(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3546627号
(P3546627)
(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03G 9/08　G03G 9/08 374
G03G 9/087　G03G 9/08
G03G 9/08 375
G03G 9/08 384

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-13578
(22)出願日　平成9年1月28日(1997.1.28)
(65)公開番号　特開平10-207113
(43)公開日　平成10年8月7日(1998.8.7)
審査請求日　平成13年6月25日(2001.6.25)

前置審査

(73)特許権者　000006079
ミノルタ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル
(74)代理人　100086405
弁理士　河宮　治
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　葉木　雅之
大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　玉置　順一
大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】静電潜像現像用トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤（重合体微粒子を除く）を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が3～7μmで、下記式（1）；

SF1＝｛100π×（最大長）^{2}｝/｛4×（面積）｝（1）

（式中、最大長はトナー粒子の投影像における最大長の平均値を、面積はトナー粒子の投影面積の平均値を表す。）で示されるトナー粒子の形状係数SF1の値が100～130であり、前記外添剤として個数平均粒径が5～70nmでトナー粒子に対する添加量が0.8～3.0重量％である疎水性の無機微粒子Aと、個数平均粒径が80～800nmで1000nm以上の粒子の含有量が20個数％以下である無機微粒子Bとを含有し、無機微粒子Aがシリカ、チタニアおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも１種であり、無機微粒子Bがルチル型チタニアおよびチタン酸ストロンチウムからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項２】

前記無機微粒子Bの添加量がトナー粒子に対して0.5～5重量％であることを特徴とする請求項１記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項３】

前記トナー粒子が水系媒体中で造粒された粒子であることを特徴とする請求項１記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項４】
前記無機微粒子Aの個数平均粒径が5～40nmであり、前記無機微粒子Bの個数平均粒径が100～700nmであることを特徴とする請求項１～請求項３の何れか１項に記載の静電潜像現像用トナー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナーに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、感光体等の静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し、このトナー像を記録紙等の記録部材上に転写する画像形成方法は複写機、プリンター、ファクシミリ等に幅広く用いられており、また複数色のカラートナーを重ね合わせることにより多色画像を再現するフルカラー画像形成装置にも採用されている。
【０００３】
このように種々の画像形成装置に用いられる静電潜像現像用トナーには、それに応じて様々な特性が要求されている。例えば、デジタル方式の画像形成装置においては、多階調画像再現方式として面積階調方式やレーザー強度変調方式が採用されているが、優れた階調画像再現を行うにはいずれの方式においてもトナーに高い流動性が必要とされるが、特にレーザー強度変調方式ではレーザー強度変調による潜像の電荷量の変化に対応したトナー付着量変化により階調再現を行うため、より高い流動性が必要である。また、フルカラー画像形成装置においては各色のトナーを多重転写するためトナーに優れた転写性能が必要である。トナーの転写性を向上させるためには、トナーの静電潜像担持体に対する付着性を小さくする必要があり、それにはトナーの粒子形状を球形化させることやトナー粒子表面に無機微粒子を付着させることが有効である。
【０００４】
また、フルカラートナーでは各色のトナーの混色により色再現を行うため透光性が必要とされ、その結果トナー粒子に用いられるバインダー樹脂にはシャープメルトな溶融特性が必要となる。ところがこのような特性を有するトナーは耐刷時の現像装置内でのストレス等が原因となってトナー凝集が生じ易く、ベタ画像中にこの凝集物が原因となる白抜けが発生し易いという問題がある。
【０００５】
さらに、フルカラートナーではハーフトーンの階調性や粒状性（キメ）に対する要求がモノクロ画像の場合よりも高いため、トナー粒子を小粒径化する必要がある。ところが小粒径化するとより熱やストレス等に弱くなって凝集が生じやすくなり、また流動性やクリーニング性も低下する傾向がある。さらにトナー粒子の小粒径化によって静電潜像担持体に対するトナー粒子の付着力も強くなるため転写性も低下してしまう。
【０００６】
従って、上述した特性を満足させるには種々の技術的な問題が存在する。例えば、画質および転写性を向上させるため小粒径球形トナー粒子を使用した場合、球形トナー粒子がクリーニングブレードをすり抜けて拭き残しが生じ、これが画像ノイズとなってしまう。また、このような小粒径球形トナー粒子の流動性や転写性をより向上させるためにシリカ微粒子やチタニア微粒子等の外添剤を多量に使用すると、トナーに添加された外添剤の量が増加するため、クリーニングブレードを通過して感光体表面に固着する外添剤の量も増加し、この外添剤が核となってこれに他のトナー成分がクリーニングの際にすそを引くように固着して感光体への固着（ＢＳ）の問題が顕著になってしまう。ＢＳが発生しないように上記外添剤の量を減らすと流動性が不十分になるばかりでなく、耐刷時の現像装置内でのストレス等が原因となってトナー凝集が生じ、ベタ画像中の白抜けの問題が生じてしまう。

