてしまう恐れがあるので、処理量は、シリカ微粒子の種類によって適宜調整しなければならない。

【0100】

本発明における微粒子の粒径は、直接微粒子のみを測定した平均一次粒子径 d （凝集体の場合はその中の一粒の粒子としての粒径）である。

平均一次粒子径 d の測定方法は以下の通りである。

【0101】

透過型電子顕微鏡（TEM）を用い、無機微粒子をエポキシ樹脂中で分散、包埋処理後、薄くスライスして粒子の写真像（倍率10,000～100,000倍）を得る。この写真像を無作為に20～50サンプル抽出した後、球状粒子に関してはその直径、非球状粒子に関しては或る一方向の長さをもって当該粒子の粒径とし、その平均の値を求め粒径とした。更に、非球状粒子に関しては、その最大径を長軸径、長軸方向に対し垂直方向に測定した最大径を短軸径として測定を行い、それらの平均値を長軸径及び短軸径とし、更に長軸径／短軸径の比を算出した。

【0102】

尚、粒子径と並んで微粒子の特性を評価する方法としては、比表面積（BET）の測定も一般的であるが、粒子表面の凸凹、シワ、孔等は、仮に同じ原体に処理した場合でも、処理剤の種類、処理剤の量等によって異なる比表面積になることが確認されている。

【0103】

本発明において、外添剤（A）は $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。外添剤（A）の比表面積が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合、静電的付着力が大きくなり、つまり転写電界の静電気力よりも静電画像担持体への付着が強くなるため、中抜け防止効果が弱まる。又、 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合、トナーの流動性が低下し始める。

【0104】

外添剤（B）は $5 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。外添剤（B）の比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合、粒径が大きくなり、トナー上への付着が弱まる。又、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合、大粒径微粒子の持つスペーサー効果が弱まる。

【0105】

外添剤（C）は $50 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。外添剤（C）の比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合、粒径が大きくなり、流動性付与剤としての効果が減少する。又、 $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合、粒径が小さ過ぎ、トナー中への埋め込みが発生し、流動性が低下する。尚、比表面積の測定はBET法に従って比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出した。

【0106】

本発明における無機微粒子への各種処理剤の処理法としては、水系媒体中で処理する方法、有機溶剤中で処理する方法、気相中で処理する方法が挙げられる。水系媒体中で処理する方法は、被処理粒子を一次粒子となるように分散し、例えば、シラン化合物を加水分解しながら処理をする。シリコンオイルの場合はエマルジョンを利用して処理をする。この処理法では、被処理粒子を製造してから乾燥工程を経ずに、水系ペーストのまま水系媒体中に分散できるので、一次粒子に分散し易い反面、処理後、処理粒子が親油性を示すので、粒子の合一が始まり、凝集体ができ易い傾向にある。数種の処理剤で処理するときには同時に添加しても良く、順次添加しても良い。

【0107】

気相法の中には、被処理粒子を機械的に或は気流で十分に攪拌しながら、処理剤を滴下又は噴霧して処理する方法（これを「気相法1」と称す）がある。この際、反応機を窒

10

20

30

40

50

素置換したり、50～350 に加熱することも好ましい。処理剤の粘度が高い場合には、アルコール、ケトン、炭化水素のような溶剤を用いて希釈しても良い。又、処理時に反応性を高めるために、アンモニア、アミン、アルコール、水を添加しても良い。この処理法では反応がしっかり行われるので、高疎水化と均一性が得られ易い好ましい方法であるが、未処理の粒子を強く長時間攪拌すると、粒子の合一化が生じたり、処理の不均一性を生じ易いので注意が必要である。

【0108】

気相法のもう1つの方法として、気相法（塩素法、低温酸化法等）で被処理粒子をキャリアガス中に生成させた直後に（取り出すことをせずに）処理剤を、場合によっては溶剤で希釈して、気化、霧化し気相中で被処理粒子に処理する方法（これを「気相法2」と称す）がある。この方法では気相法1の利点に加えて、被処理粒子が合一する前に処理が行われるので、凝集体ができにくく好ましい方法である。数種の処理剤で処理する時同時に添加しても良く、順次添加しても良い。

10

【0109】

有機溶剤中で処理する方法は、被処理粒子を有機溶剤中に分散させ、処理剤により処理し、濾別又は溶剤を溜去してその後乾燥する方法である。凝集物を減らすために、この後、ピンミル、ジェットミルで解砕処理を施すことも好ましい。乾燥工程は静置下でも、流動させながらでも良く、50～350 程度に加熱することが好ましく、減圧しても良い。

【0110】

20

有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ヘキサン、アイソパー等の炭化水素系有機溶剤が好ましく用いられる。分散処理する方法としては、攪拌機、振とう機、粉碎機、混合機、分散機が用いられ、中でもセラミックス、メノウ、アルミナ、ジルコニアでできたボール、ビーズ等のメディアを用いた分散機が好ましく用いられる。例えば、サンドミル、グレンミル、バスケットミル、ボールミル、サンドグライNDER、ビスコミル、ペイントシェイカー、アトライター、ダイノミル、パールミルがある。

【0111】

好ましい処理法としては、被処理粒子を有機溶剤中に分散させペーストとしてから処理剤を添加して分散機に掛ける方法、処理剤を含む有機溶剤の被処理粒子ペーストを分散機に掛ける方法、有機溶剤に処理剤と被処理粒子を加えペーストとしたものを分散機に掛ける方法、ペーストを分散機に掛けながら処理剤を添加する方法がある。

30

【0112】

有機溶剤中で処理する方法は、被処理粒子を分散した状態で処理でき、処理後も合一が起こりにくく、凝集体が発生しづらいので好ましい方法である。数種の処理剤で処理するときはスラリー調製時に同時に添加しても良く、順次添加しても良く、分散機に掛ける時に追加添加しても良い。或は、数回分散機に掛ける場合には、分散機に掛ける毎に、予めスラリー中で添加混合或は分散機に掛けているときに順次添加しても良い。

