

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5677038号
(P5677038)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/08 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 6 5

G O 3 G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 7 4

G O 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 7 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2010-249863 (P2010-249863)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年11月8日 (2010. 11. 8)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-103342 (P2012-103342A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成25年11月5日 (2013. 11. 5)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及び非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子Aと、
金属酸化物微粉体と

を有するトナーであって、

前記非イオン性界面活性剤が、オキシアルキレンを付加重合させて得られるポリオキシアルキレン構造を含み、

前記ポリオキシアルキレン構造が、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基を有し、

ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の比率として、ポリオキシプロピレン基／（ポリオキシエチレン基＋ポリオキシプロピレン基）が、0.005以上0.357以下であり、

前記ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が、3.0以上70.0以下であり、

前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA（ppm）とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いた前記トナーの粒子径分布から求められる理論比表面積をB（m²/g）としたときに、前記Aの前記Bに対する比の値（A/B）が、0.10×10⁻³（g/m²）以上9.00×10⁻³（g/m²）以下であり、

前記金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が、0.07μm以上2.0

10

20

0 μm以下である
ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記ポリオキシプロピレン基／（ポリオキシエチレン基＋ポリオキシプロピレン基）が、0.045以上0.357以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルエステルである請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記金属酸化物微粉体の、メタノール滴定法により測定される疎水化度が、15.0以下である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のトナー。 10

【請求項 5】

前記金属酸化物微粉体は、吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度 28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧 80% RH における吸着過程の吸着水分量が 0.01 質量%以上1.50 質量%以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記トナー粒子 A が、懸濁重合法により製造されたものである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子 A が、水系媒体中で、
前記非イオン性界面活性剤を含有させる前のトナー粒子 B と、
前記非イオン性界面活性剤と
を混合して、前記非イオン性界面活性剤を前記トナー粒子 B に含有させる工程を経て製造されたものである請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のトナー。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法またはトナージェット法等に用いられるトナーに関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、複写機あるいはプリンターを、安価でかつ小型なものにしたいという要望が高まっている。上記の如き要求に対し、より簡素な構成要素での設計を可能にすることを要求されるようになってきている。また、そのような簡素な構成要素での設計においても高画質化が求められている。つまり、より簡素な構成要素での設計においても、長期間の使用においても、高温高湿環境下および低温低湿環境下における使用でも高画質であることが求められている。

上記要求に対し、トナー粒子に粒度分布がシャープで形状が丸く、ある程度大きな粒径の無機微粒子を付着させることにより、均一な帯電性、現像性、経時での帯電安定性、ブレードクリーニング性に優れたトナーを得る方法が存在する（例えば特許文献 1）。 40

しかしながらプリンターの使用環境が以前よりも多岐にわたる現在、高温高湿環境下および低温低湿環境下における帯電の立ち上がり性及び帯電安定性において若干の課題を有している。また、トナーからの無機微粒子の遊離に伴う、感光体や帯電部材などの汚染に関しても課題が存在している。

このような中、ポリエステルを含有し、非イオン性界面活性剤及び外添剤を含有するトナーにおいて該非イオン性界面活性剤の含有量を適量にし、ある程度小粒径の負帯電性無機微粒子とある程度大きな正帯電性有機微粒子を含有させることで定着性に優れ、カブリを改善できる方法が存在する（例えば特許文献 2）。

また、樹脂粒子、着色剤粒子、ワックス粒子を凝集して生成される芯粒子を含むトナー 50

において着色剤粒子を分散させる際に、ポリマー系分散剤および非イオン性分散剤を用い、かつワックス粒子を分散させる際に、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物および非イオン性分散剤を用いることでシャープな粒度分布を有する小粒径のトナーを作製でき、耐久性、帯電安定性に優れ、定着性、耐オフセット性、貯蔵安定性、転写性に優れたトナーを得る方法が存在する（例えば特許文献3）。

しかしながら、トナーからの無機微粒子の遊離に伴う、感光体や帯電部材などの汚染及び高温高湿環境下および低温低湿環境下におけるカブリに関して未だ若干の課題が存在している。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】特開2005-266557号公報

【特許文献2】特開2008-151950号公報

【特許文献3】特開2009-075564号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、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。すなわち、本発明は、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

結着樹脂、着色剤及び非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子Aと、金属酸化物微粉体とを有するトナーであって、前記非イオン性界面活性剤が、オキシアルキレンを付加重合させて得られるポリオキシアルキレン構造を含み、前記ポリオキシアルキレン構造が、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基を有し、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の比率として、ポリオキシプロピレン基／（ポリオキシエチレン基＋ポリオキシプロピレン基）が、0.005以上0.357以下であり、前記ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が、3.0以上70.0以下であり、前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA（ppm）とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いた前記トナーの粒子径分布から求められる理論比表面積をB（ m^2/g ）としたときに、前記Aの前記Bに対する比の値（ A/B ）が、 $0.10 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 以上 $9.00 \times 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 以下であり、前記金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするトナーに関する。

30

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染、並びに高温高湿環境下及び低温低湿環境下におけるカブリが発生しないトナーを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】金属酸化物微粉体の疎水化度強度測定におけるメタノール滴下透過光曲線の模式図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明者らは、上記課題を達成するためには、結着樹脂、着色剤、及び特定の構造を有する非イオン性界面活性剤を少なくとも含有するトナー粒子と金属酸化物微粉体とを有するトナーであって、非イオン性界面活性剤のトナーの単位表面積当たりの存在量を適切な

50

範囲にし、且つ特定の粒径の金属酸化物微粉体を用いることにより、長期間の使用におけるトナーからの金属酸化物微粉体の遊離が防止できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、結着樹脂、着色剤、及び非イオン性界面活性剤を少なくとも含有するトナー粒子と、金属酸化物微粉体とを有するトナーであって、前記非イオン性界面活性剤は、オキシアルキレンを付加重合させて得られるポリオキシアルキレン構造を含み、前記ポリオキシアルキレン構造は、少なくともオキシエチレン基を有し、前記ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が、3.0以上70.0以下であり、前記トナーからメタノールにより抽出される前記非イオン性界面活性剤の抽出量をA (ppm)とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いたトナーの粒子径分布から求められる理論比表面積をB (m^2/g)としたときに、前記AのBに対する比(A/B)が、 0.10×10^{-3} 以上 9.00×10^{-3} (g/m^2)以下であり、前記金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径(D50)が、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするトナーである。

以下に詳細について説明する。

上記効果が発現し得る理由は、必ずしも明確にはなっていないが、本発明者らは次のように考えている。以下に詳述する。

ある程度大きな粒径の金属酸化物微粉体はトナー粒子へ埋没しづらく、耐久性、転写性に優れる。その反面、トナー粒子表面から遊離しやすく、感光体や帯電部材の汚染が発生しやすいという問題が存在する。そこで、本発明の非イオン性界面活性剤をトナー粒子表面に適度な濃度で存在させた状態で、ある程度大きな粒径の金属酸化物微粉体を付着させると、この微粉体のトナー粒子からの遊離が抑制できた。これはトナー粒子表面に存在する非イオン性界面活性剤中のオキシエチレン基と、金属酸化物微粉体の金属原子及び金属原子と結合している酸素原子とが相互作用し、静電的な相互作用により付着力が増したためと考えられる。そのため、金属酸化物微粉体の遊離に起因する、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対する部材汚染が抑制されることができている。有機微粒子ではなく金属酸化物微粉体でなければ本発明の効果が得られないのは主に樹脂で構成される有機微粒子と比べ、金属酸化物微粉体の方が電子の動きが活発であり、オキシエチレン基の酸素原子に存在する非共有電子対との相互作用が生じやすく、且つ金属原子に隣接する酸素原子とオキシエチレン基の酸素原子の親和性が高いためと考えている。

また、金属酸化物微粉体がある程度大きな粒子径を有するためトナー粒子に埋め込まれにくく、該金属酸化物微粉体のトナー粒子からの遊離が抑制されることで長期間の使用において、トナーの表面状態が安定して維持される。このため長期間の使用においても、トナーの帯電性、流動性が維持される。更に、該金属酸化物微粉体と該非イオン性界面活性剤が所定量、トナー粒子表面に存在することで適度なリークサイトを形成するため、低温低湿環境下において、トナーが過帯電になることを抑制し、カブリが低減されることができている。また、高温高湿環境下において、通常であれば、該非イオン性界面活性剤による吸湿でトナーの帯電性は低下するが、本発明においては、該金属酸化物微粉体がある程度大きな粒子径であることによるスペーサー効果により、トナー粒子表面に吸着した水分が別のトナー粒子に接する確率を低くする。且つトナーは適度な流動性を有するため、摩擦帯電の頻度は高いまま維持される。これらの効果により、トナーとして十分な帯電性が得られ、カブリを抑制できる。以上により長期間の使用においても、高温高湿環境下および低温低湿環境下におけるカブリを抑制できると考えている。

【0009】

本発明のトナーは、トナー表面に非イオン性界面活性剤を有することで効果が発現している。ここで、トナー表面へ非イオン性界面活性剤を保持させるための方法は、トナー粒子を溶媒に分散した分散液に非イオン性界面活性剤を添加混合して保持させる方法、非イオン性界面活性剤を水やメタノール水溶液などの溶媒に分散又は溶解した分散液又は溶解液にトナー粒子を分散して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に保持させる方法、メタノールなどの揮発性の高い溶剤に非イオン性界面活性剤を分散させた後、これをスプレーでトナー粒子表面へ噴霧し混合する方法など、いかなる手法で行ってもよい。しかし、非

イオン性界面活性剤はトナー表面にできるだけ均一に分散していることが好ましい。そのためには、本発明に用いられるトナー粒子は、トナー粒子を溶媒（水系媒体等）に分散した分散液に非イオン性界面活性剤を添加混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程、又は、非イオン性界面活性剤を水やメタノール水溶液などの溶媒（水系媒体等）に分散又は溶解した分散液又は溶解液にトナー粒子を分散して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程等、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させたものであることが好ましい。また、この方法であれば非イオン性界面活性剤を用いずにトナー粒子を製造した後に、非イオン性界面活性剤を含有する上記水系媒体を用い、該水系媒体中に含まれる非イオン性界面活性剤の濃度や処理回数を制御することにより、トナー粒子表面の非イオン性界面活性剤の存在量を制御することも可能である。

10

また、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を鑑みれば、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によってトナー粒子を製造することが好ましい。

さらに、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経るためには、非イオン性界面活性剤の添加タイミングは、トナー粒子造粒前よりトナー粒子造粒後であることが好ましい。この添加タイミングの採用は、特定量の非イオン性界面活性剤を、トナー粒子内部ではなくトナー粒子表面に存在させることを容易にし、結果、金属酸化物微粉体の遊離の抑制効果を効率よく引き出すことが可能となる。また、この添加タイミングの採用は、トナーが帯電した際にトナー粒子内部に含有された非イオン性界面活性剤による帯電の減衰が抑制されるため、トナーの帯電性に係る効果がより大きくなり好ましい。