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上述した問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。
【０００８】
即ち、本発明は、画質や転写性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。
【０００９】
また、本発明は、流動性に優れ、小粒径球形トナーのクリーニング不良の問題および静電潜像担持体へのトナー成分の付着の問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。
【００１０】
また、本発明は、フルカラー画像形成に適した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明は、少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤（重合体微粒子を除く）を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が3～7μmで、下記式（1）；
SF1＝｛100π×（最大長）^{2}｝/｛4×（面積）｝（1）
（式中、最大長はトナー粒子の投影像における最大長の平均値を、面積はトナー粒子の投影面積の平均値を表す。）で示されるトナー粒子の形状係数SF1の値が100～130であり、前記外添剤として個数平均粒径が5～70nmでトナー粒子に対する添加量が0.8～3.0重量％である疎水性の無機微粒子Aと、個数平均粒径が80～800nmで1000nm以上の粒子の含有量が20個数％以下である無機微粒子Bとを含有し、無機微粒子Aがシリカ、チタニアおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも１種であり、無機微粒子Bがルチル型チタニアおよびチタン酸ストロンチウムからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする静電潜像現像用トナーに関する。
【００１２】
【発明の実施の形態】
本発明は、小粒径化された球形トナー粒子に特定の外添剤を使用することにより、上述した問題が解決できることを見出したものである。
【００１３】
本発明においては、体積平均粒径が３～７μｍの範囲にあり、且つ上記式（１）で示される形状係数ＳＦ１が１００～１３０であるトナー粒子を使用する。体積平均粒径が７μｍより大きくなるとフルカラー画像における階調再現性やキメを向上させるという効果が十分に得られなくなり、３μｍより小さいと画像形成装置における取扱い（飛散等）が困難になる。また、ＳＦ１が１３０より大きくなるとトナーを小粒径化した際に転写不良が発生し易くなり、また流動性も低下する。好ましいトナー粒子は体積平均粒径が４～７μｍであり、またＳＦ１が１０３～１２５、より好ましくは１０５～１２０のものである。
【００１４】
なお、上記形状係数ＳＦ１は、例えばトナーの１０００倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真を用いてそのトナー撮像１００個を無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェイスを介して画像解析装置（Luzex III；ニコレ社製）に導入して解析を行い上記（１）式より算出して得られた値である。また、トナーの体積平均粒径はコールターカウンターマルチサイザーII（コールター社製）を用いて測定した。
【００１５】
一方、上述したトナー粒子は小粒径で球状の形状を有しているため、その形状に起因して流動性は向上しているが、フルカラートナーとして使用するにはまだ不十分であり、さらにこのトナー粒子は小粒径化により凝集性が低下している。このため本発明においては個数平均粒径（平均１次粒径）が５～７０ｎｍ、好ましくは５～６０ｎｍで疎水性の無機微

粒子Ａを外添剤として使用する。無機微粒子Ａとしてはシリカ、チタニア、アルミナ等を単独であるいは２種以上併用して使用可能である。無機微粒子Ａのトナー粒子に対する添加量は、０．８～３．０重量％、好ましくは１．０～２．５重量％、より好ましくは１．２～２．０重量％である。０．８重量％より少ないと上記トナー粒子の流動性や凝集性を十分に向上させることができず、ハーフ画像のキメが低下したり、トナー凝集による画像の白抜けの問題が生じてしまう。一方、３．０重量％より多くなるとＢＳが発生しやすくなり、これを防止するために必要となる後述する無機微粒子Ｂの添加量も多くなるためコストアップになり好ましくない。

