

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-142959

(P2020-142959A)

(43) 公開日 令和2年9月10日(2020.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 33/12 (2006.01)</b>	CO1B 33/12 Z	2H500
<b>GO3G 9/08 (2006.01)</b>	GO3G 9/08	4G072
<b>GO3G 9/097 (2006.01)</b>	GO3G 9/097 375	
	GO3G 9/097 371	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2019-40722 (P2019-40722)	(71) 出願人	000238164 扶桑化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目3番10号
(22) 出願日	平成31年3月6日(2019.3.6)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	面川 一意 京都府福知山市長田野町1丁目5番地 扶桑化学工業株式会社京都事業所内
		(72) 発明者	根岸 佑馬 京都府福知山市長田野町1丁目5番地 扶桑化学工業株式会社京都事業所内
		(72) 発明者	夫馬 康博 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 扶桑化学工業株式会社東京研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性シリカ粉末及びトナー樹脂粒子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 粒子径が小さく、粒度分布が狭く、疎水化度が高く、且つ、有機酸を僅かに含む疎水性シリカ粉末及びそれを表面に有するトナー樹脂粒子の提供。

【解決手段】 レーザー回折法により測定される粒子径(D<sub>50</sub>)が300nm以下、粒度分布指標(D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub>)が3.0以下、疎水化度60容積%以上、及び有機酸の含有濃度が1~300ppmである、疎水性シリカ粉末。飽和水分量が4.0質量%以上である、疎水性シリカ粉末。<sup>29</sup>Si-固体NMRスペクトルにおいて、10~15ppmの範囲内に化学シフトの中心値を有するピークが存在する、疎水性シリカ粉末。疎水性シリカ粉末を含む、トナー樹脂粒子。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

レーザー回折法により測定される粒子径 ( $D_{50}$ ) が 300 nm 以下、粒度分布指標 ( $D_{90}/D_{10}$ ) が 3.0 以下、疎水化度が 60 容積% 以上、及び有機酸の含有濃度が 1 ~ 300 ppm である、疎水性シリカ粉末。

## 【請求項 2】

疎水化度が 65 容積% 以上である、請求項 1 に記載の疎水性シリカ粉末。

## 【請求項 3】

飽和水分量が 4.0 質量% 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の疎水性シリカ粉末。

## 【請求項 4】

$^{29}\text{Si}$ -固体 NMR スペクトルにおいて、10 ~ 15 ppm の範囲内に化学シフトの中心値を有するピークが存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の疎水性シリカ粉末。

10

## 【請求項 5】

表面に請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の疎水性シリカ粉末を含む、トナー樹脂粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、疎水性シリカ粉末及びトナー樹脂粒子に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

疎水性シリカ粉末は、例えば、ゾルゲル法により得られるシリカ粒子の分散液（すなわち、コロイダルシリカ）に疎水化剤を添加し、シリカ粒子の表面を疎水化することにより得られる（例えば、特許文献 1 ~ 3）。この疎水化処理は、処理対象が液中分散しているため、「湿式疎水化処理」という。

## 【0003】

特許文献 1 では、コロイダルシリカ中のシリカに対して 30 質量% の疎水化剤を 35 で 1 時間反応させる条件等で湿式疎水化処理が行われている。このような処理により得られた疎水性シリカ粉末は、27 ~ 61 容積% の疎水化度を達成している。

30

## 【0004】

特許文献 2 では、コロイダルシリカ中のシリカに対して 20 質量% の疎水化剤を 65 で反応させる条件等で湿式疎水化処理が行われている。しかし、このような処理により得られた疎水性シリカ粉末は、文献中に記載された一次粒子の分散性試験において、水 40 g 及びメタノール 1 g の混合液に分散することから、十分に高い疎水化度は得られていない。

## 【0005】

特許文献 3 では、シリカの酸性水性分散体（約 pH 3）に 2-プロパノール、次いでオクチルトリエトキシシランを加えて反応させ、得られた反応混合物に水酸化アンモニウムの水溶液を加え、加熱攪拌し、噴霧乾燥することにより疎水性シリカ粉末を得ている。

40

## 【0006】

また、疎水性シリカ粉末は、例えば、コロイダルシリカから溶媒を留去して得られる親水性シリカ粉末、又は金属シリコンの酸化反応により得られるシリカ粉末を疎水化剤と反応させ、シリカ粉末の表面を疎水化することによって得ることもできる（例えば、特許文献 4 及び 5）。この疎水化処理は、処理対象が粉末であるため、「乾式疎水化処理」という。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2012 - 031045 号公報

50

- 【特許文献2】特開2012-006796号公報  
 【特許文献3】特開2013-139389号公報  
 【特許文献4】特開2012-149169号公報  
 【特許文献5】国際公開第2013/018704号  
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1の湿式疎水化処理方法では、湿式疎水化処理後に凝析剤を添加して過によりシリカ粉末を得ているが、この方法では、シリカ粒子の凝集物が生じやすく、疎水性シリカ粉末中の粗粒の含有率が大きくなる。また、特許文献2の湿式疎水化処理方法では、十分に高い疎水化度は得られない。

10

【0009】

特許文献3の湿式疎水化処理方法では、シリカ粒子の凝集物が生じやすく、疎水性シリカ粉末の粒径が大きくなり、粉末自体の分散性も悪くなる。

【0010】

一方、特許文献4及び5に記載の乾式疎水化処理により得られる疎水性シリカ粉末は、乾式疎水化処理によりシリカ粒子が凝集し、疎水性シリカ粉末中の粗粒含有率が大きくなる。

【0011】

このような疎水性シリカ粉末をトナー樹脂粒子の外添剤として用いると、トナー樹脂粒子の表面にシリカ粒子を均一に分散させることが困難であり、トナー樹脂粒子の表面を被覆するためには、より多くのシリカ粉末が必要になり、経済性が悪いという問題が生じる。

20

【0012】

そこで、本発明は、粒子径が小さく、粒度分布が狭く、疎水化度が高く、且つ、有機酸を僅かに含む疎水性シリカ粉末及びそれを表面に有するトナー樹脂粒子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、コロイダルシリカの湿式疎水化処理において有機酸を少量添加することによって、飽和水分量が高いにもかかわらず、高度に疎水化された疎水性シリカ粉末が得られること、このようにして得られた疎水性シリカ粉末は一次粒子への解砕性に優れ、粗粒含有量が低減することで粉末全体の粒度分布を狭くすることができ、例えば、トナー樹脂粒子の表面に均一に分散させることができることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいてさらに検討を重ねて本発明を完成した。

30

【0014】

すなわち、本発明は、次の態様を含む。

項1.