【0113】

処理方法は上記の4つの方法が利用でき、処理剤は同時に処理しても良く、順不同で数段階に分けて処理しても良い。複数回に分けて処理する場合には、どのような処理法の組み合わせであっても良い。

40

【0114】

どの工程を用いても処理後に、ピンミル、ハンマミル、ジェットミル等の粉碎機を利用し解砕処理を施すことも凝集体を減らし、本発明で用いる無機微粒子の効果を十分に発揮するためにも好ましい。

【0115】

又、本発明において、外添剤（A）の疎水化度は50%以上、好ましくは60%以上である。疎水化度が50%よりも小さい酸化チタン微粒子若しくはアルミナを用いた場合は、該外添剤（A）が湿度の影響を受け易く環境依存性が大きくなる。

【0116】

50

外添剤（Ｂ）の疎水化度は２０～９５％、好ましくは３０～９０％、より好ましくは４０～８０％である。即ち、疎水化度は２０％より小さいと、高湿下での長期放置による帯電量低下が発生し、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、又、疎水化度が９５％を超えると、該外添剤（Ｂ）自身の帯電コントロールが弱まり、結果として低湿下でトナーがチャージアップ傾向になる。

【０１１７】

外添剤（Ｃ）の疎水化度は３０％以上、好ましくは４０％以上、より好ましくは４５％以上である。疎水化度が３０％よりも小さい無機微粒子を用いた場合は、湿度の影響により、特に高湿下における流動性の悪化が生じ易くなる。

【０１１８】

本発明における疎水化度とは、以下のような“メタノール滴定試験”によって規定される。無機微粒子０．２ｇを容量２５０ｍｌの三角フラスコ中の水５０ｍｌに添加する。メタノールをビューレットから無機微粒子の全量が湿潤されるまで滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は無機微粒子の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【０１１９】

本発明の着色粒子を製造する方法としては、例えば樹脂、低軟化点物質から成る離型剤、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望の着色粒子トナー粒径に微粉碎化せしめた後、更に分級工程を経て粒度分布をシャープ化せしめる、所謂粉碎方法による製造方法がある。或は、冷却固化後ジェット気流下でターゲットに衝突させて得られた微粉碎物を熱又は機械的衝撃力によって球形化しても良い。

【０１２０】

又、重合方式による着色粒子の製造方法としては、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中で、ホモミキサー等により分散せしめる。単量体組成物から成る液滴が所望のトナー粒子のサイズが得られた段階で、造粒を停止する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ、粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は４０℃以上、一般的には５０～９０℃の温度に設定して重合を行う。

【０１２１】

又、本発明の分子量分布を得る目的で、重合反応後半に昇温しても良く、更に、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物１００質量部に対して水３００～３０００質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【０１２２】

本発明の着色粒子を、磁性トナーとして用いる場合は、磁性材料を添加する。例えば、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉのような金属、或はこれらの金属とＡｌ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｐｂ，Ｍｇ，Ｎｉ，Ｓｎ，Ｚｎ，Ｓｂ，Ｂｅ，Ｂｉ，Ｃｄ，Ｃａ，Ｍｎ，Ｓｅ，Ｔｉ，Ｗ，Ｖのような金属との合金及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの磁性体は、平均粒径が０．１～２μｍ程度、８００ｋＡ／ｍ印加での磁気特性が、抗磁力＝１．６～２４ｋＡ／ｍ、飽和磁化＝５０～２００Ａｍ^２／ｋｇ、残留磁化＝２～２０Ａｍ^２／ｋｇのものが好ましい。

【０１２３】

尚、磁気特性の測定は、振動試料型磁気力計ＶＳＭ－３Ｓ－１５（東英工業製）を用いて、外部磁場８００ｋＡ／ｍの下で測定した。

【０１２４】

次に、本発明のトナーに含有される結着樹脂について説明する。

【 0 1 2 5 】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、(a)ポリエステル樹脂又は(b)ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、又は(c)ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、又は(d)ポリエステル樹脂とビニル系重合体との混合物、若しくは(e)ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、若しくは(f)ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂、そしてビニル系重合体との混合物の何れかから選択される樹脂が好ましい。

【 0 1 2 6 】

尚、本発明において「ポリエステルユニット」とはポリエステルに由来する部分を示し、「ビニル系重合体ユニット」とはビニル系重合体に由来する部分を示す。ポリエステルユニットを構成するポリエステル系モノマーとしては、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分であり、ビニル系重合体ユニットとは、ビニル基を有するモノマー成分として定義する。

【 0 1 2 7 】

結着樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布がメインピーク(MP)を分子量3,500~30,000、より好ましくは、分子量5,000~20,000の領域に有しており、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が5.0以上であることが好ましい。

【 0 1 2 8 】

メインピークが分子量3,500未満の領域にある場合には、トナーの耐ホットオフセット性が不十分である。一方、メインピークが分子量30,000を超える領域にある場合には、十分なトナーの低温定着性が得られなくなり、高速定着への適用が難しくなる。又、Mw/Mnが5.0未満である場合には良好な耐オフセット性を得ることが難しくなる。

【 0 1 2 9 】

次に、結着樹脂の材料について説明する。

【 0 1 3 0 】

結着樹脂としてポリエステル系の樹脂を用いる場合は、アルコールとカルボン酸、カルボン酸無水物又はカルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。

【 0 1 3 1 】

具体的には、例えば2価アルコール成分としては、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)-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-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、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、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントロール、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-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【 0 1 3 3 】

カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 ～ 12 のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