【００１６】

好ましい無機微粒子Ａとしては個数平均粒径が５～４０ｎｍ、より好ましくは５～３０ｎｍであり、また疎水化度が５０以上のものである。無機微粒子Ａの添加量に対して流動性を効果的に向上させる観点から、無機微粒子Ａとして１種の微粒子を用いる場合は個数平均粒径５～４０ｎｍのものを使用する必要があり、また２種以上の微粒子を併用する場合にも個数平均粒径５～４０ｎｍのものを使用することが好ましい。

【００１７】

無機微粒子Ａを表面処理するための疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等が使用可能である。シランカップリング剤としては、例えば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、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、ベンジルジメチルクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキサデシルトリメトキシシラン、ｎ－オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－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等が使用可能であり、シリコーンオイルとしては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が使用可能である。

【００１８】

上記トナー粒子に無機微粒子Ａを外添したトナーは流動性および凝集性が改善されているが、その一方で無機微粒子Ａを０．８重量％以上添加しているため、無機微粒子Ａの添加が原因となるＢＳの問題が生じてしまう。また、上記トナー粒子は小粒径で球状であるためクリーニング不良（拭き残し）が生じやすいという問題もある。これらの問題を解消するために、本発明においては個数平均粒径が８０～８００ｎｍ、好ましくは１００～７００ｎｍ、より好ましくは１５０～６００ｎｍで、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量が２０個数％以下、好ましくは１０個数％以下である無機微粒子Ｂをトナー粒子に外添混合する。さらに好ましくは８００ｎｍ以上の粒子の含有量が２０個数％以下、好ましくは１０個数％以下であるものである。このような無機微粒子Ｂを使用することにより、小粒径球形トナー粒子の拭き残しの問題、無機微粒子Ａの添加によって生じるＢＳの問題を感光体の傷の発生等の弊害を伴うことなく解消することができる。これは無機微粒子Ｂがクリーニングブレードでその他の微粒子の通過を阻止する優れた特性を有するためであると考えられる。

【００１９】

無機微粒子Ｂの個数平均粒径が８０ｎｍより小さいとトナー粒子の拭き残し防止やＢＳ防止の効果が不十分となり、８００ｎｍより大きいとトナー粒子表面から脱離しやすくなってトナー粒子表面に付着して存在させることが困難になるとともに感光体を傷付け易くなる。また、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量が２０個数％より多くなると、トナー中においてトナー粒子表面に付着保持されずに遊離して存在する無機微粒子Ｂが増加してしまい上記効果が低下する。また、個数平均粒径が８００ｎｍより大きい場合や１０００ｎｍ以上の粒子の含有量が２０個数％より多い場合には、透光性カラートナーとして使用した際

にトナーの透光性に影響を及ぼしたり、また、繰り返し画像形成を行った場合のブレードクリーニング時に、あるいはフルカラー画像形成装置等では転写ドラムによる押圧転写時に感光体を傷つけ易くなる。

【００２０】

無機微粒子Ｂとしては、シリカ、チタニア、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化クロム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の微粒子を単独であるいは２種以上併用して使用可能である。好ましい無機微粒子はルチル型のチタニアあるいはチタン酸ストロンチウムである。特に好ましいものはチタン酸ストロンチウムで、上記個数平均粒径を有する焼結凝集体粒子を含有しているものである。この焼結凝集体粒子はチタン酸ストロンチウムの１次粒子の焼結凝集体で葡萄の房状の形状を有している。

【００２１】

無機微粒子Ｂはトナー粒子に対して０．３～５．０重量％、好ましくは０．５～３．０重量％添加する。添加量が０．３重量％より少ないとＢＳ防止の効果やカブリ防止等の効果が不十分となり、５重量％より多いと特に特性面での影響はないもののコストアップにつながり、また添加量が多くなりすぎるとカラートナーの透光性を低下させる恐れがあるためである。