レーザー回折法により測定される粒子径 ( $D_{50}$ ) が300nm以下、粒度分布指標 ( $D_{90}/D_{10}$ ) が3.0以下、疎水化度が60容積%以上、及び有機酸の含有濃度が1~300ppmである、疎水性シリカ粉末。

40

項2.

疎水化度が65容積%以上である、項1に記載の疎水性シリカ粉末。

項3.

飽和水分量が4.0質量%以上である、項1又は2に記載の疎水性シリカ粉末。

項4.

$^{29}\text{Si}$ -固体NMRスペクトルにおいて、10~15ppmの範囲内に化学シフトの中心値を有するピークが存在する、項1~3のいずれか一項に記載の疎水性シリカ粉末。

項5.

50

表面に項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の疎水性シリカ粉末を含む、トナー樹脂粒子。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、粒子径が小さく、粒度分布が狭く、疎水化度が高く、且つ、有機酸を僅かに含む疎水性シリカ粉末を提供することができる。該疎水性シリカ粉末は、例えば、トナー樹脂粒子の外添剤として極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の疎水性シリカ粉末及びトナー樹脂粒子について詳細に説明する。

【0017】

10

< 疎水性シリカ粉末 >

疎水性シリカ粉末は、下記(1)~(4)の物性を有する：

- (1) レーザー回折法により測定される粒子径( $D_{50}$ )が300nm以下、
- (2) 粒度分布指標( $D_{90}/D_{10}$ )が3.0以下、
- (3) 疎水化度が60容積%以上、及び
- (4) 有機酸の含有濃度が1~300ppm。

【0018】

(1) 粒子径( $D_{50}$ )

本発明の疎水性シリカ粉末の $D_{50}$ は300nm以下である。疎水性シリカ粉末の $D_{50}$ の上限は、例えばトナー樹脂粒子の表面を均一に被覆する点から、250nmが好ましく、220nmがより好ましい。また、疎水性シリカ粉末の $D_{50}$ の下限は、特に制限されず、通常、10nm程度であり、30nmが好ましく、50nmがより好ましく、70nmがさらに好ましい。

20

【0019】

疎水性シリカ粉末の $D_{50}$ は、慣用のレーザー回折法粒度分布計を用いてレーザー回折法により測定することができる。具体的には、半導体レーザー(例えば、波長650nm)で照射された疎水性シリカ粉末の散乱光強度のパターンを、Mie散乱理論から求められる理論的な散乱光強度のパターンと比較することにより、疎水性シリカ粉末の体積基準の粒度分布を取得し、該粒度分布のメジアン値を計算することにより、 $D_{50}$ を算出することができる。

30

【0020】

疎水性シリカ粉末の $D_{50}$ の測定において、疎水性シリカ粉末をエタノールに添加し、出力10Wの超音波を1分間照射したエタノール分散液を測定試料とする。指定した超音波照射条件は、比較的弱い分散条件であり、この条件で一次分散する疎水性シリカ粉末は粒子間の凝集性が弱いことを示す。このような疎水性シリカ粉末は、凝集体が少なく、トナー樹脂粒子などに添加した場合、トナー樹脂粒子の表面に均一分散する。

【0021】

(2) 粒度分布指標( $D_{90}/D_{10}$ )

本発明の疎水性シリカ粉末の $D_{90}/D_{10}$ は3.0以下である。疎水性シリカ粉末の $D_{90}/D_{10}$ は、数値が小さいほど粒度分布が狭い(又は粗粒含有率が少ない)ことを意味する。疎水性シリカ粉末の $D_{90}/D_{10}$ の上限は、2.8が好ましく、2.6がより好ましい。また、疎水性シリカ粉末の $D_{90}/D_{10}$ の下限は、特に制限されず、通常、1.5程度である。

40

【0022】

疎水性シリカ粉末の $D_{90}/D_{10}$ は、前記 $D_{50}$ と同様に、慣用のレーザー回折法粒度分布計により体積基準の粒度分布を取得し、該粒度分布に基づいて算出することができる。

【0023】

(3) 疎水化度

本発明の疎水性シリカ粉末は高度に疎水化されており、疎水化度60容積%以上である

50

。疎水性シリカ粉末の疎水化度の下限は、65容積%が好ましく、より好ましくは68容積%であり、さらに好ましくは70容積%である。疎水性シリカ粉末の疎水化度の上限は、特に制限されず、通常、99容積%程度である。

【0024】

疎水性シリカ粉末の疎水化度は、純水50mLに粉末試料0.2gを添加し、マグネッ  
トスターラーによって攪拌しながらメタノールを液中添加し、粉末試料が完全に分散する  
までに添加したメタノール量XmLから算出する。疎水化度は、式： $\{ (X) / (50 + X) \} \times 100$ により算出される。

【0025】

(4) 有機酸の含有濃度

本発明の疎水性シリカ粉末は、有機酸を微量含んでおり、有機酸の含有濃度は、疎水性  
シリカ粉末に対して1~300ppmであり、5~200ppmが好ましく、10~10  
0ppmがより好ましい。このような範囲では、疎水性シリカ粉末の疎水化度はより一層  
高く、且つ、優れた解砕性を有する。