20

一方、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程におけるトナー粒子の固液分離方法は、濾過、遠心分離、デカントなど既知のいずれの方法を使用しても構わない。また、上記非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程の後に、洗浄工程を実施することも好適な態様である。当該洗浄工程においても、どのような方法を用いて洗浄しても構わないがベルト式フィルタプレスなどを用いて、非イオン性界面活性剤を含有するトナー粒子を洗浄する方法が好ましい。当該洗浄工程を採用することでトナー粒子表面の非イオン性界面活性剤の存在量が容易に制御可能となる。

【0010】

本発明の効果を発現するために必要なトナーの単位表面積あたりの非イオン性界面活性剤の量を説明する。その条件は、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量と、トナーの粒子径分布から求められる理論比表面積とで求めることができる。具体的には、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量を A (ppm) とし、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置を用いたトナーの粒子径分布から求められる理論比表面積を B (m^2/g) としたときに、 A/B が、 0.10×10^{-3} 以上 9.00×10^{-3} (g/m^2) 以下である。当該 A/B は、 0.50×10^{-3} 以上 2.00×10^{-3} (g/m^2) 以下であることが、好ましい。

30

これは、トナー表面に存在する界面活性剤量の近似であり、本発明に必要な界面活性剤量を表現したものである。なお、本発明においては、トナー表面の非イオン性界面活性剤量を議論するため、非イオン性界面活性剤の抽出には、樹脂であるトナーを膨潤、あるいはトナー内部まで浸透することのほとんど無い、親水性の強いメタノールを用いた。抽出条件等の詳細は後述する。

40

上記 A/B が、 0.10×10^{-3} (g/m^2) 未満である場合には、トナー表面中に十分な量の非イオン性界面活性剤が存在しないため、本発明の効果が発現しない。

一方、 A/B が、 9.00×10^{-3} (g/m^2) より大きくなる場合には、過剰すぎる界面活性剤により、トナーの吸湿性が上がり、金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用をトナー表面に吸着した水分子が阻害するため本発明の効果が発現しない。また、トナーを長期保管した場合には、トナーがブロッキングを起こし易くなる傾向にある。これは、トナー内部の樹脂成分と非イオン性界面活性剤が相互作用を起こすこと

50

で可塑化が起こり、トナー表面へ可塑化された樹脂が染み出し易くなることに起因する。

【0011】

＜トナー表面から抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量（A）の測定＞

トナー表面から抽出される非イオン性界面活性剤の抽出量は¹H-NMR（核磁気共鳴）測定を用い、以下のようにして求める。

まず、サンプルビンにメタノール50mlとトナー5gを精秤し、よく混合した後、発振周波数42kHz、電気的出力125Wの卓上型超音波洗浄器（商品名「B2510J-MTH」、ブランソン社製）にて超音波を30分間照射する。その後、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」（東ソー社製）を用いて濾過を行う。濾液からエバポレーターによりメタノールを除去したのち10mgのトリメチルシラン（TMS）入り重クロロホルム（1%TMS）で溶解させ、¹H-NMRで分析する。

あらかじめトナー中に含有している界面活性剤と同一の界面活性剤を用いて得られた、TMS強度基準の検量線を用いて、トナー表面から抽出された非イオン性界面活性剤の抽出量（A）を算出する。尚、検量線はTMS強度と3.0～5.0ppm付近のオキシアルキレン基の水素由来のピーク強度比から作成する。測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

装置：FT NMR装置 JNM-EX400（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：1024回

測定温度：40℃

【0012】

＜トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積（B）の測定＞

トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積（B）は、以下のようにして算出する。

測定装置としては、100μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定方法は、後述のトナーの重量平均粒子径（D₄）及び個数平均粒径（D₁）の測定における測定条件の設定及び測定方法（6）までと同様とする。

当該測定方法（6）により得られた測定データを装置付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）にて解析を行い、以下のように理論比表面積を算出する。まず、専用ソフトでグラフ／個数％と設定したときの、「分析／個数統計値（算術平均）」画面において、次の16チャンネルの結果を算出させる。具体的には、測定されたトナーサンプルの粒子径分布（個数統計値）の測定結果において、以下の16チャンネルに分割して各レンジの範囲内の粒子径の個数％を算出させる。

【0013】

CH	レンジ	個数 DIF%
1	1.587～2.000μm	N ₁
2	2.000～2.520μm	N ₂
3	2.520～3.175μm	N ₃
4	3.175～4.000μm	N ₄
5	4.000～5.040μm	N ₅
6	5.040～6.350μm	N ₆
7	6.350～8.000μm	N ₇
8	8.000～10.079μm	N ₈

9	10.079~12.699 μm	N_9
10	12.699~16.000 μm	N_{10}
11	16.000~20.159 μm	N_{11}
12	20.159~25.398 μm	N_{12}
13	25.398~32.000 μm	N_{13}
14	32.000~40.317 μm	N_{14}
15	40.317~50.797 μm	N_{15}
16	50.797~64.000 μm	N_{16}

【0014】

次に各レンジの粒子径範囲の粒子は、全て各レンジの丁度中間の粒子径かつ、比重1.00 (g/cm^3) の真球粒子と仮定する (例えば、1.587~2.000 μm のレンジの粒子は全て1.7935 μm と仮定する)。そして、各レンジの粒子の粒子1個当たりの表面積と各レンジの粒子の個数%から、測定したトナーの理論比表面積 (m^2/g) を算出する。つまり、あるレンジの中間の粒子径の半径を R_n (m)、そのレンジの個数%を N_n (個数%) として、該当する全レンジについて計算していくと、トナーの粒子径分布より求められる理論比表面積 (B) は以下のように算出される。

理論比表面積 ($B: \text{m}^2/\text{g}$)

$$= \{ \Sigma (4 \pi R_n^2 \times N_n) \} / [\Sigma \{ (4/3) \pi R_n^3 \times N_n \times 1.00 \times 10^{-6} \}]$$

($n = 1 \sim 16$)

【0015】

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、オキシアルキレンを付加重合させて得られるポリオキシアルキレン構造を含み、当該ポリオキシアルキレン構造は、少なくともオキシエチレン基を有し、ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が、3.0以上70.0以下であり、好ましくは8.0以上12.0以下である。

ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が、3.0未満であると金属酸化物微粉体との相互作用が起きにくい。一方、70.0を超える場合は、非イオン性界面活性剤の吸湿性が高くなり、金属酸化物微粉体との相互作用を水分子が阻害する。

また、上記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、又はポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルであることが好ましく、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルエステルであることがより好ましい。

これは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルもしくはポリオキシアルキレンアルキルエステルであることで帯電性の点でより優れた結果を生み、特に転写性の点で望ましい。

更に非イオン性界面活性剤のトナーからの遊離が抑制されるため、金属酸化物微粉体による感光体や帯電部材などに対するフィルミング防止の点より望ましい。これはポリオキシアルキレン基の少なくとも末端の1つがアルキル基のように適度な疎水基を有している場合、非イオン性界面活性剤が適度な疎水性を有するため、非イオン性界面活性剤の吸湿性の点で望ましいからである。更にエステル基やエーテル基は、アミン基やアミド基など他の官能基と比較して金属酸化物微粉体との親和性が優れている点でも望ましいためである。また、芳香族や環状化合物ではなく、適度な疎水性基で且つ電子供与性基であるアルキル基であることで非イオン性界面活性剤の電子の分布が適切となるため金属酸化物微粉体との相互作用において望ましい。更にトナー表面との適度な親和性により帯電性及び非イオン性界面活性剤のトナー表面からの遊離防止の観点より望ましい。アルキル基としては、炭素数が7以上20以下のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数が12以上18以下のアルキル基である。これは疎水性が適度であることに加え、非イオン性界面活性剤の電子の分布が最適であるため、金属酸化物微粉体の遊離抑制、帯電の立ち上がり改善といった点で好ましい。これは、ポリオキシアルキレン構造の繰り返し構成

10

20

30

40

50

単位であるオキシアルキレンユニット部（通常はエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど炭素数が2～3のオキシアルキレン基）のアルキレンの炭素数とのバランスからポリオキシアルキレン基の少なくとも末端の1つが繰り返し構成単位の炭素数より、ある程度以上大きい炭素数を有するアルキル基である方が非イオン性界面活性剤の電子の分布が最適化されるためである。炭素数が12以上のアルキル基である場合、非イオン性界面活性剤のトナーからの遊離が特に抑制されるためフィルミングの点で望ましい。また、炭素数が18以下のアルキル基であると非イオン性界面活性剤がトナー内部に潜り込まず、トナー表面及び表面近傍に分布するため、帯電性、特に高温高湿環境下における帯電性において望ましい。

更に、ポリオキシアルキレン構造が、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の両方を含有するポリオキシアルキレン構造であることが好ましい。

これは、ポリオキシエチレン基のみでは分子鎖として柔軟性は十分であるが剛直性は劣る。従ってポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基がともに含有されるポリオキシアルキレン構造である方が、トナーのトナー層規制部材などに対する部材汚染防止の点で望ましい。また、ポリオキシプロピレン基はポリオキシエチレン基と比較して、疎水性である。よって帯電性の環境依存性も低減されるため望ましい。逆にポリオキシプロピレン基のみでは柔軟性が低下する傾向にあり、剛直性が強くなり、金属酸化物微粉体への接触に際し、密着性が弱まる傾向にある。結果として、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基がともに含有されるポリオキシアルキレン構造である方が金属酸化物微粉体への親和性の点でも望ましい。そのため、長期間の使用におけるトナーの帯電性維持の点でより望ましく、且つ金属酸化物微粉体がトナーから遊離しにくいため部材汚染の点でより望ましい。

上記ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の比率としてはポリオキシプロピレン基／（ポリオキシエチレン基＋ポリオキシプロピレン基）が、0.045以上0.400以下であることが好ましい。これはポリオキシプロピレン基の比率が0.045以上であると非イオン性界面活性剤の剛直性が優れるため耐ストレス性の点で望ましい。また、ポリオキシプロピレン基の比率が0.400以下であると非イオン性界面活性剤の分子鎖が適度な柔軟性を有し、且つオキシプロピレン基による立体障害も金属酸化物微粉体との相互作用を阻害するほどの影響を及ぼさないため、望ましい。

【0016】

<非イオン性界面活性剤に含まれるポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数の算出>

本発明における、上記ポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数は、¹H-NMR測定とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）及び液体質量分析装置（LC-MS）を用いて算出する。