又、架橋部位を有するポリエステル樹脂を形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4 - ペンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ペンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ペンゼンテトラカルボン酸及びこれらの無水物やエステル化合物が挙げられる。三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で 0.1 ～ 1.9 mol % が好ましい

10

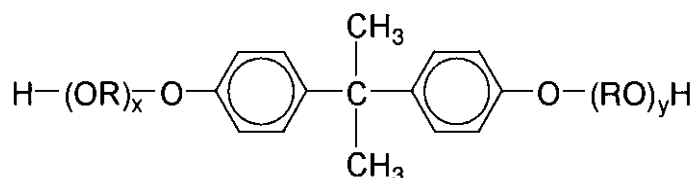
尚、上記の中でも、特に、下記一般式 (1) で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2 価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとから成るカルボン酸成分 (例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等) を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【 0 1 3 5 】

【 化 3 】

20

(1)



[式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x 及び y はそれぞれ 1 以上の整数であり、且つ、x + y の平均値は 2 ～ 10 である。]

更に、本発明において、結着樹脂としてポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂を用いる場合、更に良好な離型剤分散性と、低温定着性、耐オフセット性の向上が期待できる。

30

【 0 1 3 6 】

前記結着樹脂において、「ハイブリッド樹脂成分」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと (メタ) アクリル酸エステル等のカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体 (或はブロック共重合体) を形成するものである。

【 0 1 3 7 】

40

ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【 0 1 3 8 】

即ち、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、o - メチルスチレン、p - フェニルスチレン、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 - tert - 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、p - メトキシスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、m - ニトロスチレン、o - ニトロスチレン、p - ニトロスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のスチレン不飽

50

和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；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、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の病-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、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；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等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン類；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、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

10

【0139】

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、メサコン酸等の不飽和二塩基酸；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等の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、シトラコン酸メ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、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等の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、ケイヒ酸等の病、電-不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物等の病、電-不飽和酸無水物、該病、電-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等のカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

20

30

【0140】

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等のアクリル酸又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)スチレン等のヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0141】

本発明で言う結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、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いても良い。この場合に用いられる架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

【0142】

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-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサ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ジ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ジアクリレートをメタアクリ

40

50

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結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ト、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る。

【0143】

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

10

【0144】

本発明ではビニル系重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0145】

20

ビニル系重合体とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系重合体及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応し得るモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方若しくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0146】

本発明のビニル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-シクロヘキサノカルボニトリル)、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-トリメチルペンタン)、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シド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、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シド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、 C_{10} -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シド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、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-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘ

30

40

50

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挙げられる。

【 0 1 4 7 】

次に、本発明の結着樹脂に用いられるハイブリッド樹脂の製造方法を説明する。以下の (1) ~ (6) に示す製造方法等で本発明のハイブリッド樹脂が製造される。

【 0 1 4 8 】

(1) ビニル系重合体、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤 (例えば、キシレン) に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成されるエステル化合物を用いることができる。

10

【 0 1 4 9 】

(2) ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系重合体ユニット (必要に応じてビニル系モノマーも添加できる) とポリエステルモノマー (アルコール、カルボン酸) 及び / 又はポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 1 5 0 】

(3) ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット (必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる) とビニル系モノマー及び / 又はビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

20

【 0 1 5 1 】

(4) ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び / 又はポリエステルモノマー (アルコール、カルボン酸) を添加することによりハイブリッド樹脂成分が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 1 5 2 】

(5) ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及び / 又はポリエステルモノマー (アルコール、カルボン酸) を添加して付加重合及び / 又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記 (2) ~ (4) の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。更に、適宜、有機溶剤を使用することができる。

30

【 0 1 5 3 】

(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー (アルコール、カルボン酸等) を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。更に、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【 0 1 5 4 】

上記 (1) ~ (5) の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び / 又はポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

40

【 0 1 5 5 】

尚、本発明のカラートナーに含有される結着樹脂は、上記ポリエステルとビニル系重合体との混合物、上記ハイブリッド樹脂とビニル系重合体との混合物、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系重合体の混合物を使用しても良い。好ましくはハイブリッド樹脂を含有することである。

【 0 1 5 6 】

本発明のカラートナーに含有される結着樹脂のガラス転移温度は 4 0 ~ 9 0 が好まし

50

く、より好ましくは45～85である。結着樹脂の酸価は1～40mg KOH/gであることが好ましい。

【0157】

尚、本発明において、結着樹脂中のポリエステルユニット成分の占める割合は、50～100(%)の範囲であると良い。

【0158】

本発明のトナーには離型剤として、1種又は2種以上のワックスを含有していても良く、例えば次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、オレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックス等の脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの等が挙げられる。例えば、エステルワックスとしては、ベヘン酸ベヘニル、ステアリン酸ステアリル等が挙げられる。

【0159】

そして、ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加すること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等が挙げられる。

【0160】

特に好ましく用いられるワックスとしては、分子鎖が短く、且つ、立体障害が少なくモビリティに優れるパラフィンワックス、ポリエチレン、フィッシュアトロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスである。

【0161】

ワックスの分子量分布では、メインピークが分子量350～2400の領域にあることが好ましく、400～2000の領域にあることがより好ましい。このような分子量分布を持たせることによりカラートナーに好ましい熱特性を付与することができる。更に、本発明に係るトナーは、低温定着性と耐ブロッキング性の両立の点から、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、ワックスの最大吸熱ピークの温度は63℃以上105℃未満であることが好ましく、70℃以上90℃未満であることがより好ましい。

【0162】

本発明に用いられる離型剤の添加量としては、結着樹脂100質量部に対し、1～10質量部、好ましくは2～8質量部含有させると良い。1質量部より少ないと、熔融時にカラートナー表面に出て離型性を発揮させるには量が少ないため、可成りの熱量及び圧力が必要となるからである。逆に10質量部を超えるとカラートナー中での離型剤量が多過ぎ、透明性や帯電特性が劣ってしまうからである。