10

【0026】

有機酸の含有濃度は、メタノールに粉末試料を湿潤させた後に純水を加えて調製した抽  
出液の有機酸を定量し、これを有機酸の含有濃度として算出する。具体的には、粉末試料  
0.3gにメタノールを3mL添加し振とうした後、純水27mLを加え室温にて1時間  
振とうし、抽出液をろ過した後、イオンクロマトグラフィーにより抽出液中の有機酸を定  
量する(Yppm)。疎水性シリカ粉末中の有機酸の含有濃度は、式： $(Y) \div (\text{粉末試料の仕込質量}(g)) \times \{ (\text{メタノールの仕込質量}(g)) + (\text{水の仕込質量}(g)) \}$ により  
算出される。

20

【0027】

有機酸は、1又は2以上の酸性基を有していてもよい。有機酸としてはカルボン酸、ス  
ルホン酸などが挙げられる。有機酸は、ヒドロキシ酸であってもよい。有機酸の具体例と  
しては、例えば、ギ酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、メタンカルボン酸、また  
はこれらの組合せが挙げられる。これらのうち、炭素数1~3のカルボン酸が好ましく、  
酢酸がより好ましい。

【0028】

有機酸の沸点(常圧における沸点)は特に限定されないが、例えば、100以上が好  
ましく、110以上がより好ましい。また、該有機酸の沸点は、200以下が好まし  
く、150以下が好ましい。

30

【0029】

疎水性シリカ粉末は、上記(1)~(4)の物性に加えて、さらに他の物性を有してい  
てもよい。他の物性としては、例えば、下記(5)~(10)の物性が挙げられる。

【0030】

(5) 飽和水分量

本発明の疎水性シリカ粉末の飽和水分量は4.0質量%以上である。疎水性シリカ粉末  
の飽和水分量の下限は、4.5質量%が好ましく、5.0質量%がより好ましい。本発明  
では、飽和水分量が高いにもかかわらず、疎水化度を高くすることができる。また、疎水  
性シリカ粉末の飽和水分量の上限は、特に制限されず、通常、15質量%程度であり、よ  
り好ましくは12質量%である。

40

【0031】

疎水性シリカ粉末の飽和水分量は、粉末試料2.0gをシャーレに精秤し、60及び  
80%RHの環境下で48時間吸湿させた後、水分気化装置ADP-611(京都電子工  
業(株)製)、カールフィッシャー水分計MKV-710S(京都電子工業(株)製)を  
用いて10分間滴定することにより測定することができる。

なお、飽和水分量は、次の式によって算出される。

飽和水分量(質量%) = (滴定試薬の力価(mg/mL)) × (滴定量(mL)) ÷ (粉末試  
料量(g)) × 0.1

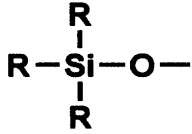
50

## 【 0 0 3 2 】

( 6 )  $^{29}\text{Si}$  - 固体 NMR スペクトル

疎水性シリカ粉末の  $^{29}\text{Si}$  - 固体 NMR スペクトルにおいて、10 ~ 15 ppm の範囲内に化学シフトの中心値を有するピークが存在することが好ましい。該ピークは、下記式：

## 【化 1】



10

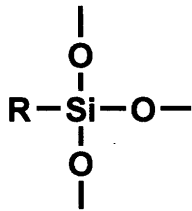
(式中、R は、水素原子又はアルキル基等の非加水分解性基である。)

で表される M 構造に由来するピークである。シリカ粉末の化学構造に M 構造が存在すると、疎水化度と解砕性をより一層高くすることができる。

## 【 0 0 3 3 】

疎水性シリカ粉末の  $^{29}\text{Si}$  - 固体 NMR スペクトルにおいて、-70 ~ -50 ppm の範囲内に化学シフトの中心値を有するピークは存在しないことが好ましい。該ピークは、下記式：

## 【化 2】



20

(式中、R は、前記と同じである)

で表される T 構造に由来するピークである。シリカ粉末中の粗粒の含有率を低減する点から、シリカ粉末の化学構造に T 構造が存在しないことが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## ( 7 ) 粗粒含有率

粗粒とは、レーザー回折法により測定されたメジアン径の 10 倍以上の粒子径を有する粒子をいう。疎水性シリカ粉末中の粗粒含有率の上限は、10 体積% が好ましく、8 体積% がより好ましく、5 体積% がさらに好ましい。また、疎水性シリカ粉末中の粗粒含有率の下限は、特に制限されず、通常、1 体積% 程度である。

30

## 【 0 0 3 5 】

粗粒含有率は、上記 ( 1 ) 及び ( 2 ) と同様に、慣用のレーザー回折法粒度分布計を用いて体積基準の粒度分布を取得し、式： $100 - (\text{メジアン径の } 10 \text{ 倍での積算頻度} \%)$  により算出することができる。

## 【 0 0 3 6 】

## ( 8 ) 分散性

疎水性シリカ粉末は、エタノール中で出力 10 W の超音波を 1 分間照射することにより分散することが好ましい。このような疎水性シリカ粉末は、凝集体が少なく、トナー樹脂粒子などに添加した場合、トナー樹脂粒子の表面に均一に分散する。

40

## 【 0 0 3 7 】

## ( 9 ) 長径 / 短径 ( 異形度 )

疎水性シリカ粉末の長径 / 短径は、特に限定されるものではないが、1.00 以上が好ましく、1.03 以上がより好ましく、1.05 以上がさらに好ましい。また、疎水性シリカ粉末の長径 / 短径は、2.00 以下が好ましく、1.80 以下がより好ましく、1.50 以下がさらに好ましい。異形度の高い疎水性シリカ粉末は、一般に凝集しやすく、トナー樹脂粒子の外添剤として用いると、トナー樹脂粒子の表面にシリカ粒子を均一に分散させることが困難であるが、本発明の疎水性シリカ粉末は、凝集が抑制されており、トナ

50

一樹脂粒子の表面にシリカ粒子を均一に分散させることができる。

【0038】

疎水性シリカ粉末の長径/短径は、疎水性シリカ粒子100個を走査型電子顕微鏡により観察し、画像解析によって、個別粒子の最大長(絶対最大長)と絶対最大長に平行する2本の直線で粒子を挟み込んだ時の2直線間の最短距離(対角幅)の比を算出し、これを平均することにより算出される。