まず、液体質量分析装置（LC-MS）を用いてポリオキシアルキレン構造の繰り返し単位であるオキシアルキレン基の構造を同定する。

測定装置：LCQ^{DECA}（Thermo Quest社製）

測定方法：インフュージョン法（250μLシリンジで20μL/minの速度でサンプルを注入）

イオン化法：ESI

マス部：イオントラップ方式

m/z = 15-200、50-2000、100-4000

サンプル作製：非イオン性界面活性剤のメタノール溶液（濃度：100ppm）のサンプルを、カラムを通さず、直接打ち込んで測定した。

次に、¹H-NMRスペクトルにおける3.5ppm以上3.7ppm以下付近のオキシエチレン基の酸素原子に隣接したエチレン基の水素（各4H相当）シグナルや3.4ppm以上3.5ppm以下付近のオキシプロピレン基の酸素原子に隣接したメチン基の水素（各1H相当）シグナルや1.1ppm以上1.2ppm以下付近のオキシプロピレン基のメチン基に隣接するメチル基の水素（各3H相当）シグナルを確認し、末端のアルキ

ル基などについては、2.3 ppm付近のカルボニル基に隣接するメチン基、更にその隣の1.6 ppm付近のメチン基、更にそれに隣接する1.3 ppm付近のメチン基、1.3 ppm付近のメチン基、酸素原子に隣接する4.2 ppm付近のメチン基、それに隣接する1.7 ppm付近のメチン基のシグナルを確認することによって非イオン性界面活性剤の組成比を算出する。この結果と、前述の質量分析の結果、もしくは後述のGPCによる数平均分子量、から非イオン性界面活性剤に含まれるポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの付加モル数を算出する。

(¹H-NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定)

測定装置 : FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400 MHz

パルス条件 : 5.0 μs

周波数範囲 : 10500 Hz

積算回数 : 1024回

測定温度 : 60 °C

試料 : 測定試料50 mgを内径5 mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl₃を添加し、これを40 °Cの恒温槽内で溶解させて調製する。

(非イオン性界面活性剤の数平均分子量(Mn)の測定)

非イオン性界面活性剤の数平均分子量(Mn)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)算出する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定条件は、以下の通りである。まず、室温で24時間かけて、非イオン性界面活性剤をテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : HLC8120 GPC (検出器: RI) (東ソー社製)

カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連 (昭和電工社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン(THF)

流速 : 1.0 ml/min

オープン温度 : 40.0 °C

試料注入量 : 0.10 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0017】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は、当該技術分野で荷電制御性を有する金属酸化物の微粉体として用いられているものであれば特に限定されないが、酸化錫、チタニア、酸化亜鉛、シリカ、アルミナなどの金属酸化物の微粉体が好適に例示できる。これらのうち、チタニア及びアルミナがより好ましく、アルミナが特に好ましい。

これら金属酸化物微粉体の製造方法は、限定されず、公知の方法を用いることができる。アルミナの場合、気相法等を用いて公知の条件で製造することができる。また、チタニアについても、湿式法等を用いて公知の条件で製造することができる。これら金属酸化物微粉体を疎水化処理する場合、その方法は特に限定されないが、処理剤として使用されるものとしては例えば、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は体積基準のメジアン径(D50)が、0.07 μm以上2.00 μm以下であり、好ましくは、0.07 μm以上1.00 μm以下であ

10

20

30

40

50

る。これは、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が0.07 μm未満であると、金属酸化物微粉体がトナー表面に埋め込まれやすく、長期使用においてトナーの耐久性、転写性の低下を招きやすい。一方、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が、2.00 μmを超える場合は、本発明の非イオン性界面活性剤を用い、金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用の効果を以ってしても金属酸化物微粉体がトナー表面から遊離しやすくなる。

金属酸化物微粉体の含有量としては、トナー粒子100質量部に対し、0.02質量部以上2.00質量部以下が好ましく、0.02質量部以上0.80質量部以下であることがより好ましい。金属酸化物微粉体の含有量が、トナー粒子100質量部に対し、0.02質量部未満であると本発明の効果が低下する傾向にあり、2.00質量部を超える場合は、金属酸化物微粉体のトナー粒子表面からの遊離を抑制する能力が低下する傾向にある。

10

【0018】

<金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）の測定方法>

本発明で用いられる金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）の測定はJIS Z 8825-1（2001年）に準じて測定されるが、具体的には以下の通りである。

測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「LA-920」（堀場製作所社製）を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、LA-920に付属の専用ソフト「HORI BA LA-920 for Windows（登録商標）WE T（LA-920）Ver. 2.02」を用いる。また、測定溶媒としては、予め不純固形物などを除去したイオン交換水を用いる。

20

測定手順は、以下の通りである。

（1）バッチ式セルホルダーをLA-920に取り付ける。

（2）所定量のイオン交換水をバッチ式セルに入れ、バッチ式セルをバッチ式セルホルダーにセットする。

（3）専用のスターラーチップを用いて、バッチ式セル内を攪拌する。

（4）「表示条件設定」画面の「屈折率」ボタンを押し、ファイル「110A000I」（相対屈折率1.10）を選択する。

（5）「表示条件設定」画面において、粒子径基準を体積基準とする。

30

（6）1時間以上の暖気運転を行った後、光軸の調整、光軸の微調整、ブランク測定を行う。

（7）ガラス製の100ml平底ビーカーに約60mlのイオン交換水を入れる。この中に分散剤として、「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

（8）発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

40

（9）前記（7）のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

（10）前記（9）のビーカー内の水溶液に超音波を照射した状態で、約1mgの金属酸化物微粉体を少量ずつ前記ビーカー内の水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、この際に金属酸化物微粉体が固まりとなって液面に浮く場合があるが、その場合はビーカーを揺り動かすことで固まりを水中に沈めてから60秒間の超音波分散を行なう。また、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

50

(11) 前記(10)で調製した金属酸化物微粉体が分散した水溶液を、気泡が入らないように注意しながら直ちにバッチ式セルに少量ずつ添加して、タングステンランプの透過率が90%以上95%以下となるように調整する。そして、粒度分布の測定を行う。得られた体積基準の粒度分布のデータを元に、体積基準のメジアン径(D50)を算出する。

【0019】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体はメタノール滴定法により測定される疎水化度が35.0以下であることが好ましく、15.0以下であることがより好ましい。これは、金属酸化物微粉体の表面性がメタノールに馴染みやすい性質を有していることを意味する。つまり、メタノールを用いてトナーから抽出される非イオン性界面活性剤と性質が似ていることになる。従って、双方の物質の親和性が高いため、非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体の相互作用がより強まることになる。また、金属酸化物微粉体の疎水化度が上記範囲を満たす場合、低温低湿環境下においてチャージアップを抑制する傾向にあり、画像濃度に優れる。

本発明における疎水化度の測定は、粉体濡れ性試験機WET-100P((株)レスカ社製)を用い、下記の条件及び手順で測定したメタノール滴下透過光強度曲線を利用する。

まず、水を50ml、フラスコに入れて透過光強度(T)を測定する。このときの透過光強度(T)を100、全く光が透過しない状態の透過光強度(T)を0として、透過光強度の測定を行う。但し、本発明に用いられるような、金属酸化物微粉体を測定する場合、サンプルによってはメタノールに完全に濡れた懸濁状態においても透過光を検出して完全に透過光強度が0にならない場合も発生しうる。本発明においては、厳密に制御する必要があるので、上記ケースを考慮して、完全に懸濁し且つ透過光曲線の接線の傾きが-0.02(T/vol%)以上になった時の透過光強度(T)を0と定義する。そして、透過光強度(T)が0になった時のメタノール濃度(vol%)を金属酸化物微粉体の疎水化度とする。

透過光強度(T)の測定は以下の手順に従って行う。

水(メタノール濃度0%)を50ml入れたビーカーに、マグネティックスターラーをいれる。そして、金属酸化物微粉体を0.30g精秤し、それを上記ビーカーに金属酸化物微粉体が浮遊する状態で入れる。

次に、攪拌速度300rpm(5回転/秒)でマグネティックスターラーによって攪拌を開始し、この測定用サンプル液中に、ガラス管によって1.4ml/minの添加速度でメタノールを連続的に加えながら波長780nmの光の透過光強度を測定し、図1に示したようなメタノール滴下透過光曲線を作成する。

尚、この測定において、ビーカーとしては直径5cmの円形で、1.75mmのガラス製のものを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ25mm、最大径8mmの紡錘形でありテフロン(登録商標)コーティングを施されたものを用いる。

上記条件では、濡れ性の初期メタノール濃度を0%に設定しているが、透過光強度が100から下がり始める点(金属酸化物微粉体が濡れ始める点)のメタノール濃度がかなりの高濃度である場合は、測定開始濃度を適宜選択し、本発明のT(0)となるメタノール濃度を正確に求める。

なお、本発明における水/メタノール混合溶媒におけるメタノール濃度(vol%)の定義は、測定装置の簡便上、下記式に従う。

メタノール濃度(vol%) = [メタノールの体積(vol) / {メタノールの体積(vol) + 水の体積(vol)}] × 100

例えば、メタノール濃度65(vol%)の溶液を60ml調整する場合は、メスシリンダーを用いて純水21mlを計量し、別のメスシリンダーを用いてメタノールを39ml計量したものを足し合わせたものと定義される。

また、金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度は、金属酸化物微粉体の製造条件(例えば温度など)を調整し、金属酸化物微粉体表面に存在する水酸基の量を調整する方法、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤など各種カップリ

ング剤を用いて表面処理する方法、並びに、シリコンオイルなどのオイルで表面処理する方法を用いることで上記範囲に調整することが可能である。

【0020】

本発明に用いられる金属酸化物微粉体は、吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧80%RHにおける吸着過程の吸着水分量が、0.01質量%以上4.00質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上1.50質量%以下であることがより好ましい。これは、金属酸化物微粉体の吸着水分量が0.01質量%未満であると低温低湿環境下においてトナーがチャージアップしやすくなる傾向にある。一方、金属酸化物微粉体の吸着水分量が、4.00質量%を超える場合は、金属酸化物微粉体に吸着する水分の影響が大きくなり、非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体の相互作用を弱める傾向にある。

10

本発明において、金属酸化物微粉体の吸着水分量は、吸着平衡測定装置（J T トーシ社製「E A M - 0 2」）によって測定したものである。これは、対象とする気体（本発明の場合は水）のみが存在する条件下で固-気平衡に到達させ、この時の固体質量と蒸気圧を測定する装置である。

実際の吸・脱着の等温線の測定は、以下に示す乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気から、吸・脱着の等温線の測定まで、全てコンピューターによって自動的に行われる。測定の概略は、J T トーシ株式会社発行の操作マニュアルに記載されており、以下の通りである。なお、本発明においては溶媒液として水を用いる。

まず、吸着管内の試料容器に金属酸化物微粉体を約5g充てん後、恒温槽温度、試料部温度を28℃に設定する。その後、空気弁V1（主バルブ）、V2（排気バルブ）を開き真空排気部を作動させ、真空容器内を0.01mmHg程度に真空引きすることにより、試料の乾燥を行う。試料の質量変化がなくなった時点の質量を「乾物質量」とする。