【0163】

ワックスは通常、樹脂を溶剤に溶解し樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や混練時に混合する方法で結着樹脂に含有される。

【0164】

加えて、本発明のトナーの重量平均粒径は、4～10μmであることが好ましく、5～9μmであることがより好ましい。又、本発明に係るトナーは、個数平均粒径が3.5～9.5μmであり、トナーの個数分布における粒径4μm以下の粒子が5～50個数%であり、トナーの体積分布における粒径12.70μm以上の粒子が5体積%以下であることが好ましい。

【0165】

トナーの重量平均粒径が10μmより大きい場合は、高画質化に寄与し得る微粒子が少ないことを意味し、高い画像濃度が得られ易く、トナーの流動性に優れるというメリットがあるものの、感光ドラム上の微細な静電荷像上には忠実に付着しづらく、ハイライト部の再現性が低下し、更に解像性も低下する。又、必要以上にトナーが静電荷像に乗り過ぎ

10

20

30

40

50

が起こり、トナー消費量の増大を招き易い傾向にもある。

【0166】

逆にトナーの重量平均粒径が4 μm より小さい時には、トナーの単位質量当たりの帯電量が高くなり、画像濃度の低下、特に低温低湿下での画像濃度の低下が顕著となる。これでは、特にグラフィック画像等の画像面積比率の高い用途には不向きである。

【0167】

更に、4 μm より小さい時には、キャリア等の帯電付与部材との接触帯電がスムーズに行われにくく、十分に帯電し得ないトナーが増大し、非画像部への飛び散りによるカブリが目立つようになる。これに対処すべくキャリアの比表面積を稼ぐためにキャリアの小径化が考えられるが、重量平均径が4 μm 未満のトナーでは、トナー自己凝集も起こり易く、キャリアとの均一混合が短時間では達成されにくく、トナーの連続補給耐久においては、カブリが生じてしまう傾向にある。

【0168】

又、本発明のトナーは、4 μm 以下の粒径のトナー粒子を全粒子数の5～50個数%、好ましくは5～25個数%であることが好ましい。4 μm 以下の粒径のトナー粒子が5個数%未満であると、高画質のために必須な成分である微小のトナー粒子が少ないことを意味し、特に、コピー又はプリントアウトを続けることによってトナーが連続的に使われるに従い、有効なトナー粒子成分が減少して、本発明で示すトナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質が次第に低下する傾向を示す。

【0169】

又、4 μm 以下の粒径のトナー粒子が50個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊として挙動することも多くなり、その結果、荒れた画像が形成され易く、解像性を低下させたり、又は静電荷像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となり易い。更に、粒径12.70 μm 以上の粒子が5体積%以下であることが画質向上の上で好ましい。

【0170】

本発明に係るトナーにおいては、以下に述べるような公知の電荷制御剤と組み合わせて使用することもできる。電荷制御剤として例えば、有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましく、その金属としては、2価以上の金属原子が好ましい。2価の金属として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。2価の金属としては、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。3価以上の金属としては Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Zn^{4+} が挙げられる。これらの金属の中で好ましいのは Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{4+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} 、 Zn^{4+} である。

【0171】

本発明においては、有機金属化合物として、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物、ジルコニウム化合物が特に好ましい。

【0172】

芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物は、例えば、オキシカルボン酸及びアルコキシカルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2価以上の金属原子を溶融している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸の金属化合物を合成し得る。但し、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0173】

有機金属化合物は、トナーの質量基準で0.1～10質量%使用すると、トナーの帯電量の初期変動が少なく、現像時に必要な絶対帯電量が得られ易く、結果的に「カブリ」や

10

20

30

40

50

画像濃度ダウン等の画像品質の低下がなく好ましい。

【0174】

又、本発明に用いられるトナーの着色剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

【0175】

即ち、マゼンタ用着色顔料としては、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, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、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等が挙げられる。

10

【0176】

斯かる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と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。斯かるマゼンタ用染料としては、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.ディスパースバイオレット1等の油溶染料、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等の塩基性染料が挙げられる。

20

【0177】

その他の着色顔料として、シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45又は化3式で示される構造を有する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等である。

【0178】

イエロー用着色顔料としては、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, 65, 73, 74, 83, 155, 180、C.I.バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

30

【0179】

尚、着色剤の使用量は結着樹脂100質量部に対して、0.1~60質量部好ましくは0.5~50質量部である。

【0180】

本発明に用いられる黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体及び上記に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。

【0181】

本発明のトナーは、粉碎・分級後、流動化剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で混合させることにより、トナーの流動性を向上して用いることができる。

40

【0182】

本発明のトナーは非磁性一成分現像にも好適に使用できるものである。

【0183】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、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、クロム、希土類等の金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライト等が利用できる。

【0184】

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂等の被覆材を溶

50

剤中に溶解若しくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0185】

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或は複数で用いる。

【0186】

上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）が好ましい。これらキャリアの平均基準粒径は10～100μm、好ましくは20～70μmを有することが好ましい。

10

【0187】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下し易く、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生し易い。

【0188】

本発明における測定法について以下に説明する。

【0189】

1) トナーの摩擦帯電量の測定方法

20

図1は摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。

【0190】

底に目の開き32μm（500メッシュ）のスクリーン53のある金属製の測定容器52に、複写機又はプリンターの現像スリーブ上から採取した二成分系現像剤を約0.5～1.5g入れて金属製のフタ54をする。このときの測定容器52全体の重量を秤りW1（g）とする。次に、吸引機51（測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口57から吸引し、風量調節弁56を調整して真空計55の圧力を4kPaとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計59の電位をV（ボルト）とする。ここで58はコンデンサーであり容量をC（mF）とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW2（g）とする。この試料の摩擦帯電量（mC/kg）は下式のように算出される。