【0039】

(10)円形度

疎水性シリカ粉末の円形度は、特に限定されるものではないが、0.98以下が好ましく、0.96以下がより好ましく、0.94以下がさらに好ましい。また、疎水性シリカ粉末の円形度は、0.50以上が好ましく、0.60以上がより好ましく、0.70以上がさらに好ましい。

【0040】

疎水性シリカ粉末の円形度は、疎水性シリカ粒子100個を走査型電子顕微鏡により観察し、画像解析によって、個別粒子の面積と周囲長から式： $4 \times \text{面積} \div (\text{周囲長})^2$ により算出し、これを平均することにより算出される。

【0041】

疎水性シリカ粉末は、上記(5)~(10)のいずれか1つの物性を有することが好ましく、上記(5)~(10)の全ての物性を有することがより好ましい。

【0042】

<疎水性シリカ粉末の製造方法>

疎水性シリカ粉末の製造方法としては、特に限定されず、例えば、

(I)コロイダルシリカを調製する工程、

(II)上記コロイダルシリカを疎水化して、疎水性シリカ粒子の混合液を調製する工程、

(III)上記疎水性シリカ粒子の混合液を溶媒除去して、疎水性シリカ粉末を調製する工程、及び

(IV)上記疎水性シリカ粉末を粉砕する工程

を含む製造方法が挙げられる。

【0043】

[工程(I)]

工程(I)は、コロイダルシリカを調製する工程である。コロイダルシリカは、通常、ゾルゲル法(特に、ストーパー法)により調製される。工程(I)は、下記工程(i)~(iii)を含むことが好ましい。

(i)アルカリ触媒及び水を含む母液を調製する工程、

(ii)アルコキシシラン又はその加水分解物を含む液Aを前記母液に添加する工程、及び

(iii)アルカリ触媒及び水を含む液Bを前記母液に添加する工程。

【0044】

[工程(i)]

工程(i)はアルカリ触媒及び水を含む母液を調製する工程である。このような母液は、例えば、水にアルカリ触媒を添加することにより調製すればよい。

【0045】

アルカリ触媒の種類は、特に制限されない。アルカリ触媒としては、金属不純物の混入を回避する点で金属成分を含まない有機系塩基触媒が好ましく、中でも、窒素含有型の有機系塩基触媒が好ましい。このような有機系塩基触媒としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-エトキシプロピルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルグアニジン等の含窒素有機系塩基触媒が挙げられる。

【0046】

これらのアルカリ触媒は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。ア

10

20

30

40

50

ルカリ触媒の添加量は、母液の pH が通常 7 ~ 14 の範囲内となるように適宜設定することが好ましい。pH 9 ~ 12 が好ましく、pH 9 ~ 11 がさらに好ましい。母液の pH が上記範囲内であると、粒子径と形状を制御しやすくなるため、より好ましい。

【0047】

母液は、水と有機溶媒の混合系とすることができる。すなわち、母液は、さらに有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、典型的には、水溶性有機溶媒が挙げられ、その例としては、アルコール等が挙げられる。アルコールとしては、加熱蒸留により容易に留去することが出来る点から、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール（特に炭素数 1 ~ 3 のアルコール）を用いることが好ましく、メタノールがより好ましい。さらには、アルコキシシランの加水分解により生成するアルコールと同種のアルコールを用いることがさらに好ましい。これにより、溶媒の回収、再利用を容易に行うことが出来る。有機溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することもできる。

10

【0048】

水と有機溶媒の添加量は特に限定されないが、使用するアルコキシシラン 1 モルに対して、例えば、水は 2 ~ 15 モル、有機溶媒は 0 ~ 50 モルである。

【0049】

ある一定量の水と有機溶媒に対して、水の量が相対的に増加すれば、生成するシリカ粒子は大きくなり、水の量が相対的に低下すれば、生成するシリカ粒子は小さくなる傾向にある。また、有機溶媒を 5 モル以上で使用すると、アルコキシシランとの相溶性に優れ、50 モル以下で使用すると製造効率に優れる。このように、水と有機溶媒の混合比を調整することでアルコキシシラン又はその加水分解物の安定性を調整することができ、シリカ粒子の粒径などの特性を任意に調整することが出来る。

20

【0050】

[工程 (ii)]

工程 (ii) はアルコキシシラン又はその加水分解物を含む液 A を前記母液に添加する工程である。

【0051】

アルコキシシランは加水分解可能なケイ素化合物、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類が挙げられる。これらのうち、アルコキシ基の炭素数は 1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 ~ 2 のテトラメトキシシラン及び / 又はテトラエトキシシランがさらに好ましい。

30

【0052】

アルコキシシランは加水分解したものを使用してもよく、アルコキシシラン又はその加水分解物は、単独又は二種以上組み合わせて使用することができる。アルコキシシラン又はその加水分解物は、数回（たとえば 2 ~ 3 回）に分けて母液に添加してもよい。

【0053】

アルコキシシランは水や有機溶媒で希釈して使用してもよい。有機溶媒としては、工程 (i) で例示した溶媒と同様のものが使用できる。工程 (ii) の有機溶媒は、工程 (i) の有機溶媒と同じであってもよく、異なってもよい。アルコキシシランの希釈液は、水や有機溶媒にアルコキシシランを添加する、あるいは、アルコキシシランに水や有機溶媒を添加することで調製すればよい。

40

【0054】

アルコキシシラン又はその加水分解物の量は、液 A 100 質量部に対して、例えば、70 ~ 100 質量部、好ましくは 75 ~ 90 質量部である。アルコキシシラン又はその加水分解物が上記範囲内であると、アルコキシシランの粒子生成が効率的に行われるため、より好ましい。

【0055】

[工程 (iii)]

工程 (iii) はアルカリ触媒及び水を含む液 B を前記母液に添加する工程である。アルカリ触媒は水で希釈してもよく、例えば、水にアルカリ触媒を添加することにより希釈液

50

を調製することが出来る。

【0056】

アルカリ触媒は、工程(i)で例示したアルカリ触媒と同様のものが使用できる。工程(iii)のアルカリ触媒は、工程(i)のアルカリ触媒と同じであってもよく、異なってもよい。