20

溶媒液としての水中には空気が溶解しているため、脱気を行う必要がある。まず、水を液だめに入れ、真空排気部を作動させ、空気弁V2、V3（液だめバルブ）を交互に開閉し、溶存している空気を除去する。上記操作を数回繰り返し、水中に気泡が見られなくなった時点で脱気終了とする。

乾物質量の測定、水中の溶存空気の脱気に続いて、真空容器内を真空下に保持したまま空気弁V1、V2を閉じ、空気弁V3を開くことによって、液だめから水蒸気を導入し、空気弁を閉める。次いで、空気弁V1を開くことによって、溶媒蒸気を真空容器内に導入し、その圧力を圧力センサーにより測定する。真空容器内の圧力が設定圧力に達しない場合は、上記操作を繰り返すことにより真空容器内の圧力を設定圧力にする。平衡に達すると、真空容器内の圧力と質量が一定になるので、その時の圧力と温度、及び試料質量を平衡データとして測定する。

30

以上のように操作して、水蒸気の圧力を変更することにより、吸・脱着の等温線を測定することができる。実際の測定においては、予め、吸着量を測定する相対蒸気圧を設定する。設定圧として、例えば、5%、10%、30%、50%、70%、80%、90%、95%とした場合、本発明における「吸着過程」とは、5%から順に吸着水分量を測定し等温線を測定していく過程であり、「脱着過程」とは、吸着過程に引き続き行う、吸着過程とは逆に95%から相対蒸気圧を下げていきながら吸着水分量を測定していく過程を示す。

40

本装置では、圧力の設定は相対蒸気圧（%RH）で行い、吸・脱着の等温線は、吸着水分量（質量%）と相対蒸気圧（%RH）で表示される。吸着水分量と相対蒸気圧の計算式を以下に示す。

$$M = \{ (W_k - W_c) / W_c \} \times 100$$

$$P_k = (Q / Q_0) \times 100$$

（ここで、Mは吸着水分量（質量%）、P_kは相対蒸気圧（%RH）、W_k（mg）は試料質量、W_c（mg）は試料の乾物質量、Q₀（mmHg）は、吸・脱着平衡時の温度T_k（℃）からAntoineの式により求められる水の飽和蒸気圧、Q（mmHg）は平衡データとして測定した圧力、をそれぞれ示す。）

50

また、上記吸着水分量の調整方法としては、金属酸化物微粉体の製造条件（例えば温度など）を調整し、金属酸化物微粉体表面に存在する水酸基の量を調整する方法、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤など各種カップリング剤を用いて表面処理する方法、及びシリコンオイルなどのオイルで表面処理する方法がある。また、金属酸化物微粉体の粒子径や形状を製造方法や製造条件で変化させることでも吸着水分量の調整が可能である。

【0021】

本発明で用いられる金属酸化物微粉体は、メタノール滴定法により測定される疎水化度が15.0以下で、且つ、上記吸着水分量が0.01質量%以上1.50質量%以下であることがより好ましい。ここで、金属酸化物微粉体は疎水化処理剤により疎水化処理されていないものが好ましい。これは、非イオン性界面活性剤と該金属酸化物微粉体の相互作用において疎水化処理剤により当該相互作用に係る電子及び電子の分布が干渉を受けないためと思われる。つまり、金属酸化物微粉体は水酸基などの極性基が少なく吸着水分量の少ない、疎水化処理剤により疎水化処理されていない金属酸化物微粉体であることが好ましい。

【0022】

本発明で用いられるトナー粒子が、トナー粒子造粒後に、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経て製造されたものであり、用いられる非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルエステル（脂肪族系非イオン性界面活性剤）であり、用いられる金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度が35.0以下であり、用いられる金属酸化物微粉体の吸着平衡測定装置を用いて測定される、温度28℃における水分の吸・脱着の等温線において、相対蒸気圧80%RHにおける吸着過程の吸着水分量が0.01質量%以上4.00質量%以下であると、以下の効果が得られ、特に好ましい。

これは、上記（A/B）における非イオン性界面活性剤の抽出量（A）は、トナーからメタノールにより抽出される非イオン性界面活性剤の量であり、メタノールとの親和性が高い非イオン性界面活性剤の量を表すものとする。且つ、金属酸化物微粉体のメタノール滴定法により測定される疎水化度が35.0以下ということは、金属酸化物微粉体もメタノールとの親和性が高いことになる。正確な理由は不明であるが、このように共にメタノールとの親和性が高い非イオン性界面活性剤と金属酸化物微粉体とがトナー粒子表面で接することでより強固な相互作用を起こすことになると考えられる。通常、非イオン性界面活性剤はイオン性界面活性剤ほどではないにせよ、吸湿しやすい物質である。また、疎水化度の低い金属酸化物微粉体は吸湿性が高い。そのため、いくら強固に相互作用しやすい組み合わせとはいえ吸着水分量が多すぎると、相互作用が阻害され易い。そのため、該相互作用が十分に発現するには非イオン性界面活性剤がポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルエステルであることが好ましい。更に、金属酸化物微粉体の上記吸着水分量が0.01乃至4.00質量%以下であることがより好ましい態様であることが本発明により解明された。

正確な理由は不明であるが、メタノールにより抽出される脂肪族系非イオン性界面活性剤とメタノールとの親和性は高いが、吸着水分量の低い金属酸化物微粉体の組み合わせによる相互作用（似た性質のもの同士のため強固な相互作用が生じる）により、水分吸着サイトをキャップするためか、トナー粒子表面での水分吸着が抑制される。また、互いの酸素原子に存在する非共有電子対などの作用も加わり、帯電がリークしにくく、且つチャージアップも抑制される。そのため高温高湿環境下でのカブリの発生がより低減され、低温低湿環境下でのチャージアップ抑制により画像濃度により優れることになる。この効果は金属酸化物微粉体がアルミナである場合に特に顕著に発現する。これは、上記脂肪族系非イオン性界面活性剤との組み合わせにおいてアルミナの電子の状態や抵抗などが影響していると考えられる。結果として、規制不良、ベタ画像均一性により優れる。

【0023】

更に、本発明で用いられるトナー粒子が、トナー粒子造粒後に、水系媒体中でトナー粒子及び非イオン性界面活性剤を混合して、非イオン性界面活性剤をトナー粒子に含有させる工程を経て製造されたものであり、用いられる非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルキルエステル（脂肪族系非イオン性界面活性剤）であり、ポリオキシアルキレン構造が、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の両方を含有するポリオキシアルキレン構造であり、ポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基の比率について、ポリオキシプロピレン基／（ポリオキシエチレン基＋ポリオキシプロピレン基）が0.045以上0.400以下であり、且つポリオキシアルキレン構造におけるオキシアルキレンの平均付加モル数が8.0以上12.0以下であり、上記（A／B）が 0.40×10^{-3} 以上 2.00×10^{-3} （g／m²）以下であり、金属酸化物微粉体がアルミナであり、金属酸化物微粉体の上記疎水化度が15.0以下であり、金属酸化物微粉体の上記吸着水分量が0.01質量％以上1.50質量％以下であり、金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径（D50）が0.07μm以上1.00μm以下であると、更に低温低湿環境下でのブロッチが抑制されるという効果が得られる。これは、トナー粒子と金属酸化物微粉体の付着状態が最適化され、トナーの帯電性のみならず、トナーの流動性をも最適化されるため、低温低湿環境下でのブロッチに関しても抑制されることになると考えられる。この時、トナー粒子からの非イオン性界面活性剤、及び、金属酸化物微粉体の遊離が抑制されるため、長期間の使用においても効果が特に持続することとなる。

特に、潜像担持体にゴムブレードなどを当接して転写残トナーを回収する画像形成方法および装置での使用の場合にクリーニング性への影響が顕著である。クリーニング不良発生の原因の1つは、粒子径の小さいトナーが過剰帯電し、クリーニングブレードによる規制をすり抜けることである。それに対し、上記条件を満たした、ある特定の付着性、極性、電子分布を有した非イオン性界面活性剤を特定の濃度で用いると帯電性の粒子径依存性を抑制し、粒子径の大きいものと小さいものの帯電性の差をある程度抑える効果を発現し、且つ適度な流動性を付与するためクリーニング不良の発生を抑制するので望ましい。

【0024】

本発明のトナーは、重量平均粒径（D4）が3.0μm以上9.0μm以下であることが好ましい。トナーの重量平均粒径（D4）が3.0μm未満であると、トナーの比表面積が大きいため長期使用において耐久性や耐熱性において問題が発生しやすい傾向にある。一方、トナーの重量平均粒径（D4）が9.0μmを超える場合は、トナーの画像の解像度の点で劣る傾向にある。

<トナーの重量平均粒径（D4）及び個数平均粒径（D1）の測定>

トナーの重量平均粒径（D4）、個数平均粒径（D1）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量％となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0μm」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。専用ソフトの「パルスから粒

径への変換設定」画面において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μ mから60 μ mまでに設定する。具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetor 150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)で、グラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0025】

以下、本発明のトナーの製造方法について説明する。

本発明に用いられるトナー粒子を製造する方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、マイクロカプセル製法のような界面重合法、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法、分散重合法、有機溶剤中に原材料を溶解・分散させたものを水系媒体中において造粒を行いトナー化する懸濁造粒法などが挙げられる。中でも、懸濁重合法によるトナー粒子の製造が好ましい。これは、製造工程が単純であるため容易に目的のトナー粒子を得られるためである。特に、会合重合法や懸濁造粒法と比較して、トナーの造粒時、凝集工程時に余計なイオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤を使用する必要が無く、そのため本発明の効果の障害が無いため望ましいからである。また、懸濁造粒法と比較して有機溶剤を用いることによる脱溶剤工程時の溶剤のトナー表面への染み出しによる本発明の効果の障害が無いため望ましいからである。また、乳化重合法と比較して水溶性重合開始剤を使用することで水溶性重合開始剤の残渣やポリマー末端に存在することになる水溶性重合開始剤にある極性の強い官能基の影響による本発明の効果の障害が無いため望ましいからである。結果として帯電性に優れたトナーが得られることとなる。また、帯電の立ち上がりに優れ、初期画像濃度に優れる。

以下、懸濁重合法を例示して、トナー粒子の製造方法を説明するが、これに限定されない。懸濁重合法を用いたトナー粒子は、重合性単量体、及び着色剤、並びに必要な応じた他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を

調製する。次に、該重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合することによってトナー粒子は製造される。上記トナー粒子を構成する結着樹脂としては、特に限定されないが、トナー用樹脂として一般的に用いられているスチレンーアクリル共重合体、スチレンーメタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。従って、上記重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

上記重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン； α -(m -, p -)メチルスチレン、 m -(p -)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