【００２２】

なお、無機微粒子Ｂは前記疎水化剤やアミノカップリング剤、アミノシリコーンオイル等で表面処理されていてもよい。

【００２３】

トナー粒子に対する上記無機微粒子ＡおよびＢの外添処理はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合することにより行うことができる。

【００２４】

本発明において、トナー粒子の製造方法は従来よりトナー粒子の製法として公知の方法により得ることができ限定されるものではないが、粉砕法ではその製法上トナーを小粒径化すると微小粒子の含有量が多くなってしまうこと、およびトナー粒子形状が不定形となるためこれを球形化する処理が必要となること等から好ましくない。従って、本発明では特に水系媒体等の湿式中で造粒されたトナー粒子を用いることが好ましい。湿式中で造粒されたトナー粒子としては、例えば、重合性単量体を含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中の重合性単量体を重合させることにより得られたトナー粒子、あるいはバインダー樹脂とこれを溶解可能な疎水性有機溶剤とを含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中から有機溶剤を除去することにより得られたトナー粒子等が挙げられる。また、このように湿式中でトナー粒子を得る際にトナー組成物として芯および被覆層を形成する材料を含有させて得られるカプセルトナー粒子も使用可能である。

【００２５】

上記重合性単量体を含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中の重合性単量体を重合させる方法に使用可能な重合性単量体としてはビニル系の単量体が使用可能であり、例えば、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、α－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、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ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸３－（メチル）ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸

ｎ－ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸３－（メチル）ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。

【００２６】

また、重合開始剤としては油溶性の重合開始剤が使用でき、例えば、２，２’ーアゾビス（２，４ージメチルバレロニトリル、２，２’ーアゾビスイソブチロニトリル、１，１’ーアゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’ーアゾビス－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル等のアゾ系の重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系の重合開始剤等が挙げられる。

【００２７】

また、水系媒体中に懸濁された粒子の安定化を図るために分散安定剤を添加してもよく、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、トラガント、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等の界面活性剤、その他アルギン酸塩、カゼイン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、水酸化チタン、金属酸化物等が挙げられる。

【００２８】

上記バインダー樹脂とこれを溶解可能な疎水性有機溶剤とを含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中から有機溶剤を除去する方法に使用できるバインダー樹脂としては、公知のものを使用することができ、例えばスチレン系樹脂、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂、スチレンーアクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂等を挙げることができ、これらを単独でまたは混合して使用することができる。また、上述した分散安定剤を使用してもよい。

【００２９】

このようなトナー粒子はバインダー樹脂および着色剤以外に、荷電制御剤、ワックス等の所望の添加剤を含有していてもよい。

【００３０】

本発明のトナーに用いる着色剤としては、公知のものを使用することができ特に限定されるものではない。着色剤の含有量はバインダー樹脂１００重量部に対して２～１５重量部が好ましい。

【００３１】

荷電制御剤としては、公知の荷電制御剤を使用することができ、特に限定されるものではない。また、カラートナーに用いる荷電制御剤はカラートナーの色調、光透過性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えばサリチル酸誘導体の亜鉛錯体等のサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素４級アンモニウム塩系化合物等の荷電制御剤を使用することが好ましい。上記サリチル酸金属錯体としては例えば特開昭５３－１２７７２６号公報、特開昭６２－１４５２５５号公報等に記載のものが、カリックスアレン系化合物としては例えば特開平２－２０１３７８号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平２－２１９６７号公報等に記載のものが、また含フッ素４級アンモニウム塩系化合物としては例えば特開平３－１１６２号公報等に記載のものが使用可能である。このような荷電制御剤を添加する場合は、結着樹脂１００重量部に対して０．１～１０重量部、好ましくは０