【0057】

液Bの添加量はアルコキシシランの加水分解および重縮合反応の反応速度等を勘案して適宜決定すればよい。

【0058】

液Bは徐々に添加してもよく、また、一括して添加してもよい。さらに、液Bは液Aと同時に添加してもよい。

【0059】

工程(I)は、必要に応じて、反応液を濃縮する工程を含む。濃縮に先立って、必要に応じて、系内に残存する微量の水溶性有機溶媒(アルコール等)を予め除去することもできる。

【0060】

反応液を濃縮する場合は、温度(系内温度)が100に達し、蒸気温度も100に達し、水溶性有機溶媒の除去完了を確認したら、そのまま所定の固形分濃度になるまで濃縮してもよい。濃縮方法としては、例えば蒸留濃縮法、膜濃縮法等の公知の濃縮方法を採用することが出来る。

【0061】

工程(I)で調製されたコロイダルシリカ中のシリカ濃度は、例えば、5~40質量%、好ましくは10~35質量%である。濃縮物は、所定のフィルターでろ過し、粗大粒子、異物等を除去した後、そのまま各種の用途に使用することが出来る。

【0062】

工程(I)で調製されたコロイダルシリカ中のシリカ粒子の平均二次粒子径D<sub>2</sub>と平均一次粒子径D<sub>1</sub>の比(会合度、D<sub>2</sub>/D<sub>1</sub>)は、特に限定されるものではないが、1.0以上が好ましく、1.3以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましい。また、コロイダルシリカ中のシリカ粒子の会合度は、4.0以下が好ましく、3.5以下がより好ましく、3.3以下がさらに好ましい。このようなコロイダルシリカを用いると、異形度の高い疎水性シリカ粉末を容易に得ることができる。

【0063】

なお、平均二次粒子径(D<sub>2</sub>)と平均一次粒子径(D<sub>1</sub>)は次のようにして測定することが出来る。

(平均一次粒子径D<sub>1</sub>)

コロイダルシリカをホットプレートの上で予備乾燥後、800で1時間熱処理して測定用サンプルを調製する。調製した測定用サンプルを用いて、BET比表面積を測定する。平均一次粒子径D<sub>1</sub>は、シリカの真比重を2.2として、式： $2727 / \text{BET比表面積} (m^2/g)$ により求められる。

(平均二次粒子径D<sub>2</sub>)

動的光散乱法の測定用サンプルとして、コロイダルシリカを0.3質量%クエン酸水溶液に加えて均一化したものを調製する。平均二次粒子径D<sub>2</sub>は、当該測定用サンプルを用いて、動的光散乱法(大塚電子株式会社製「ELS-Z-2000S」)により求められる。

【0064】

[工程(II)]

工程(II)は、上記コロイダルシリカを疎水化して、疎水性シリカ粒子の混合液を調製する工程である。コロイダルシリカを疎水化する方法としては、工程(I)で調製されたコロイダルシリカに疎水化剤及び有機酸を添加し、加熱する方法が挙げられる。

【0065】

本明細書中、「疎水化剤」とは、シリコンオイル、シランカップリング剤、シリル化剤（例えば、オルガノシラザン）などの公知の疎水化剤を包含する。これらの中でもシリカ粒子表面を高度に疎水化する観点からシランカップリング剤、オルガノシラザンなどのシリル化剤が好ましく、シリカ粉末の解砕性の観点からオルガノシラザンなどのシリル化剤がさらに好ましい。

【0066】

本明細書中、「シリル化剤」とは、シリカ粒子表面に前記〔化1〕の構造を導入できるシリル化剤を包含し、オルガノシラザンであるテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、1官能性シラン化合物であるトリメチルシラノール、トリエチルシラノール等のモノシラノール化合物、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン等のモノクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン等が挙げられる。これらの中で好ましくは、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン、特に好ましくは、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。

10

【0067】

疎水化剤は、単独で又は二種以上組み合わせで使用することができる。疎水化剤の添加量は特に限定されないが、より高い疎水化度を得る点から、工程（I）で調製されたコロイダルシリカを100質量部として、3～30質量部が好ましく、5～25質量部がより好ましく、さらに8～20質量部がさらに好ましい。

【0068】

疎水化剤は、必要に応じて疎水化剤とコロイダルシリカを相溶させるために、相溶化溶媒として水溶性有機溶媒を含有させることもできる。水溶性有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなどを例示することが出来る。水溶性有機溶媒の含有濃度は特に限定されないが、通常はコロイダルシリカに対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%程度とすればよい。

20

【0069】

有機酸は、上記（4）で例示した成分を使用することができるが、水や低級アルコールに溶解することから、炭素数1～3のカルボン酸が好ましく、酢酸がより好ましい。有機酸の添加量は特に限定されない。上記（4）の有機酸の含有濃度の範囲となるように、疎水化反応時に有機酸を添加した場合、疎水化度がより一層高く、且つ、優れた解砕性を持った疎水性シリカ粉末を得ることができる。具体的には、有機酸の添加量は、工程（I）で調製されたコロイダルシリカの固形分を100質量部として、0.01～5質量部が好ましく、0.05～1質量部がより好ましく、0.1～0.5質量部がさらに好ましい。

30

【0070】

加熱温度は特に限定されないが、より高い疎水化度を得る点から、50以上が好ましく、60以上がより好ましく、70以上がさらに好ましい。また、加熱温度の上限は特に限定されず、通常、90程度である。

【0071】

加熱時間は特に限定されないが、より高い疎水化度を得る点から、60～600分が好ましく、90～500分がより好ましく、120～450分がさらに好ましい。

40

【0072】

[工程(III)]

工程(III)は、上記疎水性シリカ粒子の混合液を粉末化して、疎水性シリカ粉末を調製する工程である。疎水性シリカ粒子の混合液を粉末化する方法としては特に限定されず、従来公知の乾燥方法により乾燥させればよい。例えば、疎水性シリカ粒子の混合液を、水分含量が、例えば、3質量%以下、好ましくは1質量%以下になるまで乾燥する方法が挙げられる。乾燥は、通常、乾燥機を用いて行われる。