30

【0191】

試料の摩擦帯電量（mC/kg）= $C \times V / (W1 - W2)$

（但し、測定条件は23℃、60%RHとする）

スタートから2万枚の耐久における帯電変化、H/H環境と/L環境における帯電量差及びH/H環境での2万枚耐久後、3日間放置した際の帯電変化についてそれぞれ以下のように評価した。

【0192】

A：2mC/kg未満で良好

40

B：2mC/kg以上で4mC/kg未満で良好

C：4mC/kg以上で6mC/kg未満で実用上問題なし

D：6mC/kg以上で8mC/kg未満で実用上問題あり

E：8mC/kg以上で悪い

2) 離型剤及びトナーの極大吸熱ピークの測定

温度曲線：昇温I（30～200℃、昇温速度10℃/min）

降温I（200～30℃、降温速度10℃/min）

昇温II（30～200℃、昇温速度10℃/min）

トナーの最大吸熱ピークは、示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）やDSC2920（TAインスツルメンツジャパン社製）を用いてAS

50

T M D 3 4 1 8 - 8 2 に準じて測定する。

【 0 1 9 3 】

測定試料は 5 ~ 2 0 m g、好ましくは 1 0 m g を精密に秤量する。そ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、測定範囲 3 0 ~ 2 0 0 の間で、昇温速度 1 0 / m i n で常温常湿下で測定を行う。トナーの最大吸熱ピークは、昇温 II の過程で、樹脂 T g の吸熱ピーク以上の領域のベースラインからの高さが一番高いものを、若しくは樹脂 T g の吸熱ピークが別の吸熱ピークと重なり判別し難い場合、その重なるピークの極大ピークから高さが一番高いものを本発明のトナーの最大吸熱ピークとする。

【 0 1 9 4 】

3) G P C 測定による分子量分布

10

トナーの樹脂成分における G P C による分子量分布は、下記の通り、トナーを T H F 溶媒に溶解させて得られた T H F 可溶成分を用いて G P C により測定する。即ち、トナーを T H F 中に入れ、数時間放置した後十分に振とうし T H F と良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に 1 2 時間以上静置する。このとき、T H F 中への放置時間が 2 4 時間以上となるようにする。

【 0 1 9 5 】

その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ 0 . 4 5 ~ 0 . 5 μ m、例えば、マイシヨリディスク H - 2 5 - 5 東ソー社製、エキクロディスク 2 5 C R ゲルマンサイエンスジャパン社製等が利用できる）を通過させたものを G P C の試料とする。又、試料濃度は、樹脂成分が 0 . 5 ~ 5 m g / m l となるように調整する。

20

【 0 1 9 6 】

上記の方法で調製された試料の G P C の測定は、4 0 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン（T H F）を毎分 1 m l の流速で流し、試料濃度として 0 . 0 5 ~ 0 . 6 質量%に調整した樹脂の T H F 試料溶液を約 5 0 ~ 2 0 0 μ l 注入して測定する。試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数（リテンションタイム）との関係から算出する。

【 0 1 9 7 】

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或は P r e s s u r e C h e m i c a l C o . 製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 1 0 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器には R I（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製の s h o d e x G P C K F - 8 0 1, 8 0 2, 8 0 3, 8 0 4, 8 0 5, 8 0 6, 8 0 7 の組み合わせや、W a t e r s 社製の μ - s t y r a g e l 5 0 0、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせを挙げることができる。

30

【 0 1 9 8 】

4) トナー粒度分布の測定

40

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター T A - I I 型（コールター社製）を用いて行うが、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調製する。例えば、I S O T O N R - I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

【 0 1 9 9 】

測定法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0 . 1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして 1 0 0 μ m アパーチャーを用いて、2 . 0 0 μ m 以

50

上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量平均粒径（ D_4 ）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0200】

チャンネルとしては、 $2.00 \sim 2.52 \mu\text{m}$ ； $2.52 \sim 3.17 \mu\text{m}$ ； $3.17 \sim 4.00 \mu\text{m}$ ； $4.00 \sim 5.04 \mu\text{m}$ ； $5.04 \sim 6.35 \mu\text{m}$ ； $6.35 \sim 8.00 \mu\text{m}$ ； $8.00 \sim 10.08 \mu\text{m}$ ； $10.08 \sim 12.70 \mu\text{m}$ ； $12.70 \sim 16.00 \mu\text{m}$ ； $16.00 \sim 20.20 \mu\text{m}$ ； $20.20 \sim 25.40 \mu\text{m}$ ； $25.40 \sim 32.00 \mu\text{m}$ ； $32.00 \sim 40.30 \mu\text{m}$ の13チャンネルを用いる。

【0201】

5) 静電画像担持体（ドラム）上へのトナー付着

常温常湿度（N/N）環境下（ $23 \pm 5\%$ ）にて耐久2万枚後、A3用紙に全面にベタ画像（濃度1.6程度）を5枚連続複写して、白く筋状又は点状に抜けている箇所を数え、A3サイズ1枚の平均個数を算出した。その程度に応じて以下の4ランクで評価した。このランクでBランク以上は実用可能範囲である。

【0202】

A：トナー付着なし

B：ドラム上の非画像部にトナー付着があるが、画像には影響なし

C：白点が発生

D：白筋が発生

6) 転写効率

市販のカラー複写機CLC-2150（キヤノン製）の現像器内に感光ドラムのクリーナーを付けた改造機を使用し、丸又は帯の画像を複数個形成できるチャートを用いてドラム上の転写残部分をテーピングし紙上に貼った濃度をD1、紙上に転写された上にテーピングした濃度をD2とする。本発明においては常温常湿度（N/N）環境下（ $23 \pm 5\%$ ）にて初期、耐久2万枚後についてそれぞれ測定し、以下のように評価した。