また、懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る方法においては、重合性単量体の重合反応を阻害無く行わせしめるという観点からも、極性樹脂を同時に添加することが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、スチレンと不飽和カルボン酸エステル等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸或はメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸無水物、又はニトロ系単量体等の重合体若しくはこれらの単量体とスチレン系単量体等との共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、重合性単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。これらの極性重合体及び／又は共重合体の添加量としては、重合性単量体に対して0.1~30質量%が好ましく、0.5~20質量%であると特に好ましい。また、該極性樹脂としては環境安定性の観点および金属酸化物微粉体と非イオン性界面活性剤の相互作用を阻害しない観点から酸価が5.0(mg KOH/g)以上30.0(mg KOH/g)以下であることが好ましい。

本発明のトナーに極性樹脂としてポリエステル樹脂を含有させる場合、ポリエステル樹脂の製造方法としては、例えば、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、エステル交換反応で製造される。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

【0026】

上記極性樹脂の酸価は以下のようにして測定できる。

試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価という。樹脂の酸価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95vol%)90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム7gを5mlの水に溶かし、エチルアルコール(95vol%)を加えて1lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/l塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1

モル／l 塩酸は、J I S K 8 0 0 1 - 1 9 9 8 に準じて作成されたものを用いる。

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎した樹脂の試料 2.0 g を 200 ml の三角フラスコに精秤し、トルエン／エタノール (2 : 1) の混合溶液 100 ml を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン／エタノール (2 : 1) の混合溶液のみとする) 以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

【0027】

本発明のトナーは、着色剤を含有する。黒色着色剤としては、カーボンプラック、以下に示すイエロー、マゼンタ及びシアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

イエロー着色剤としては、顔料系としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。イエロー着色剤として公知の染料を用いても構わない。

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対し、1 質量部以上 20 質量部以下であることが好ましい。

本発明のトナーにおいてはワックスを含有しても良い。その場合、ワックスの少なくとも 1 つは、融点 (温度 20 乃至 200 °C の範囲における DSC 吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する温度) が 30 °C 以上 120 °C 以下であることが好ましく、より好ましくは 50 °C 以上 100 °C 以下、更に好ましくは 50 °C 以上 80 °C 以下である。また、室温で固体の固体ワックスが好ましく、特に融点 50 °C 以上 80 °C 以下の固体ワックスがトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で好ましい。

ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロプシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス、ケトンワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体など公知のワックスを用いることが可能である。上記ワックスの含有量は、結着樹脂 100 質量部に対し、5 質量部以上 30 質量部以下が好ましく、5 質量部以上 20 質量部以下がより好ましく、8 質量部以上 15 質量部以下が更に好ましい。ワックスの添加量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合では耐ブロッキング効果が低下し、耐オフセット効果にも影響を与えやすくなる。なお、上記の如き物性を求めるにあたって、ワックスのトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。一例を挙げると、所定量のトナーをトルエンにてソックスレー抽出し、得られたトルエン可溶分から溶剤を除去した後、クロロホルム不溶分を得る。その後、IR 法などにより同定分析をする。また、定量に関しては、DSC などにより定量分析を行う。

本発明のトナーは、公知の荷電制御剤を使用しても良い。

荷電制御剤の含有量は、トナー中の結着樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

本発明のトナーにおいては、本発明の効果を阻害しない範囲で各種特性付与を目的として公知の様々な無機、有機の外添剤を用いることが可能である。用いる外添剤としては、本発明に用いられる金属酸化物微粉体の体積基準のメジアン径より小さいことが好ましい。この外添剤の粒径とは、走査型電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその個数平均粒径を意味する。

これら外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対し、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.02質量部以上3質量部以下である。これらの外添剤は単独で用いても、複数併用しても良い。これらの外添剤は疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の方法としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など各種カップリング剤を用いることが可能であるが、シリコンオイルで疎水化度を高くすることで、高湿下での外添剤（特に、無機微粉体）の水分吸着を抑制し、更には規制部材や帯電部材などの汚染が抑制されるため高品位の画像が得られるためより好ましい。シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボン酸変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロロフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられるが、上記のものに限定されるわけではない。上記シリコンオイルは温度25℃における粘度が $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものが好ましい。 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では熱が加わることにより一部発揮し、帯電特性が劣化しやすい。 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合は、処理作業上取扱いが困難となる。シリコンオイル処理の方法としては、公知技術が使用できる。例えば、シリカ微粉体とシリコンオイルとを混合機を用い、混合する。シリカ微粉体中にシリコンオイルを、噴霧器を用い噴霧する。或いは溶剤中にシリコンオイルを溶解させた後、シリカ微粉体を混合する方法が挙げられる。処理方法としてはこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0028】

以下、発明を実施例により具体的に説明するがこれは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の実施例等における「部」は「質量部」である。

まず、本発明で用いる界面活性剤の製造例について述べる。

<ポリオキシアルキレン1の製造方法>

三方コックを取り付けた、フラスコに5, 10, 15, 20-テトラフェニルポリフィリン(TPP)を6.0質量部とり、乾燥窒素で容器内を置換したのちジクロロメタンを245質量部加えて溶解させた。この溶液に、ヘキサン溶媒の5.0質量%ジエチルアルミニウムクロリド溶液を35.0質量部加え、5時間室温で反応させた。

反応混合物を、減圧下で溶媒除去を行い、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポリフィリン(TPP)アルミニウムクロリド触媒を得た。

上記TPPアルミニウムクロリド触媒を1.2質量部、ジクロロメタン50質量部で溶解させ、乾燥窒素で容器内を置換し、液体窒素浴につけて冷却した。これに、精製したエチレンオキサイドと精製したプロピレンオキサイドの20:1の混合物を0.90質量部トラップ-アウトトラップ法により導入した。窒素下室温で80時間反応させた後、メタノールを300質量部加え重合反応を終了させた。次いで、活性炭を3.0質量部入れ3時間攪拌を行い混合溶液中の触媒を活性炭に吸着させた。その後濾過を行って触媒を吸着した活性炭の除去を行い、溶媒を減圧下に除去することでポリオキシアルキレン1を得た。

得られたポリオキシアルキレン1の一部をテトラヒドロフランに溶解させ、GPCを測定して分子量分布を測定した。得られたポリオキシアルキレン1の数平均分子量(Mn)

及びアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表 1 に示す。

＜ポリオキシアルキレン 2 ～ 16 の製造方法＞

エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの混合物の総量、モル比率を表 1 のようにした以外はポリオキシアルキレン 1 と同様の方法でポリオキシアルキレン 2 ～ 16 を得た。

得られたポリオキシアルキレン 2 ～ 16 の数平均分子量および、分子量分布およびアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

	平均付加モル数			(PO+EO)混合物総量 [質量部]	PO/(EO+PO)比	Mn
	オキシエチレン構造	オキシプロピレン構造	合計平均付加モル数			
ポリオキシアルキレン1	10.0	0.5	10.50	0.90	0.048	469
ポリオキシアルキレン2	10.0	1.5	11.50	1.01	0.130	527
ポリオキシアルキレン3	7.0	1.5	8.50	0.76	0.176	395
ポリオキシアルキレン4	10.0	0.05	10.05	0.85	0.005	443
ポリオキシアルキレン5	6.5	3.5	10.00	0.94	0.357	489
ポリオキシアルキレン6	5.0	5.0	10.00	0.98	0.500	510
ポリオキシアルキレン7	3.0	7.0	10.00	1.03	0.700	538
ポリオキシアルキレン8	11.0	0.0	11.00	0.93	0.000	484
ポリオキシアルキレン9	70.0	0.0	70.00	5.91	0.000	3080
ポリオキシアルキレン10	4.0	0.0	4.00	0.34	0.000	176
ポリオキシアルキレン11	20.0	0.0	20.00	1.69	0.000	880
ポリオキシアルキレン12	4.5	0.0	4.50	0.38	0.000	198
ポリオキシアルキレン13	9.0	1.0	10.00	0.87	0.100	454
ポリオキシアルキレン14	73.0	0.0	73.00	6.16	0.000	3212
ポリオキシアルキレン15	2.0	0.0	2.00	0.17	0.000	88
ポリオキシアルキレン16	0.0	10.0	10.00	1.11	1.000	580

Mn：オキシアルキレンの数平均分子量

【0030】

＜非イオン性界面活性剤 1 の製造方法＞

還流冷却機及び攪拌装置をつけた三口フラスコに、10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を加熱攪拌しながら 0.15 質量部の金属ナトリウムと反応させた。これに、1.5 質量部の n-クロロドデカンとヘキサン 50 質量部の混合物を徐々に加えていき、120℃で 3 時間反応させた。反応液を冷却させた後、多量のアセトンで反応液を中和し反応副生成物の塩化ナトリウムを析出させて濾過を行い、分子蒸留により精製することで、非イオン性界面活性剤 1 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 1 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 2 の製造方法＞

10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を、11.2 質量部のポリオキシアルキレン 2 にした以外は非イオン性界面活性剤 1 と同様の方法で非イオン性界面活性剤 2 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 2 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 3 の製造方法＞

10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を、8.4 質量部のポリオキシアルキレン 3 にした以外は非イオン性界面活性剤 1 と同様の方法で非イオン性界面活性剤 3 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 3 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 4 の製造方法＞

10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を、9.4 質量部のポリオキシアルキレン 4 にした以外は非イオン性界面活性剤 1 と同様の方法で非イオン性界面活性剤 4 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 4 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 5 の製造方法＞

10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を、10.4 質量部のポリオキシアルキレン 5 にした以外は非イオン性界面活性剤 1 と同様の方法で非イオン性界面活性剤 5 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 5 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 6 の製造方法＞

10.0 質量部のポリオキシアルキレン 1 を、10.9 質量部のポリオキシアルキレン 6 にした以外は非イオン性界面活性剤 1 と同様の方法で非イオン性界面活性剤 6 を得た。得られた非イオン性界面活性剤 6 の物性を表 2 に示す。

＜非イオン性界面活性剤 7 の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、11.5質量部のポリオキシアルキレン7にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤7を得た。得られた非イオン性界面活性剤7の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤8の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、10.3質量部のポリオキシアルキレン8にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤8を得た。得られた非イオン性界面活性剤8の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤9の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、65.7質量部のポリオキシアルキレン9にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤9を得た。得られた非イオン性界面活性剤9の物性を表2に示す。

10

＜非イオン性界面活性剤10の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、3.75質量部のポリオキシアルキレン10にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤10を得た。得られた非イオン性界面活性剤10の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤11の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、18.8質量部のポリオキシアルキレン11にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤11を得た。得られた非イオン性界面活性剤11の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤12の製造方法＞

20

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、10.3質量部のポリオキシアルキレン8にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、2.2質量部のn-オクタデカン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤12を得た。得られた非イオン性界面活性剤12の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤13の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、10.3質量部のポリオキシアルキレン8にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、2.4質量部のn-エイコサン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤13を得た。得られた非イオン性界面活性剤13の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤14の製造方法＞