【0073】

[工程(IV)]

工程(IV)は、上記疎水性シリカ粉末を粉砕する工程である。疎水性シリカ粉末を粉砕

50

する方法としては特に限定されず、従来公知の粉碎方法により粉碎すればよい。このような粉碎方法として、ジェットミル等が挙げられる。ジェットミルによる粉碎において、プッシャーノズル圧力は特に限定されないが、例えば、0.5～2.0 MPa、好ましくは1.0～1.5 MPaである。粉碎圧力は特に限定されないが、例えば、0.05～0.5 MPa、好ましくは0.1～0.3 MPaである。粉碎は繰り返し行ってもよいが、疎水性シリカ粉末の一次粒子への解砕性が優れるため、1回のみ行ってもよい。

【0074】

<トナー樹脂粒子>

本発明のトナー樹脂粒子は、表面に上記疎水性シリカ粉末を含むトナー樹脂粒子である。

10

【0075】

トナー樹脂粒子を形成するための樹脂粒子としては、従来公知のトナー樹脂粒子に用いられる樹脂粒子を用いることができる。このような樹脂粒子としては、例えば、ポリエステル系樹脂粒子、ビニル系樹脂粒子等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル系樹脂粒子が好ましい。

【0076】

ポリエステル系樹脂のガラス転移温度(Tg)は、40以上80以下が好ましい。ガラス転移温度が上記範囲にあることにより、最低定着温度が維持され易くなる。

【0077】

ポリエステル系樹脂の重量平均分子量Mwは、5,000以上40,000以下が好ましい。また、ポリエステル系樹脂の数平均分子量Mnは、2,000以上10,000以下が好ましい。

20

【0078】

トナー樹脂粒子の表面に疎水性シリカ粉末を存在(又は分散)させる方法としては、特に限定されず、例えば、トナー樹脂粒子に疎水性シリカ粉末を外添する方法が挙げられる。このような方法としては、例えば、通常の粉体用混合機であるヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、レディゲミキサー、ハイブリダイザー等のいわゆる表面改質機を用いて外添する方法が挙げられる。なお、外添は、トナー樹脂粒子の表面に疎水性シリカ粉末を付着させるようにしてもよいし、疎水性シリカ粉末の一部をトナー樹脂粒子に埋め込むようにしてもよい。

30

【0079】

トナー樹脂粒子の体積平均粒子径(D50v)は、2μm以上10μm以下が好ましく、4μm以上8μm以下がより好ましい。体積平均粒子径が2μm以上であると、トナーの流動性が良好であり、キャリアから十分な帯電能が付与される。また、体積平均粒子径が10μm以下であると、高画質画像が得られる。

【0080】

トナー樹脂粒子における疎水性シリカ粉末の添加量は、トナー樹脂粒子の外添剤以外の成分100質量部に対して、疎水性シリカ粉末を0.01～5質量部とすることが好ましく、1～3質量部とすることがより好ましい。本発明では、少量の疎水性シリカ粉末でトナー樹脂粒子の表面全体を均一に被覆することができる。

40

【0081】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこうした例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得る。

【実施例】

【0082】

以下、実施例を参照して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0083】

<レーザー回折法による粒子径測定>

レーザー回折法粒度分布計LA-950V2(株式会社堀場製作所製)を用いて疎水性

50

シリカ粉末の粒子径を測定した。レーザー透過率93.0～95.0%となるように疎水性シリカ粉末をエタノールに添加し、強度3（出力10W）で1分間超音波照射した。この分散液を、シリカの屈折率1.45、エタノールの屈折率1.36の条件で測定し、得られた体積基準粒度分布のメジアン値を粒子径（ $D_{50}$ ）として採用した。

また、この場合の90%体積径 $D_{90}$ と10%体積径 $D_{10}$ の比を粒度分布指標として、メジアン径の10倍以上の粒子の体積%を粗粒含有率として、それぞれ定義した。粒度分布指標と粗粒含有率は、次のように算出した。

$$\text{粒度分布指標} = D_{90} / D_{10}$$

$$\text{粗粒含有率}(\%) = 100 - (\text{メジアン径の10倍での積算頻度}\%)$$

#### 【0084】

<疎水化度>

300mLのビーカーに純水50mLを入れ、疎水性シリカ粉末0.2gを加え、マグネットスターラーで攪拌する。メタノールを入れたピュレットの先端を液中に入れ、攪拌下でメタノールを滴下し、疎水性シリカ粉末が完全に水中に分散するまでに要したメタノールの添加量XmLから疎水化度を算出した。具体的には、疎水化度は、次の式により算出した。

$$\text{疎水化度}(\text{容積}\%) = \{ (X) / (50 + X) \} \times 100$$

#### 【0085】

<有機酸含有濃度>

粉末試料0.3gにメタノールを3mL添加し振とうした後、純水27mLを加え室温にて1時間振とうし、抽出液を0.2μmフィルターでろ過したものを測定試料とした。これをイオンクロマトグラフィー（THERMO FISHER社製）により、抽出液中の有機酸を定量した（Yppm）。

疎水性シリカ粉末中の有機酸の含有濃度は、次の式から算出した。

$$\text{有機酸含有濃度}(\text{ppm}) = (Y) \div (\text{粉末試料の仕込質量}(\text{g})) \times \{ (\text{メタノールの仕込質量}(\text{g})) + (\text{水の仕込質量}(\text{g})) \}$$

#### 【0086】

<飽和水分量測定>

疎水性シリカ粉末2.0gをシャーレへ精秤し、60℃、80%RHの環境下で48時間吸湿させた。その後、水分気化装置ADP-611（京都電子工業株式会社製）及びカールフィッシャー水分計MKV-710（京都電子工業株式会社製）を用いて10分間滴定を行い、次の式から飽和水分量を測定した。

$$\text{飽和水分量}(\text{質量}\%) = (\text{滴定試薬の力価}(\text{mg/mL})) \times (\text{滴定量}(\text{mL})) \div (\text{粉末試料量}(\text{g})) \times 0.1$$