【0203】

転写効率（%）＝ $D_2 / (D_1 + D_2) \times 100$ として算出した。

【0204】

A：96%以上で良好

B：93%以上で96%未満で良好

C：90%以上で93%未満で実用上問題なし

D：87%以上で90%未満で実用上問題あり

E：87%未満で悪い

7) カブリ

本発明においては、最もカブリが発生し易い、高温高湿度（H/H）環境下（ $30 \pm 8\%$ ）にて初期、耐久2万枚後に反射式濃度計（TOKYO DENSHOKU CO., LTD社製REFLECTOMETER ODEL TC-6DS）を用いて測定（プリント後の白地部反射濃度最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとしたときのDs - Drをカブリ量とした）した（カブリ量2%未満は実質的にカブリの無い良好な画像であり、3%を超えるとカブリが目立つ不鮮明な画像である）。

【0205】

A：0.7%未満で良好

B：0.7%以上で1.5%未満で良好

C：1.5%以上で2.0%未満で実用上問題なし

D：2.0%以上で3.0%未満で実用上問題あり

E：3.0%以上で悪い

8) 転写中抜け

転写中抜けについては、2ポイントから15ポイントまでの文字及びライン画像を利用し、光学顕微鏡での観察により文字及びラインの抜けがないか確認した。この場合、より

10

20

30

40

50

小さいポイントの文字においても文字中抜けが発生しなければ良い。その程度に応じて以下の5ランクで評価した。このランクでCランク以上は実用可能範囲である。常温常湿度(N/N)環境下(23 / 50%)にて初期、耐久2万枚後についてそれぞれ評価を行った。

【0206】

A：中抜けなし

B：～2ポイント中抜け極僅か

C：2ポイント中抜け時々見られるが頻度小～4ポイント中抜け極僅か

D：4ポイント中抜け時々見られるが頻度小～10ポイント中抜け

E：10ポイント中抜け～15ポイント中抜け

10

【0207】

以下本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

(ポリエステルユニットを有するハイブリット樹脂製造例1)

ビニル系共重合体として、スチレン1.9mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.15mol、 α -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ポートに入れる。

【0208】

又、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7.0mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.0mol、テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及び2-エチルヘキサン酸錫0.2gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付けてマントルヒーター内においた。

20

【0209】

次に、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145の温度で攪拌しつつ、先の滴下ポートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を4時間掛けて滴下した。次いで200に昇温を行い、4時間反応せしめてポリエステル成分を有する樹脂1を得た。該樹脂中のポリエステルユニット成分は90wt%である。GPCによる分子量測定で、 $M_w = 81000$ 、 $M_n = 3300$ 、 $M_p = 16100$ であった。

30

【実施例1】

【0210】

以下の方法で着色粒子を調製した。

- | | |
|--------------------------|--------|
| ・ハイブリット樹脂1 | 100質量部 |
| ・パラフィンワックス(吸熱ピーク74.8) | 4質量部 |
| ・ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体 | 2質量部 |
| ・シアン顔料(Pigment Blue15:3) | 5質量部 |

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を110で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で20 μ m以下の粒径に微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が6.7 μ m、個数平均径の4 μ m以下が30%になるように選択して着色粒子(分級品)を得た。

40

本発明において使用した外添剤を表1に示す。

【0211】

【表 1】

外添剤	種類	微粒子	表面処理オイル粘度 (mm ² /s)	平均一次粒径d (nm)	長軸径 (nm)	短軸径 (nm)	長軸径/短軸径	比表面積 (m ² /g)	疎水化率 (%)
(A)	A1	ルチル型TiO ₂	ヘキサメチレンジシラン+メチルシロキサンオイル(70)	25	-	-	-	79	87
	A2		シメチルシロキサンオイル(100)+アミノアルキルエーテル(50)	16	-	-	-	93	93
	A3	γ型Al ₂ O ₃	シメチルシロキサンオイル(50)	21	-	-	-	72	85
	A4	ルチル型TiO ₂	シメチルシロキサンオイル(70)+アミノアルキルエーテル(70)	36	-	-	-	52	79
(B)	B1	ルチル型TiO ₂	イソオクチルシロキサン+アミノアルキルエーテル(70)	65	88	40	2.2	31	62
	B2	γ型Al ₂ O ₃	イソオクチルシロキサン+アミノアルキルエーテル(70)	51	62	45	1.4	39	73
	B3	ルチル型TiO ₂	イソオクチルシロキサン+アミノアルキルエーテル(70)	124	234	59	4.0	19	41
	B4	アナターゼ型TiO ₂	イソオクチルシロキサン	40	91	43	2.1	52	78
(C)	C1	ルチル型TiO ₂	イソオクチルシロキサン	32	-	-	-	184	49
	C2		オクチルシロキサン	24	-	-	-	231	52
	C3	SiO ₂	ヘキサメチレンジシラン	40	-	-	-	145	46
	C4		ヘキサメチレンジシラン+アミノアルキルエーテル(70)	19	-	-	-	231	43
(D)	D1	ルチル型TiO ₂	ヘキサメチレンジシラン	23	-	-	-	103	81
	D2		イソオクチルシロキサン	49	-	-	-	32	78