．５～５．０重量部使用することが好ましい。
【００３２】
本発明のトナーは、キャリアと混合して用いる２成分現像剤用トナーとして、またキャリアを使用しない１成分現像剤用トナーとして使用可能である。
【００３３】
本発明のトナーと組み合わせて使用するキャリアとしては、従来より二成分現像剤用のキャリアとして公知のものを使用することができ、例えば、鉄やフェライト等の磁性体粒子からなるキャリア、このような磁性体粒子を樹脂で被覆してなる樹脂コートキャリア、あるいは磁性体微粉末を結着樹脂中に分散して成るバインダー型キャリア等を使用することができる。これらのキャリアの中でも、被覆樹脂としてシリコーン系樹脂、オルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂（グラフト樹脂）またはポリエステル系樹脂を用いた樹脂コートキャリアを使用することがトナースペント等の観点から好ましく、特にオルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂にイソシアネートを反応させて得られた樹脂で被覆したキャリアが、耐久性、耐環境安定性および耐スペント性の観点から好ましい。上記ビニル系単量体としてはイソシアネートと反応性を有する水酸基等の置換基を有する単量体を使用する必要がある。また、キャリアの体積平均粒径は２０～１００μｍ、好ましくは２０～６０μｍのものを使用することが高画質の確保とキャリアかぶり防止の観点から好ましい。
【００３４】
【実施例】
以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、これに限定されるものではない。
【００３５】
（トナー粒子１の製造）
スチレン１７０重量部、ｎ－ブチルアクリレート３０重量部、シアン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）１０重量部、スチレンーメタクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体（８５：５：１０、重量平均分子量５８０００）５重量部、パラフィンワックス（融点７０℃）４０重量部、荷電制御剤（サリチル酸クロム錯体：Ｅ－８１：オリエント化学工業社製）５重量部、２，２’ーアゾビス（２，４ージメチルバレロニトリル）１０重量部、を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化燐酸カルシウム４重量％を分散させた水性媒体１２００重量部に上記重合性組成物を投入し、ＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて１５分間攪拌して、水性媒体中に約５μｍの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら８０℃まで昇温し１０時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化燐酸カルシウムを溶解した後、ろ過／水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径４．９μｍのトナー粒子１を得た。このトナー粒子１の形状係数ＳＦ１は１０７であった。
【００３６】
（トナー粒子２の製造）
スチレン１６５重量部、ｎ－ブチルアクリレート３５重量部、シアン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）１３重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物／テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、重量平均分子量７０００、酸価１３ＫＯＨｍｇ／ｇ）９重量部、パラフィンワックス（融点７０℃）６０重量部、荷電制御剤（サリチル酸クロム錯体：Ｅ－８１：オリエント化学工業社製）２重量部、２，２’ーアゾビス（２，４ージメチルバレロニトリル）１０重量部、を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化燐酸カルシウム４重量％を分散させた水性媒体１２００重量部に上記重合性組成物を投入し、ＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて１５分間攪拌して、水性媒体中に約６μｍの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら８０℃まで昇温し１０時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化燐酸カルシウムを溶解した後、ろ過／水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径６．１μｍのトナー粒子２を得た。このト