30

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、10.3質量部のポリオキシアルキレン8にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、1.1質量部のn-ヘプタン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤14を得た。得られた非イオン性界面活性剤14の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤15の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、4.2質量部のポリオキシアルキレン12にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、1.6質量部のn-ドデカン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤15を得た。得られた非イオン性界面活性剤15の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤16の製造方法＞

40

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、9.7質量部のポリオキシアルキレン13にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、1.6質量部のn-ドデカン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤16を得た。得られた非イオン性界面活性剤16の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤17の製造方法＞

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、18.8質量部のポリオキシアルキレン11にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、1.6質量部のn-ドデカン酸クロライドにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤17を得た。得られた非イオン性界面活性剤17の物性を表2に示す。

＜非イオン性界面活性剤18の製造方法＞

50

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、68.5質量部のポリオキシアルキレン14にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤18を得た。得られた非イオン性界面活性剤18の物性を表2に示す。

<非イオン性界面活性剤19の製造方法>

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、68.5質量部のポリオキシアルキレン14にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、0.84質量部のn-クロロベンゼンにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤19を得た。得られた非イオン性界面活性剤19の物性を表2に示す。

<非イオン性界面活性剤20の製造方法>

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、1.9質量部のポリオキシアルキレン15にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤20を得た。得られた非イオン性界面活性剤20の物性を表2に示す。

<非イオン性界面活性剤21の製造方法>

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、10.3質量部のポリオキシアルキレン8にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、0.84質量部のn-クロロベンゼンにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤21を得た。得られた非イオン性界面活性剤21の物性を表2に示す。

<非イオン性界面活性剤22の製造方法>

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、18.8質量部のポリオキシアルキレン11にし、1.5質量部のn-クロロドデカン、0.84質量部のn-クロロベンゼンにした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤22を得た。得られた非イオン性界面活性剤22の物性を表2に示す。

<非イオン性界面活性剤23の製造方法>

10.0質量部のポリオキシアルキレン1を、11.7質量部のポリオキシアルキレン16にした以外は非イオン性界面活性剤1と同様の方法で非イオン性界面活性剤23を得た。得られた非イオン性界面活性剤23の物性を表2に示す。

【0031】

【表2】

	オキシアルキレン部		非イオン性界面活性剤	
	ポリオキシアルキレン種	Mn	構造	
非イオン性界面活性剤1	ポリオキシアルキレン1	638	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤2	ポリオキシアルキレン2	696	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤3	ポリオキシアルキレン3	564	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤4	ポリオキシアルキレン4	612	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤5	ポリオキシアルキレン5	658	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤6	ポリオキシアルキレン6	679	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤7	ポリオキシアルキレン7	707	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤8	ポリオキシアルキレン8	653	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤9	ポリオキシアルキレン9	3249	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤10	ポリオキシアルキレン10	345	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤11	ポリオキシアルキレン11	1049	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤12	ポリオキシアルキレン8	457	ポリオキシアルキレンステアリルエステル(C18)	
非イオン性界面活性剤13	ポリオキシアルキレン8	1189	ポリオキシアルキレンエイコシルエステル(C20)	
非イオン性界面活性剤14	ポリオキシアルキレン8	1007	ポリオキシアルキレンヘプチルエステル(C7)	
非イオン性界面活性剤15	ポリオキシアルキレン12	381	ポリオキシアルキレンラウリルエステル(C12)	
非イオン性界面活性剤16	ポリオキシアルキレン13	637	ポリオキシアルキレンラウリルエステル(C12)	
非イオン性界面活性剤17	ポリオキシアルキレン11	1077	ポリオキシアルキレンラウリルエステル(C12)	
非イオン性界面活性剤18	ポリオキシアルキレン14	3289	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤19	ポリオキシアルキレン14	957	ポリオキシアルキレンフェニルエーテル	
非イオン性界面活性剤20	ポリオキシアルキレン15	257	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	
非イオン性界面活性剤21	ポリオキシアルキレン8	558	ポリオキシアルキレンフェニルエーテル	
非イオン性界面活性剤22	ポリオキシアルキレン11	954	ポリオキシアルキレンフェニルエーテル	
非イオン性界面活性剤23	ポリオキシアルキレン16	749	ポリオキシアルキレンラウリルエーテル(C12)	

Mn：非イオン性界面活性剤の数平均分子量

【0032】

<疎水性シリカ1の製造>

シリカ(AEROSIL 200CF、日本アエロジル製)をヘキサメチルジシラザン10質量部で処理し、その後更にクロロフェニルシリコンオイル20質量部で処理して

疎水性シリカ 1 を得た。一次粒子の個数平均粒径は 12 nm、疎水化度は 97 であった。

＜疎水性酸化チタン 1 の製造＞

酸化チタン（P25、日本アエロジル製）をトルエン中で γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 20 質量部で処理した後、濾過及び乾燥して疎水性酸化チタン 1 を得た。一次粒子の個数平均粒径は 25 nm、疎水化度は 60 であった。

【0033】

＜金属酸化物微粉体 1 の製造例＞

燃焼器に酸素を $180 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、LPG (Liquefied petroleum gas) を $2.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成した。次に、アルミニウム粉末（平均粒径約 $60 \mu\text{m}$ 供給量 $18 \text{ kg}/\text{Hr}$ ）をアルミ

10

＜金属酸化物微粉体 2 の製造例＞

アルミニウム粉末の供給量を $6 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 2 を得た。

＜金属酸化物微粉体 3 の製造例＞

窒素ガスの流量を $1.9 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $29 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 3 を得た。

＜金属酸化物微粉体 4 の製造例＞

20

窒素ガスの流量を $2.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $40 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 4 を得た。

＜金属酸化物微粉体 5 の製造例＞

窒素ガスの流量を $2.3 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $70 \text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 5 を得た。

＜金属酸化物微粉体 6 の製造例＞

100 質量部の金属酸化物微粉体 1 をヘンシェルミキサーに入れ、 100°C で、回転速度 1600 rpm で攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン（東レダウコーニング社製シランカップリング剤 Z-6079（商品名））とトルエンとの質量比 1:1 の混合液 1.0 質量部を、エアスプレーを用いて霧化しつつ、金属酸化物微粉体 1 に吹き付け、金属酸

30

＜金属酸化物微粉体 7 の製造例＞

トルエンとの質量比 1:1 の混合液を 2.2 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 7 を得た。

＜金属酸化物微粉体 8 の製造例＞

トルエンとの質量比 1:1 の混合液を 3.0 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 8 を得た。

＜金属酸化物微粉体 9 の製造例＞

トルエンとの質量比 1:1 の混合液を 3.9 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 9 を得た。

40

＜金属酸化物微粉体 10 の製造例＞

トルエンとの質量比 1:1 の混合液を 4.8 質量部とする以外は金属酸化物微粉体 6 と同様にして金属酸化物微粉体 10 を得た。

＜金属酸化物微粉体 11 の製造例＞

LPG (Liquefied petroleum gas) を $1.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、次に、アルミニウム粉末（平均粒径約 $60 \mu\text{m}$ 供給量 $18 \text{ kg}/\text{Hr}$ ）だったものを、金属酸化物微粉体 1（供給量 $10 \text{ kg}/\text{Hr}$ ）とする以外は金属酸化物微粉体 1 の製造例と同様にして金属酸化物微粉体 11 を得た。

50

<金属酸化物微粉体12の製造例>

酸素流量を $60\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素ガスの流量を $2.3\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $5\text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体12を得た

<金属酸化物微粉体13の製造例>

トルエンとの質量比1:1の混合液を32.0質量部とする以外は金属酸化物微粉体6と同様にして金属酸化物微粉体13を得た。

<金属酸化物微粉体14の製造例>

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水酸化チタンを上澄み液の電気伝導度が $1150\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄してスラリーを得た。次に、水酸化ナトリウム水溶液を加えてスラリーのpHを9.0に調整し、30分間攪拌した。攪拌終了後に塩酸を加え、pHを7に調整した後、上澄み液の電気伝導度を $250\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄した。この後、塩酸を添加してpHを1.5に調整し、 TiO_2 として $120\text{ g}/\text{l}$ のアナターゼ型の結晶構造を有するチタニアゾル1Lを得た。 ZrO_2 として $250\text{ g}/\text{l}$ のオキシ塩化ジルコニウム水溶液を 22.0 ml 添加後、1時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを7.2に調整した。上澄み液の電気伝導度が $120\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで純水で洗浄した後、濾過、乾燥した。この乾燥物を 800°C で1時間焼成して金属酸化物微粉体14を得た。

<金属酸化物微粉体15の製造例>

酸素流量を $50\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、LPG (Liquefied petroleum gas) を $1.7\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で供給してアルミニウム粉末の着火用の火炎を形成し、窒素ガスの流量を $15.0\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $10\text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体15を得た。

上記金属酸化物微粉体1乃至9の物性値を表3に示す。

<金属酸化物微粉体16の製造例>

窒素ガスの流量を $2.6\text{ Nm}^3/\text{Hr}$ 、アルミニウム粉末の供給量を $100\text{ kg}/\text{Hr}$ とする以外は金属酸化物微粉体1の製造例と同様にして金属酸化物微粉体16を得た。

【0034】

【表3】

	メジアン径(D50) (μm)	疎水化度 (%)	吸着水分量 (質量%)	金属酸化物
金属酸化物微粉体1	0.70	1.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体2	0.10	1.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体3	0.95	1.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体4	1.20	1.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体5	1.85	1.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体6	0.70	8.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体7	0.70	14.0	0.30	アルミナ
金属酸化物微粉体8	0.70	18.0	0.20	アルミナ
金属酸化物微粉体9	0.70	32.0	0.10	アルミナ
金属酸化物微粉体10	0.70	40.0	0.05	アルミナ
金属酸化物微粉体11	0.70	1.0	0.05	アルミナ
金属酸化物微粉体12	0.70	0.1	1.35	アルミナ
金属酸化物微粉体13	0.70	65.0	0.004	アルミナ
金属酸化物微粉体14	0.10	1.0	3.50	チタニア
金属酸化物微粉体15	0.05	55.0	0.004	アルミナ
金属酸化物微粉体16	2.50	1.0	0.30	アルミナ

【0035】

<トナー製造例1>

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム15.3質量部ならびに10%塩酸を4.9質量部投入し、 N_2 パージしながら 65°C で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、 12000 rpm にて攪拌しながら、イオ

ン交換水10質量部に8.5質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

- ・スチレン 48質量部
- ・着色剤 7質量部
- (C. I. ピグメントレッド122/C. I. ピグメントレッド57=1/1)
- ・荷電制御剤(オリエント：ボントロンE-88) 0.20質量部
- ・荷電制御剤(オリエント：ボントロンE-89) 0.20質量部

続いて上記材料をアトライター分散機(三井三池化工機株式会社)に投入し、さらに直径1.7mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体組成物を得た。