【 0 2 1 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	(A)	da (nm)	添加量 (質量部)	(B)	db (nm)	添加量 (質量部)	(C)	dc (nm)	添加量 (質量部)	(C)	dc (nm)	添加量 (質量部)
外添処方1	A1	25	0.8	B1	65	0.8	C1	32	0.4	-	-	-
外添処方2	↑	25	0.8	B2	51	0.8	↑	32	0.4	-	-	-
外添処方3	A3	21	0.8	B1	65	0.8	C3	40	0.4	-	-	-
外添処方4	A2	16	0.8	B2	51	0.8	↑	40	0.4	-	-	-
外添処方5	A3	21	0.8	B1	65	0.8	C2	24	0.4	-	-	-
外添処方6	A1	25	0.8	↑	65	0.8	C3	40	0.4	-	-	-
外添処方7	↑	25	1.0	↑	65	1.0	C1	32	0.3	C3	40	0.3
外添処方8	A3	21	0.8	B2	51	0.8	↑	32	0.4	-	-	-
外添処方9	A4	36	0.8	↑	51	0.8	C3	40	0.4	-	-	-
外添処方10	↑	36	0.6	B3	124	0.8	C1	32	0.4	-	-	-
外添処方11	↑	36	0.8	B4	40	0.6	↑	32	0.4	-	-	-
外添処方12	↑	36	1.0	↑	40	1.0	C4	19	0.1	-	-	-
外添処方13	-	-	-	B1	65	0.8	C1	32	0.4	-	-	-
外添処方14	A1	25	0.8	-	-	-	↑	32	0.4	-	-	-
外添処方15	↑	25	0.8	B1	65	0.8	-	-	-	-	-	-
外添処方16	D1	23	0.4	B1	65	0.4	C1	32	0.4	-	-	-
外添処方17	A1	25	1.2	D2	49	0.8	↑	32	0.8	-	-	-

上記着色粒子に対して、表 2 に示すように外添処方 1 の微粒子をヘンシェルミキサーにより外添してトナー 1 とした。上記外添剤の添加量は、着色粒子 100 質量部に対して、外添剤 (A) 及び (B) はそれぞれ 0.8 質量部、外添剤 (C) は 0.4 質量部とした。

【0213】

更に、トナー 1 と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子 (平均粒径 4.2 μm) とを、トナー濃度が 6.5 質量% になるように混合し、二成分系現像剤 1 とした。

【0214】

この現像剤 1 で、カラー複写機 CLC-2150 (キヤノン製) の現像器内に感光ドラムのクリーナーを付けた改造機を使用し、単色モードで常温低湿度 (N/L) 環境下 (23 / 5%)、高温高湿度 (H/H) 環境下 (30 / 80%) で画像面積比率 5% のオリジナル原稿を用いて 2 万枚の耐刷試験の評価を行った。

【0215】

表 3 に示すように、2 万枚の耐久後でも初期との帯電変動も小さく、又、常温低湿度環境下 N/L (23 / 5%) と高温高湿度環境下 H/H (30 / 80%) における現像剤の帯電差も少なく良好なものであった。更に、2 万枚耐久後、H/H 環境下において 3 日間放置した現像剤の帯電量を測定したが、大きな帯電変動もなく高品質な画像が得られた。

【0216】

10

20

30

【表 3】

	2万枚コピー後の帯電変化		$\Delta(H/H)-(N/L)$		H/H環境下3日間放置後
	N/L	H/H	初期	2万枚耐久後	
実施例① トナー1	A (0.8)	A (0.5)	A (0.7)	A (1.3)	A (0.9)
実施例② トナー2	A (1.1)	A (0.8)	A (1.0)	A (1.7)	A (1.0)
参考例③ トナー3	A (1.4)	B (2.5)	A (1.0)	A (1.9)	B (2.9)
参考例④ トナー4	A (1.3)	B (3.2)	A (1.3)	B (2.5)	B (3.8)
実施例⑤ トナー5	A (1.5)	A (1.7)	A (1.1)	A (1.9)	A (1.9)
参考例⑥ トナー6	A (1.0)	B (3.3)	A (0.8)	B (3.1)	B (3.7)
実施例⑦ トナー7	A (0.9)	A (1.2)	A (0.9)	A (1.8)	A (1.8)
実施例⑧ トナー8	A (0.9)	A (1.5)	A (0.9)	A (1.6)	A (1.9)
参考例⑨ トナー9	A (1.2)	B (1.3)	A (1.2)	B (3.1)	B (3.0)
参考例⑩ トナー10	A (1.7)	B (2.9)	A (1.7)	B (3.8)	B (3.7)
参考例⑪ トナー11	A (1.2)	B (2.9)	B (2.1)	B (3.7)	C (4.8)
参考例⑫ トナー12	B (2.8)	B (3.5)	B (2.2)	B (3.9)	C (5.6)
比較例① トナー13	B (3.1)	C (5.5)	B (2.5)	D (7.5)	C (5.59)
比較例② トナー14	D (7.2)	D (7.9)	C (5.0)	E (16.3)	D (7.7)
比較例③ トナー15	D (6.6)	D (7.1)	C (5.3)	E (14.7)	E (10.2)
比較例④ トナー16	B (2.8)	C (5.4)	B (3.5)	D (7.9)	C (5.6)
比較例⑤ トナー17	D (6.9)	E (12.5)	B (3.9)	E (19.1)	D (7.9)

又、表 4 に示すように、特にカブリやトナー飛散の起こり易い H / H 環境下においてもそれらの発生はなく、オリジナルを忠実に再現するシアン画像が得られた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で、トナーのドラム付着もなく、安定した品質の画像が得られた。そして、転写効率においても初期とほぼ変わらない良好な転写性が得られ、転写中抜け現象も認められなかった。