ナー粒子２の形状係数ＳＦ１は１０５であった。
【００３７】
（トナー粒子３の製造）
スチレン１６５重量部、ｎ－ブチルアクリレート３５重量部、シアン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）１３重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物／テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、重量平均分子量７０００、酸価１３ＫＯＨｍｇ／ｇ）９重量部、パラフィンワックス（融点７０℃）６０重量部、荷電制御剤（サリチル酸クロム錯体：Ｅ－８１：オリエント化学工業社製）２重量部、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１０重量部、を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化燐酸カルシウム４重量％を分散させた水性媒体１２００重量部に上記重合性組成物を投入し、ＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて１５分間攪拌して、水性媒体中に約６μｍの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら８０℃まで昇温し１０時間反応させた。得られたスラリーを、これと同体積の直径１ｍｍのガラスビーズのメディアとともに湿式メディア型分散機に導入して１分間処理した。冷却後３５０μｍのメッシュでガラスビーズを除去し、その後塩酸により水酸化燐酸カルシウムを溶解した後、ろ過／水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径５．８μｍのトナー粒子３を得た。このトナー粒子３の形状係数ＳＦ１は１２３であった。
【００３８】
（トナー粒子４の製造）
ポリエステル樹脂（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物／ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物／フマール酸／テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、軟化点１００℃、ガラス転移点が５８℃、酸価３．５ＫＯＨｍｇ／ｇ）１００重量部をトルエン４００重量部に溶解した溶液と、シアン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）６重量部と、荷電制御剤（サリチル酸亜鉛錯体：Ｅ－８４：オリエント化学工業社製）２重量部とをボールミルに入れ３時間混合分散させて着色樹脂溶液を得た。得られた着色樹脂溶液１００重量部をＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて攪拌し、ここに水酸化燐酸カルシウム３．５重量％を分散させ且つラウリル硫酸ナトリウム０．１重量％を溶解させた水性媒体を徐々に添加した。水性媒体を約１５０重量部添加したところで転相が生じた。この時点で水性媒体の添加を止めさらに１０分間攪拌した。攪拌終了後、６５℃、８０ｍｍＨｇの条件下でトルエンを除去し、塩酸により水酸化燐酸カルシウムを溶解した後、ろ過／水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径５．１μｍのトナー粒子４を得た。このトナー粒子４の形状係数ＳＦ１は１１２であった。
【００３９】
（トナー粒子５の製造）
スチレン－アクリル共重合樹脂（スチレン／ｎ－ブチルアクリレートから得られたスチレン－アクリル共重合樹脂、軟化点７５．３℃、ガラス転移点４０．５℃）１００重量部、シアン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）６重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物／テレフタル酸／ドデセニル無水コハク酸から得られたポリエステル樹脂、軟化点１１０℃、ガラス転移点６３℃、酸価１０ＫＯＨｍｇ／ｇ）１５重量部、ポリプロピレンワックス（ビスコール５５０Ｐ；三洋化成社製）５重量部を混合した後、混合物を２軸押出混練機で混練し冷却後粉砕した。この粉砕物４０重量部、スチレン５０重量部、ｎ－ブチルアクリレート１５重量部、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル２．５重量部を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化燐酸カルシウム４重量％を分散させた水性媒体５６０重量部と上記重合性組成物２４０重量部をＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて５℃で２分間攪拌した。次に窒素雰囲気下で攪拌しながら８５℃まで昇温し１０時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化燐酸カルシウムを溶解した後、ろ過／水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径４．８μｍで外殻がポリエステルであるトナー粒子

５を得た。このトナー粒子５の形状係数ＳＦ１は１０８であった。
【００４０】
（トナー粒子６～７の製造）
トナー粒子４の製造で用いたポリエステル樹脂とマゼンタ顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）とを樹脂：顔料が７：３の重量比になるように加圧ニーダーに仕込み混練した。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉砕し顔料マスターバッチを得た。
【００４１】
上記ポリエステル樹脂９３重量部、上記顔料マスターバッチ１０重量部、荷電制御剤（サリチル酸亜鉛錯体：Ｅ－８４：オリエント化学工業社製）２重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物を２軸押出混練機で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉砕、ジェットミルで微粉砕し、さらに風力分級機で分級し、微粉砕および分級条件の調整により体積平均粒径が３．１μｍで形状係数ＳＦ１が１５７のトナー粒子６、体積平均粒径が５．３μｍで形状係数ＳＦ１が１６１のトナー粒子７および体積平均粒径が７．４μｍで形状係数ＳＦ１が１６８のトナー粒子８を得た。
【００４２】
（キャリア製造例）
攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量５００ｍｌのフラスコにメチルエチルケトンを１００重量部仕込んだ。別に窒素雰囲気下８０℃でメチルメタクリレートを３６．７重量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレートを５．１重量部、３－メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランを５８．２重量部および１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリルを１重量部を、メチルエチルケトン１００重量部に溶解させて得られた溶液を２時間にわたり反応容器中に滴下し５時間熟成させた。
【００４３】
得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト（ＮＣＯ％＝６．１％）をＯＨ／ＮＣＯモル比率が１／１となるように調整した後メチルエチルケトンで希釈して固形比３重量％であるコート樹脂溶液を調整した。
【００４４】
コア材として焼成フェライト粉Ｆ－３００（体積平均粒径：５０μｍ、パウダーテック社製）を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が１．５重量％になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オーブン中にて１６０℃で１時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き１０６μｍと７５μｍのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリアを得た。
【００４５】
（実施例１）
上記で得られたトナー粒子１に対して、疎水性チタニア微粒子（平均１次粒径３０ｎｍのアナターゼ型チタニア微粒子をｎ－ブチルトリメトキシシランで疎水化処理したもの、疎水化度６０）１．５重量％と、チタン酸ストロンチウム微粒子（個数平均粒径５００ｎｍ、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量１０個数％）１．５重量％をヘンシェルミキサーで混合しトナー１を得た。
【００４６】
（実施例２）
実施例１において、チタン酸ストロンチウム微粒子として個数平均粒径２００ｎｍ、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量０個数％のものを使用する以外は同様にしてトナー２を得た。
【００４７】
（実施例３）
実施例１において、チタン酸ストロンチウム微粒子に代えてルチル型チタニア微粒子（個数平均粒径４００ｎｍ、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量５個数％）を使用する以外は同