10

上記重合性単量体組成物に、

- ・スチレン 16質量部
- ・n-ブチルアクリレート 20質量部
- ・非晶性ポリエステル樹脂(Mw=10000、酸価=10.0) 2.5質量部
- ・合成ワックス 12質量部
- (シューマン・サゾール社製、商品名=「サゾールSPRAY30」、融点=98℃)

、を加えた。

別容器中で上記材料を69℃に保温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤t-ヘキシルパーオキシピバレート(日本油脂社製、商品名「パーヘキシルPV」、分子量:202、10時間半減期温度:53.2℃)2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

20

反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂ページ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、pH5.5で造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。重合反応終了後、反応容器を冷却し、トナー粒子1の分散液を得た。

その後、イオン交換水10質量部に、非イオン性界面活性剤1を0.200質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子1の分散液に加え、さらに1時間攪拌を続けトナー粒子1の表面処理を行った。

上記分散液を加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤1で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

30

得られたマゼンタ着色トナー粒子100質量部に、まず疎水性酸化チタン1を0.3質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、次に疎水性シリカ1を1.5質量部、金属酸化物微粉体1を0.30質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、外添剤を有するトナー1を得た。得られたトナー1の物性等については表4に示す。

【0036】

<トナー製造例2~21、27~37、41~44、及び47~49>

表4に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー2~21、27~37、41~44、及び47~49を得た。得られたトナー2~21、27~37、41~44、及び47~49の物性等については表4に記載した。

40

【0037】

<トナー製造例22及び23>

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを20.3質量部、10%塩酸を6.5質量部、塩化カルシウムを11.5質量部に変更し、表4に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー22及び23を得た。得られたトナー22及び23の物性等については表4に記載した。

50

【0038】

<トナー製造例24～26>

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを10.3質量部、10%塩酸を3.3質量部、塩化カルシウムを6.5質量部に変更し、表4に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー24～26を得た。得られたトナー24～26の物性等については表4に記載した。

【0039】

<トナー製造例38>

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物660質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物100質量部、テレフタル酸290質量部およびテトラブトキシチタネート2.5質量部を入れ、常圧下、220℃で12時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で6.5時間反応した後、190℃まで冷却して、これに32質量部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフロンジイソシアネート180質量部と2時間反応を行い、イソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267質量部とイソホロンジアミン14質量部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量65000のウレア変性ポリエステル樹脂(A)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物624質量部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物100質量部、テレフタル酸138質量部、イソフタル酸138質量部及びテトラブトキシチタネート2.5質量部を入れ、常圧下、230℃で5時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5.5時間反応して、ピーク分子量6300の変性されていないポリエステル樹脂(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(A)250質量部と変性されていないポリエステル樹脂(a)730質量部とスチレン20質量部とを酢酸エチル溶剤2000質量部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液を得た。

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液240質量部、C. I. ピグメントレッド122顔料4質量部、3,5-ジエターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロンE88(オリエント化学工業社製)〕を1.0質量部、離型剤〔精製カルナウバワックス1粉末(日本ワックス(株)製)〕〔融点=83℃〕を15質量部、重合開始剤 α -ヘキシルパーオキシピバレート(日本油脂社製、商品名「パーヘキシルPV」、分子量:202、10時間半減期温度:53.2℃)1.0質量部を入れ、55℃にてTK式ホモミキサーを用い、12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706質量部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.17質量部を入れ均一に溶解した。ついで55℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し3時間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去した。水系媒体を冷却し、トナー粒子1の分散液を得た。その後、イオン交換水10質量部に、非イオン性界面活性剤1を0.220質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子1の分散液に加え、さらに1時間攪拌を続けトナー粒子1の表面処理を行った。

上記分散液を加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤1で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

得られたマゼンタ着色トナー粒子100質量部に、まず疎水性酸化チタン1を0.3質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、次に疎水性シリカ1を1.5

10

20

30

40

50

質量部、金属酸化物微粉体 1 を 0.30 質量部加え、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合し、外添剤を有するトナー 38 を得た。得られたトナー 38 の物性等については表 4 に示す。

【0040】

<トナー製造例 39>

<樹脂粒子分散液 1 の調製>

- ・スチレン 7.5 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 2.5 質量部
- ・アクリル酸 3 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 400）1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）2.2 質量部をイオン交換水 120 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 1.5 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、重合開始剤 t-ヘキシルパーオキシピバレート（日本油脂社製、商品名「パーヘキシル PV」、分子量：202、10 時間半減期温度：53.2℃）2.5 質量部を 5 分間ゆっくり攪拌しながら更に添加した。その後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が 0.29 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液 1 を調製した。

<樹脂粒子分散液 2 の調製>

- ・スチレン 7.3 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 2.5 質量部
- ・ジビニルベンゼン 0.25 質量部
- ・アクリル酸 3 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 400）1.5 質量部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）2.2 質量部をイオン交換水 120 質量部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 1.9 質量部を溶解したイオン交換水 10 質量部を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が 0.31 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液 2 を調製した。

<着色剤粒子分散液 1 の調製>

- ・C. I. ピグメントレッド 122 2.0 質量部
- ・アニオン性界面活性剤 3 質量部
（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）
- ・イオン交換水 7.8 質量部

以上を混合し、サンドグライNDERミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液 1 における粒度分布を、粒度測定装置（堀場製作所製、LA-700）を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の平均粒径は、0.2 μm であり、また 1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。

<離型剤粒子分散液の調製>

- ・離型剤 5.0 質量部
〔精製カルナウバワックス 1 粉末（日本ワックス（株）製）〕（融点＝83℃）
- ・アニオン性界面活性剤 7 質量部
（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）
- ・イオン交換水 200 質量部

以上を 95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 0.5 μm である離型剤を分散させてなる離型剤粒子分散液を調製した。

<帯電制御粒子分散液の調製>

- ・ジークルサルチル酸の金属化合物 5 質量部
(帯電制御剤、ボントロン E-88、オリエント化学工業社製)
- ・アニオン性界面活性剤 3 質量部
(第一工業製薬(株)製：ネオゲン SC)
- ・イオン交換水 78 質量部

以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この帯電制御粒子分散液における粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA-700)を用いて測定したところ、含まれる帯電制御粒子の平均粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、また $1\ \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は観察されなかった。

10

<混合液調製>

- ・樹脂粒子分散液 1 380 質量部
- ・着色剤粒子分散液 40 質量部
- ・離型剤粒子分散液 70 質量部

以上を、攪拌装置、冷却管、温度計を装着した1リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液を1N-水酸化カリウムを用いて $\text{pH}=5.2$ に調整した。

<凝集粒子形成>

この混合液に凝集剤として、8%塩化ナトリウム水溶液150質量部を滴下し、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 55°C まで加熱した。この温度の時、樹脂粒子分散液2を3質量部と帯電制御粒子分散液を10質量部とを加えた。 55°C で2時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約 $3.3\ \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

20

<融着工程>

その後、ここにアニオン製界面活性剤(第一工業製薬(株)製：ネオゲン SC)3質量部を追加した後、ステンレス製フラスコ中で磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 95°C まで加熱し、12.5時間保持した。そして、水系媒体を冷却し、トナー粒子の分散液を得た。その後、イオン交換水10質量部に、非イオン性界面活性剤1を0.220質量部溶解させた界面活性剤水溶液を、トナー粒子1の分散液に加え、さらに1時間攪拌を続けトナー粒子1の表面処理を行った。

上記分散液を加圧濾過器にて、 $0.4\ \text{Mpa}$ の圧力下で固液分離を行い、非イオン性界面活性剤1で処理されたトナー粒子のケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、 $0.4\ \text{Mpa}$ の圧力で洗浄した。この洗浄操作を、もう一度繰り返した後、乾燥および風力分級し、マゼンタ着色トナー粒子を得た。

30

得られたマゼンタ着色トナー粒子100質量部に、まず疎水性酸化チタン1を0.3質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、次に疎水性シリカ1を1.5質量部、金属酸化物微粉体1を0.30質量部加え、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合し、外添剤を有するトナー39を得た。得られたトナー39の物性等については表4に示す。

【0041】

<トナー製造例40>

40

重合性単量体組成物に非イオン性界面活性剤1を0.35質量部添加し、反応終了後、トナー粒子分散液に非イオン性界面活性剤水溶液で処理せず濾過、乾燥した以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー40を得た。得られたトナー40の物性等については表4に記載した。

【0042】

<トナー製造例45>

分散安定剤を含む水系媒体を調製する際、リン酸ナトリウムを9.3質量部、10%塩酸を2.8質量部、塩化カルシウムを5.8質量部に変更し、表4に記載される通りに非イオン性界面活性剤及び金属酸化物微粉体の種類、添加量を変更させること以外はトナー製造例1と同様にして外添剤を有するトナー45を得た。得られたトナー45の物性等に

50

については表 4 に記載した。

<トナー製造例 46>

反応終了後、トナー粒子分散液に非イオン性界面活性剤水溶液で処理せず濾過、乾燥した以外はトナー製造例 1 と同様にして外添剤を有するトナー 46 を得た。得られたトナー 46 の物性等については表 4 に記載した。

【0043】

<実施例 1～40>

上記トナー 1～40 を、それぞれ下記評価機を用いて、下記に示す各種画像評価を行った。評価結果は表 5～8 に示す。

<比較例 1～9>

上記トナー 41～49 を、それぞれ下記評価機を用いて、下記に示す各種画像評価を行った。評価結果は表 5～8 に示す。

なお、実施例 19～27 及び 30～37 を、それぞれ参考例 19～27 及び 30～37 とする。

【0044】

各種画像評価は以下のようにして評価を行った。

<カブリ>

カブリの測定は、画像形成装置として後述の評価機を用い、常温常湿環境下（N/N：温度 25.0℃、湿度 60%RH）、高温高湿環境下（H/H：温度 32.5℃、湿度 85%RH）および低温低湿環境下（L/L：温度 10℃、湿度 10%RH）にて印字率 1%にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 13000 枚印字後に各環境下において 6 日間放置し、その後の 1 枚目の画像サンプルのカブリ量を東京電色社製の REFLECT METER MODEL TC-6DS を使用して測定し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。カブリ量が 2%以下を実用上問題無しとした。耐久試験に用いた転写材としては A4 サイズの CLC 用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。

カブリ量（%）＝（プリントアウト前の白色度）－（プリント後の記録材の非画像形成部（白地部）の白色度）

<ボタ落ち／ブロッチ>

ボタ落ち／ブロッチは常温常湿環境下（N/N：温度 23.5℃、湿度 60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度 10℃、湿度 10%RH）にて後述の評価機を用い、印字率 1%にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 13000 枚印字後、各環境下に 6 日間放置し、その後 1 枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としては A4 サイズの CLC 用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。