【 0 2 1 7 】

10

20

30

40

【表 4】

	カブリ(H/H)		転写効率		中抜け		ドラム上への トナー付着
	初期	2万枚時	初期	2万枚時	初期	2万枚時	
実施例① トナー1	A (0.1)	A (0.2)	A (98)	A (96)	A	A	A
実施例② トナー2	A (0.1)	A (0.2)	A (96)	A (96)	A	A	A
参考例③ トナー3	A (0.2)	B (1.0)	A (97)	A (96)	A	A	A
参考例④ トナー4	A (0.3)	B (1.2)	A (98)	A (96)	A	A	A
実施例⑤ トナー5	A (0.2)	A (0.6)	A (97)	A (96)	A	A	A
参考例⑥ トナー6	A (0.4)	B (0.9)	A (96)	B (94)	A	A	A
実施例⑦ トナー7	A (0.2)	A (0.6)	A (96)	B (95)	A	A	A
実施例⑧ トナー8	A (0.3)	A (0.5)	A (96)	B (94)	A	A	A
参考例⑨ トナー9	A (0.5)	B (1.4)	A (97)	B (93)	A	A	A
参考例⑩ トナー10	A (0.6)	B (1.2)	B (95)	B (94)	A	B (2)	B
参考例⑪ トナー11	A (0.4)	B (1.1)	A (97)	B (95)	A	B (1)	A
参考例⑫ トナー12	B (0.9)	C (1.7)	A (96)	B (93)	A	B (2)	B
比較例① トナー13	A (0.4)	C (1.8)	B (95)	C (91)	D (6)	E (12)	A
比較例② トナー14	B (1.2)	E (4.7)	C (92)	E (82)	B (2)	D (6)	D
比較例③ トナー15	C (1.9)	E (5.6)	B (93)	E (76)	B (2)	D (5)	C
比較例④ トナー16	D (2.7)	E (8.9)	A (98)	C (90)	E (10)	E (12)	C
比較例⑤ トナー17	D (2.9)	E (7.7)	D (88)	E (80)	B (2)	C (3)	D

【実施例 2】

【0218】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 2 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 2 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、環境違いによる帯電差、初期と 2 万枚後の帯電差及び転写効率、中抜けにおいて良好な結果が得られ、安定した高品質の画像が得られた。

【参考例 3・4】

【0219】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 3, 4 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 3, 4 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、2 万枚耐久後において H / H 環境における帯電が僅かに低下し、

且つ、かぶりも発生したが、実用レベル内であった。

[実施例 5]

【0220】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 5 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 5 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、環境違いによる帯電差、初期と 2 万枚後の帯電差及び転写効率、中抜けにおいて良好な結果が得られ、安定した高品質の画像が得られた。

[参考例 6]

【0221】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 6 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 6 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、2 万枚耐久後において H / H 環境における帯電が僅かに低下し、かぶりも確認されたが、実用レベル内であった。

10

[実施例 7・8]

【0222】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 7 , 8 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 7 , 8 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、環境違いによる帯電差、初期と 2 万枚後の帯電差及び転写効率、中抜けにおいて良好な結果が得られ、安定した高品質の画像が得られた。

[参考例 9 ~ 12]

20

【0223】

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 9 ~ 12 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 9 ~ 12 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 及び表 4 に示すように、2 万枚耐久後において H / H 環境における帯電が低下し、かぶりや中抜け現象も確認されたが、実用レベル内であった。

【0224】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 13 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 13 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、初期時から転写中抜け発生レベルが悪く、2 万枚耐久後の N / L 環境と H / H 環境における帯電差も大きく、実施例 1 と比べ劣るものであった。物性測定結果及び評価結果の一覧を表 3 及び 4 に示す。

30

【0225】

< 比較例 2 , 3 >

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 14 , 15 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 14 , 15 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、表 3 に示すように、2 万枚の耐久後と初期との帯電変動、N / L 環境と H / H 環境における帯電差が大きく、更に H / H 環境下において 3 日間放置した現像剤の帯電量の変動も大きなものであった。又、表 4 に示すように、トナーのドラム付着が発生して画像に欠陥があり、実施例 1 と比べ劣るものであった。

40

【0226】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 16 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 16 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、初期時から中抜け発生レベルが悪く、実施例 1 と比べ劣るものであった。物性測定結果及び評価結果の一覧を表 3 及び表 4 に示す。

【0227】

< 比較例 5 >

実施例 1 において、表 2 に示すように外添処方 17 の微粒子を用いたことを除いて、あとはほぼ同様にしてトナー 17 を得た。実施例 1 と同様に耐久試験したところ、2 万枚の

50

耐久後と初期の帯電変動が非常に大きく、更にH/H環境下において3日間放置した現像剤の帯電量の変動も大きなものであり、実施例1と比べ劣るものであった。物性測定結果及び評価結果の一覧を表3及び表4に示す。

【産業上の利用可能性】

【0228】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷、トナージェット方式等を採用する任意の画像形成装置において使用されるトナーに対して適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0229】

【図1】本発明に用いる帯電量測定装置の概略図である。

10

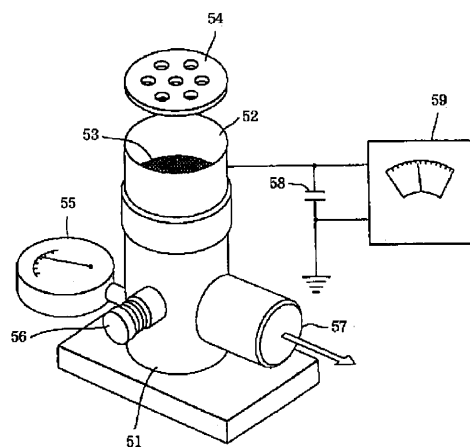
【符号の説明】

【0230】

- 51 吸引機
- 52 測定容器
- 53 スクリーン
- 54 フタ
- 55 真空計
- 56 風量調節弁
- 57 吸引口
- 58 コンデンサー
- 59 電位計

20

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 飯田 育
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 橋本 昭
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 堀田 洋二郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 谷川 博英
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 藤井 勲

- (56)参考文献 特開2001-318487(JP,A)
特開平07-244397(JP,A)
特開2000-172003(JP,A)
特開2000-214627(JP,A)
特開2002-365838(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08