様にしてトナー３を得た。
【００４８】
（実施例４）
実施例１において、疎水性チタニア微粒子として平均１次粒径１５ｎｍのアナターゼ型チタニア微粒子をｎ－ブチルトリメトキシシランで疎水化処理した微粒子（疎水化度６０）を使用する以外は同様にしてトナー４を得た。
【００４９】
（実施例５）
実施例１において、疎水性チタニア微粒子に代えて疎水性シリカ微粒子（平均１次粒径２０ｎｍのシリカ微粒子をヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したもの、疎水化度６０）を使用する以外は同様にしてトナー５を得た。
【００５０】
（実施例６）
実施例１において、疎水性チタニア微粒子の添加量を０．７重量％に変更し、さらに平均１次粒径５０ｎｍのアナターゼ型チタニア微粒子をｎ－ブチルトリメトキシシランで疎水化処理した疎水化度６０の疎水性チタニア微粒子０．８重量％を添加する以外は同様にしてトナー６を得た。
【００５１】
（実施例７）
実施例１において、トナー粒子２を使用すること以外は同様にしてトナー７を得た。
【００５２】
（実施例８）
実施例１において、トナー粒子３を使用すること以外は同様にしてトナー８を得た。
【００５３】
（実施例９）
実施例１において、トナー粒子４を使用すること以外は同様にしてトナー９を得た。
【００５４】
（実施例１０）
実施例１において、トナー粒子５を使用すること以外は同様にしてトナー１０を得た。
【００５５】
（比較例１）
疎水性チタニア微粒子の添加量を０．５重量％にすること、およびチタン酸ストロンチウム微粒子を添加しないこと以外は実施例１と同様にしてトナー１１を得た。
【００５６】
（比較例２）
比較例１において、疎水性チタニア微粒子の添加量を１．５重量％にすること以外は同様にしてトナー１２を得た。
【００５７】
（比較例３）
実施例１において、チタン酸ストロンチウム微粒子として個数平均粒径１０００ｎｍ、１０００ｎｍ以上の粒子の含有量５０個数％のものを使用する以外は同様にしてトナー１３を得た。
【００５８】
（比較例４）
実施例１において、トナー粒子６を使用すること以外は同様にしてトナー１４を得た。
【００５９】
（比較例５）
実施例１において、トナー粒子７を使用すること以外は同様にしてトナー１５を得た。
【００６０】
（比較例６）

実施例１において、トナー粒子８を使用すること以外は同様にしてトナー１６を得た。

【００６１】

（現像剤の調整）

トナー１～１６を上記製造例で得られたキャリアと、トナー混合比が５重量％となるように混合して現像剤を調整した。これらの現像剤についてデジタルフルカラー複写機ＣＦ９００（ミノルタ社製）を用いてＮ／Ｎ環境下（２５℃、５０％）でＢ／Ｗ１５％の画像を５０００枚耐刷し、以下の評価を行った。結果を表１に示す。