なお、2回測定の平均値を飽和水分量とした。

#### 【0087】

< $^{29}\text{Si}$ -固体NMR測定>

疎水性シリカ粉末の $^{29}\text{Si}$ -固体NMRスペクトルを、JNM-ECA400（日本電子株式会社製）により、以下の条件により測定した。

- ・共鳴周波数：78.65Hz
- ・測定モード：CP/MAS法
- ・測定核： $^{29}\text{Si}$
- ・試料回転数：6kHz
- ・測定温度：室温
- ・積算回数：16384回

得られたスペクトルからM構造（10～15ppm）とT構造（-70～-50ppm）の有無を確認した。

#### 【0088】

<会合度>

コロイダルシリカ濃縮液の平均二次粒子径 $D_2$ と平均一次粒子径 $D_1$ を用いて、次の式

10

20

30

40

50

により会合度を算出した。

会合度 =  $D_2 (nm) \div D_1 (nm)$

なお、平均二次粒子径  $D_2$  と平均一次粒子径  $D_1$  は次のように測定した。

(平均一次粒子径  $D_1$ )

コロイダルシリカ濃縮液をホットプレートの上で予備乾燥後、800 で1時間熱処理して測定用サンプルを調製した。調製した測定用サンプルを用いて、BET比表面積を測定した。シリカの真比重を2.2として、 $2727 / \text{BET比表面積} (m^2/g)$ の値を換算して、平均一次粒子径  $D_1 (nm)$  を求めた。

(平均二次粒子径  $D_2$ )

動的光散乱法の測定用サンプルとして、コロイダルシリカ濃縮液を0.3質量%クエン酸水溶液に加えて均一化したものを調製した。当該測定用サンプルを用いて、動的光散乱法(大塚電子株式会社製「ELS Z-2000S」)により平均二次粒子径  $D_2 (nm)$  を測定した。

【0089】

<長径/短径>

疎水性シリカ粉末を走査型電子顕微鏡により観察し、画像解析によって疎水性シリカ粒子100個を解析し、長径/短径を次の式から算出した。長径/短径は、個別粒子に対して算出した値の平均値を使用した。

長径/短径 = 絶対最大長(nm) ÷ 対角幅(nm)

【0090】

<円形度>

疎水性シリカ粉末を走査型電子顕微鏡により観察し、画像解析によって疎水性シリカ粒子100個を解析し、円形度を次の式から算出した。円形度は、個別粒子に対して算出した値の平均値を使用した。

円形度 =  $4 \times \text{面積} \div (\text{周囲長})^2$

【0091】

<トナー外添状態>

トナー樹脂粒子に疎水性シリカ粉末を外添し、試料表面をSEM観察することでトナー外添状態を評価した。

トナー樹脂粒子はポリエステル系樹脂粒子(三笠産業株式会社製、平均粒子径9.2 μm)を使用し、トナー樹脂粒子100質量部に対して疎水性シリカ粉末を2質量部添加したものをアイボーイ広口びん100mLへ10g量り取り、振とう機YS-8D(株式会社ヤヨイ製)を用いて8分間最大強度で振とうすることによって外添トナー粒子を調整した。

外添トナー粒子の表面を走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製:JSM-6700)で観察し、5万倍の観察視野から次のように外添状態を評価した。

:シリカ粒子が均一に分散している。

:シリカ粒子の凝集体がわずかに散見される、又はシリカ粒子による表面被覆率がやや低下している。

x:シリカ粒子の凝集体が多く見られる、又はシリカ粒子による表面被覆率が大幅に低下している。

【0092】

[実施例1]

純水327.9g、メタノール2704.7g及び28%アンモニア水86.0gを、フラスコ内で攪拌混合して母液を調整した。得られた母液にテトラメトキシシラン(TMOS)3292.6g及びメタノール893.3gで調整した液Aと、純水1611.6g及び28%アンモニア水197.8gで調整した液Bを別途準備し、19 に加温した母液に、上記液A及び液Bを150分間かけて添加し、コロイダルシリカ1を得た。さらに、得られたコロイダルシリカ1を沸点下で留出してシリカ濃度20質量%に濃縮し、次いで、純水を添加しながら留出させることでコロイダルシリカ濃縮液1を調製した。

10

20

30

40

50

当該コロイダルシリカ濃縮液 1000.0 g に酢酸 0.3 g、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 66.6 g を加えて攪拌し、60 分かけて室温から 80 °C まで昇温し、さらに 80 °C で 100 分間加熱することで疎水化処理した。この後に、系中の液成分を加熱留去し、水分含量が 1 質量% 以下になるまで真空乾燥した。これをジェットミル (徳寿工作所製: NJ-50) により、プッシャーノズル圧力 1.40 MPa、粉碎圧力 0.20 MPa の条件で 1 回解砕処理することで疎水性シリカ粉末 1 を得た。

【0093】

[実施例 2 ~ 6]

表 1 の仕込量および反応条件となるように変更した以外は実施例 1 と同様にして、各例の疎水性シリカ粉末 2 ~ 6 を作製した。

10

【0094】

[比較例 1]

コロイダルシリカ濃縮液 1 を用いて疎水化処理する際に、酢酸を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、疎水性シリカ粉末 7 を作製した。

【0095】

[比較例 2]

実施例 1 で得たコロイダルシリカ濃縮液 1 を噴霧乾燥することで、親水性シリカ粉末 1 を調整した。この親水性シリカ粉末 100.0 g に対して、ヘキサメチルジシラザン 30.0 g を加えて攪拌し、120 分かけて室温から 150 °C まで昇温し、さらに 150 °C で 120 分間加熱することで疎水化処理した。乾燥工程以降は実施例 1 と同様にして、疎水性シリカ粉末 8 を作製した。

20

【0096】

[比較例 3]

比較例 1 の親水性シリカ粉末の作製において、噴霧乾燥を凍結乾燥に変更した以外は、比較例 2 と同様にして、疎水性シリカ粉末 9 を作製した。

【0097】

[比較例 4]

コロイダルシリカ濃縮液 1 を用いて疎水化処理する際に、ヘキサメチルジシラザンの代わりにヘキシルトリメトキシシラン (HexTMS) を使用し、反応条件を変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、疎水性シリカ粉末 10 を作製した。

30

【0098】

[比較例 5]

市販品のヒュームドシリカ SIS 6962.0 (GELEST 社製、ヘキサメチルジシラザン修飾品) を疎水性シリカ粉末 11 として比較した。

【0099】

[比較例 6]

市販品のヒュームドシリカ SIS 6961 (GELEST 社製、シロキサン修飾品) を疎水性シリカ粉末 12 として比較した。

【0100】

比較例 5 及び 6 の会合度は、市販品ヒュームドシリカ SIS 6960 (GELEST 社製、未修飾品) を用いて評価を試みたが、純水中に一次分散しなかったため評価できなかった。また、比較例 5 及び 6 は凝集しており、長径 / 短径と円形度を評価できなかった。

40

【0101】

実施例及び比較例の反応条件の一覧を表 1 に示す。

【0102】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4		
粒子合成	母液	純水, g	327.9	332.7	945.1	283.5	778.7	205.8	327.9	327.9	327.9	327.9	
		メタノール, g	2704.7	2707.9	2680.2	2595.0	3055.9	8685.6	2704.7	2704.7	2704.7	2704.7	
		28%アンモニア水, g	86.0	78.0	250.3	102.5	417.5	585.3	86.0	86.0	86.0	86.0	
	液A	TMOS, g	3292.6	3292.5	3018.3	3018.3	3039.1	1014.4	3292.6	3292.6	3292.6	3292.6	
		メタノール, g	893.3	893.4	818.9	818.9	824.6	275.6	893.3	893.3	893.3	893.3	
	液B	純水, g	1611.6	1631.6	546.0	1259.4	417.8	0.0	1611.6	1611.6	1611.6	1611.6	
28%アンモニア水, g		197.8	179.8	242.5	236.2	416.6	0.0	197.8	197.8	197.8	197.8		
反応条件	反応温度, °C	19.0	19.0	35.0	22.0	35.0	5.0	19.0	19.0	19.0	19.0		
	反応時間, min	150	150	300	150	300	45	150	150	150	150		
疎水化処理	シリカ源	形態	コロイダルシリカ濃縮液1	コロイダルシリカ濃縮液2	コロイダルシリカ濃縮液3	コロイダルシリカ濃縮液4	コロイダルシリカ濃縮液5	コロイダルシリカ濃縮液6	コロイダルシリカ濃縮液1	親水性シリカ粉末1	親水性シリカ粉末2	コロイダルシリカ濃縮液1	
		添加量, g	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	100.0	100.0	1000.0
		シリカ固形分, g	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	100.0	100.0	200.0
	酢酸	添加量, g	0.3	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	1.0	
		試薬名	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HMDS	HexTMS	
	疎水化剤	添加量, g	66.6	50.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	30.0	30.0	23.4	
		昇温	目標温度, °C	80	80	80	80	80	80	80	150	150	70
	反応	時間, min	60	60	60	60	60	120	60	120	120	75	
		反応温度, °C	80	80	80	80	80	80	80	150	150	70	
		時間, min	100	200	100	100	100	100	100	120	120	180	

10

## 【0103】

実施例の疎水性シリカ粉末の物性の評価結果を表2に示す。

## 【0104】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
シリカ製法	湿式	湿式	湿式	湿式	湿式	湿式
疎水化条件	湿式	湿式	湿式	湿式	湿式	湿式
溶媒除去方法	加熱乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥
粒子径, nm	167	158	135	207	158	76
粒度分布	2.40	2.48	2.22	2.54	2.18	2.12
D90, nm	254	245	197	323	226	105
D10, nm	106	99	89	127	103	50
粗粒量, vol%	3.3	2.0	0.0	3.8	0.0	0.3
疎水化度, %	70	74	77	66	73	77
飽和水分量, %	7.8	7.5	6.6	9.1	7.9	10.8
M構造	あり	あり	あり	あり	あり	あり
T構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし
有機酸含有濃度	20	91	45	17	18	20
会合度	2.47	2.52	1.58	2.03	1.53	2.36
長径/短径	1.24	1.33	1.39	1.30	1.06	1.20
円形度	0.86	0.74	0.86	0.85	0.94	0.87
トナー外添状態	○	○	○	○	○	○

30

## 【0105】

比較例の疎水性シリカ粉末の物性の評価結果を表3に示す。

## 【0106】

40

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
シリカ製法	湿式	湿式	湿式	湿式	乾式	乾式
疎水化条件	湿式	乾式	乾式	湿式	乾式	乾式
溶媒除去方法	加熱乾燥	噴霧乾燥	凍結乾燥	加熱乾燥	-	-
粒子径, nm	29098	228	182	24140	10127	44281
粒度分布	3.39	264.48	151.62	3.03	3.16	3.30
D90, nm	58060	34250	17148	44146	18854	82506
D10, nm	17112	130	113	14553	5965	24975
粗粒量, vol%	47.6	23.3	14.2	0.0	0.0	0.0
疎水化度, %	56	69	70	80	71	55
飽和水分量, %	8.8	8.7	8.7	7.6	0.3	0.5
M構造	あり	あり	あり	なし	あり	なし
T構造	なし	なし	なし	あり	なし	なし
有機酸含有濃度	0	0	0	122	0	0
会合度	2.47	2.47	2.47	2.47	-	-
長径/短径	1.24	1.24	1.24	1.24	-	-
円形度	0.86	0.86	0.86	0.86	-	-
トナ一外添状態	△	△	○	×	×	×

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H500 AA09 AA11 CA40 CB12 EA46D EA47D EA52D EA53D  
4G072 AA26 BB05 DD05 GG01 GG02 HH28 HH30 JJ11 JJ23 JJ38  
JJ41 MM06 MM21 MM26 MM33 TT01 TT02 TT30 UU09