【００６２】

（凝集性（白抜け））

各現像剤について、ＣＦ９００を用いてＮ／Ｎ環境下でＢ／Ｗ１５％の画像を５０００枚耐刷した。耐刷後Ａ３の紙上に全面ベタ画像（ＩＤ＝１．２）を３枚画出しし、以下の基準で評価を行い３枚の平均値を評価結果とした。評価基準は、ベタ画像中に２mm^2以上の大きさでベタ画像のＩＤの１／２以下のＩＤの画像ムラ（白抜け）が発生している場合を×、上記白抜けは発生していないが画像中に０．３μｍ程度の凝集物の核が観察されその周囲の画像濃度が若干低下している部分が画像中に３個所以上認められるものを△、３個所未満であるものを○、全く生じていないものを◎とした。

【００６３】

（階調性（ハーフトーン画像のキメ））

０～２５６階調のグラデーションパターンを作成して、ハイライト部からベタ部までザラツキ感のない均一な画像が得られているものを○、ハイライト部においてザラツキ感はあるものの実用上問題のないものを△、中間濃度域からハイライト部においてザラツキ感やムラが生じているものを×として評価した。

【００６４】

（クリーニング拭き残し）

耐刷後の有機感光体上を目視観察した際にクリーニングブレードをすり抜けたトナー粒子の付着が見られないものを○、若干トナー粒子の付着は見られるものの画像上にはノイズが見られないものを△、トナー粒子の付着が見られ画像上にもノイズが生じているものを×として評価した。

【００６５】

（感光体上のトナー成分の固着（ＢＳ））

耐刷後の有機感光体上の目視観察による評価および電子顕微鏡観察による評価、および耐刷後のべた画像の目視観察による評価を行った。電子顕微鏡観察によっても感光体上に外添剤の固着が認められなかったものを◎、電子顕微鏡観察では感光体上に外添剤の固着が認められるものの、目視観察では外添剤の固着が認められず、また画像ノイズも発生していないものを○、目視観察で感光体上に外添剤やトナー成分の固着が認められるものの画像ノイズの生じていないものを△、目視観察で感光体上に外添剤やトナー成分の固着が認められ、画像上にもこれがノイズとして認められるものを×とした。

【００６６】

（感光体傷）

耐刷後の有機感光体表面の目視評価を行い、感光体表面に傷がないものを○、感光体表面が薄く曇ったように見えるものを△、感光体表面に引っ掻き傷が見られるものを×として評価した。

【００６７】

（転写性）

転写性についてはデジタル複写機（Ｄｉ３０；ミノルタ社製）を用いて感光体上にパッチパターンを現像し、これを転写紙に転写した直後にこの転写紙を抜き取り、感光体上のトナー付着量に対する転写紙上のトナー付着量の割合を転写効率とし、転写効率９５％以上を◎、９０％以上９５％未満を○、８５％以上９０％未満を△、８５％未満を×として評価した。

【００６８】

【表１】

	トナー	凝集性	転写性	階調性	クリーニング性		
					拭残し	BS	感光体傷
実施例１	1	○	○	○	○	◎	○
実施例２	2	○	○	○	○	○	○
実施例３	3	○	○	○	○	○	○
実施例４	4	○	○	○	○	◎	○
実施例５	5	○	○	○	○	◎	○
実施例６	6	○	○	○	○	◎	○
実施例７	7	◎	◎	○	○	◎	○
実施例８	8	○	△	○	○	◎	○
実施例９	9	○	○	○	○	◎	○
実施例10	10	○	○	○	○	◎	○
比較例１	11	×	×	×	×	○	○
比較例２	12	○	△	○	×	×	○
比較例３	13	○	○	○	△	△	×
比較例４	14	×	×	○	○	◎	○
比較例５	15	△	×	○	○	◎	○
比較例６	16	○	△	△	○	◎	○

【００６９】

【発明の効果】

本発明によれば、画質や転写性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することができる。

【００７０】

また、本発明によれば、流動性に優れ、小粒径球形トナーのクリーニング不良の問題および静電潜像担持体へのトナー成分の付着の問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することができる。

【００７１】

また、本発明によれば、フルカラー画像形成に適した静電潜像現像用トナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　新井　健
大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　福田　洋幸
大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

審査官　菅野　芳男

(56)参考文献　特開昭６０－１３６７５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２８１７４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７２１３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２７１７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G03G　9/08