A：全く発生せず

B：画像上に極軽微に存在するが、実用上問題無し

C：画像上に軽微に存在するが、実用上問題無し

D：画像上に存在し、実用上問題あり

<画像濃度低下>

画像濃度低下は常温常湿環境下（N/N：温度 23.5℃、湿度 60%RH）、高温高湿環境下（H/H：温度 32.5℃、湿度 80%RH）にて後述の評価機を用い、印字率 1%にて 2 枚印刷する度に 1 分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久 5000 枚目及び 8000 枚目の画像サンプルについて東京電色社製の REFLECT METER MODEL TC-6DS を使用して濃度を測定し、その濃度差を評価した。転写材としては A4 サイズの CLC 用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。

A：濃度低下が 0.02 以下

B：濃度低下が 0.03 以上 0.06 以下

C：濃度低下が 0.07 以上 0.10 以下

D：濃度低下が 0.11 以上

＜ベタ画像均一性＞

ベタ画像均一性は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度15℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、印字率1%にて連続印字で耐久試験を行い、10枚目と4000枚目の画像を印字した直後および4000枚印字後7日間各環境下に放置した後に、それぞれ全面ベタチャートを1枚印字し、画像評価を行った。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。画像サンプルについて以下のように評価した

A：全面均一にトナーが転写され着色されている

B：画像先端から50mm以降において濃度の薄い個所が部分的に存在する

C：画像先端から50mm以降においてトナーが紙に転写されておらず紙の地肌が露出している箇所が存在する

10

＜初期画像濃度＞

初期画像濃度は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度15℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、印字率1%にて連続印字で耐久試験を行い、耐久試験前および耐久試験10枚目、100枚目の画像を印字した直後において、それぞれ全面ベタチャートを1枚印字し、各画像の画像濃度を測定した。画像サンプルの濃度については東京電色社製のREFLECT METER MODEL TC-6DSを使用して濃度を測定した。画像濃度が1.20以上の場合を実用上問題無しとした。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。

20

A：濃度1.30以上

B：濃度1.20以上1.29以下

C：濃度1.10以上1.19以下

＜定着性＞

定着性は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、低温低湿環境下（L/L：温度15℃、湿度10%RH）、極低温低湿環境下（SL/L：温度0℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、マシンおよびトナーを充填したカートリッジが環境になじんだ状態（該環境下に24時間放置後）から電源を入れウェイトアップ直後に200μm幅の横線パターン（横幅200μm、間隔200μm）をプリントアウトし、50枚目のプリント画像を定着性の評価に用いた。定着性の評価は画像をシルボン紙で5往復100g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率（%）の平均で評価した。

30

評価には表面平滑度10〔sec〕以下のボンド紙を用いた。以下に評価基準を示す。

A：濃度低下率3%未満

B：濃度低下率3%以上5%未満

C：濃度低下率5%以上10%未満

D：濃度低下率10%以上15%未満

E：濃度低下率15%以上20%未満

＜耐オフセット性＞

耐オフセット性は常温常湿環境下（N/N：温度23.5℃、湿度60%RH）、高温高湿環境下（H/H：温度32.5℃、湿度80%RH）にて後述の評価機を用い、マシンおよびトナーを充填したカートリッジが環境になじんだ状態（該環境下に24時間放置後）から電源を入れウェイトアップ直後に全面ベタ画像を100枚プリントアウトし、その画像サンプルについて評価を行った。

40

評価にはOHPフィルム（CG3700、住友スリーエム株式会社製）を用いた。以下に評価基準を示す。

A：オフセットは全く発生せず

B：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数1枚）

C：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数2枚）

D：オフセットは極軽微に発生したが実用上問題無し（かつ発生枚数3枚もしくは4枚）

50

E：オフセットが発生し、実用上問題あり

<現像担持体やトナー層規制部材へのトナーの融着や固着>

現像担持体やトナー層規制部材へのトナーの融着や固着は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、高温高湿環境下（H／H：温度32.5℃、湿度80％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて2枚印刷する度に1分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久8000枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。

A：画像上に全く発生せず

B：画像上に軽微に発生したが実用上問題無し（端部に1本以上3本以下の軽微なスジ）

C：画像上に発生し、実用上問題あり（端部に4本以上のスジ）

10

<金属酸化物微粉体による潜像担持体への汚染（フィルミング）>

金属酸化物微粉体による潜像担持体への汚染は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、低温低湿環境下（L／L：温度15℃、湿度10％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて連続印字にて耐久試験を行い、初期から耐久2000枚目の画像サンプルについて目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。

A：全く発生せず

B：軽微に発生したが実用上問題無し

C：発生し、実用上問題あり

<クリーニング不良>

20

クリーニング不良は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、低温低湿環境下（L／L：温度15℃、湿度10％RH）、極低温低湿環境下（SL／L：温度0℃、湿度10％RH）にて後述の評価機を用い、印字率2％で連続4000枚プリントアウトし、クリーニング不良と画質を目視にて評価した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。

（クリーニングが良好なものはA、不良なもの、即ち、ブレードの弾性が低下し、トナーがすり抜けることにより画像に黒い横スジが極軽微に発生したが、実用上問題の無いものはB、軽微に発生したが、実用上問題の無いものはC、発生し、実用上問題のあるものはDで示した。）

<転写効率>

30

転写効率は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60％RH）、高温高湿環境下（H／H：温度32.5℃、湿度80％RH）にて後述の評価機を用い、印字率1％にて2枚印刷する度に1分休止する方式で耐久試験を行い、初期から耐久13000枚印字後、各環境下において3日間放置した後において潜像担持体から中間転写体（1次転写）への転写効率を測定した。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g／m²）を用いた。転写効率の算出方法は以下の通りである。

[転写効率]

10cm²のベタ画像を感光体上に形成し、感光体上のトナーの量（W1）と、転写後の紙上のトナーの量（W2）を用い、両者の比：W2／W1×100（％）より算出した。

40

A：92％以上

B：88％以上92％未満

C：84％以上88％未満

D：84％未満

<トナーのブロッキング性評価>

トナーのブロッキング性評価は、10gのトナーを100mlのポリカップに量り取り50℃の恒温層の中へ3日間放置した後、200メッシュ（目開き）の篩性により評価した。測定装置としては、デジタル振動計（DIGITAL VIBRATION METER MODEL 1332 SHOWA SOKKI CORPORATION製）を有するパウダーテスター（細川ミクロン社製）を用いた。

50

測定法としては、セットした200メッシュふるい（目開き75 μ m）上にブロッキング評価用のトナーをのせ、デジタル振動計の変位の値を0.50mm（peak-to-peak）になるように調整し、30秒間振動を加えた。その後、各ふるい上に残ったトナーの凝集塊の状態からブロッキング性を評価した。

A：メッシュ上のトナー残量が0.5g以下であり、流動性に優れている

B：メッシュ上のトナー残量が0.5g以上1.0g以下であり、小さな凝集物がいくつか見られる

C：メッシュ上のトナー残量が1.0g以上2.5g以下であり、凝集塊があっても容易にほぐれる

D：メッシュ上のトナー残量が2.5g以上または、凝集塊があり容易にほぐすことが出来ない

10

<画像ムラ／規制不良>

画像ムラ／規制不良は常温常湿環境下（N／N：温度23.5℃、湿度60%RH）、高温高湿環境下（H／H：温度32.5℃、湿度80%RH）および低温低湿環境下（L／L：温度10℃、湿度10%RH）にて後述の評価機を用い、印字率1%にて連続印字で8000枚印字後、2日間各環境下にて放置し、その後の1枚目のベタ黒画像について評価を行った。転写材としてはA4サイズのCLC用紙（キヤノン製、80g/m²）を用いた。評価画像としては、全面に100%濃度のベタ黒画像を印字している画像を用いた。画像サンプルについて以下のように評価した。

A：トナー担持体上にも画像上にも規制不良の痕跡は全く無い

20

B：トナー層規制部材とトナー担持体の規制が不良でトナー担持体上に規制しきれなかったトナーが存在するが、画像上の欠陥は軽微であり、実用上問題ない

C：画像上に欠陥が存在し、実用上問題あり

（評価機）

市販のLBP-2710（キヤノン株式会社製）のプロセススピードを220mm/sに改造したものをを用い、市販のマゼンタカートリッジからトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、本発明のトナーを260g充填し、その他のシアン、イエロー、ブラックのカートリッジはトナーを抜いて各ステーションに挿入して、評価を行った。

【0045】

30

【表 4】

トナーNo.	非イオン性界面活性剤		重量平均径(D4) (μm)	A/B ($\times 10^{-6} \cdot \text{g}/\text{m}^2$)	金属酸化物微粉体	
	種類	使用量(イオン交換水10質量部に対する部数)			種類	含有量
1	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	1	0.30
2	非イオン性界面活性剤3	0.100	6.2	550	1	0.20
3	非イオン性界面活性剤2	0.100	6.2	550	1	0.10
4	非イオン性界面活性剤3	0.400	6.2	1900	1	0.20
5	非イオン性界面活性剤2	0.400	6.2	1900	1	0.10
6	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	2	0.30
7	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	3	0.30
8	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	4	0.05
9	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	5	0.05
10	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	6	0.30
11	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	7	0.30
12	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	8	0.30
13	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	9	0.30
14	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	10	0.30
15	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	11	0.30
16	非イオン性界面活性剤1	0.200	6.2	1000	12	0.30
17	非イオン性界面活性剤4	0.210	6.2	1000	1	0.30
18	非イオン性界面活性剤5	0.180	6.2	1000	1	0.30
19	非イオン性界面活性剤6	0.160	6.2	1000	1	0.30
20	非イオン性界面活性剤7	0.150	6.2	1000	1	0.30
21	非イオン性界面活性剤8	0.230	6.2	1000	1	0.30
22	非イオン性界面活性剤10	0.025	4.2	120	1	0.30
23	非イオン性界面活性剤9	0.030	4.2	120	1	0.30
24	非イオン性界面活性剤10	1.600	8.9	8200	1	0.80
25	非イオン性界面活性剤9	2.500	8.9	8200	1	0.80
26	非イオン性界面活性剤17	2.600	8.9	8200	1	1.20
27	非イオン性界面活性剤15	0.210	6.2	1000	1	0.50
28	非イオン性界面活性剤16	0.210	6.2	1000	1	0.30
29	非イオン性界面活性剤16	1.100	6.2	5000	1	0.50
30	非イオン性界面活性剤17	0.220	6.2	1000	1	0.30
31	非イオン性界面活性剤12	0.160	6.2	1000	8	0.30
32	非イオン性界面活性剤14	0.250	6.2	1000	9	0.30
33	非イオン性界面活性剤13	0.150	6.2	1000	10	0.30
34	非イオン性界面活性剤21	0.180	6.2	1000	7	0.30
35	非イオン性界面活性剤22	0.220	6.2	1000	10	0.30
36	非イオン性界面活性剤22	0.220	6.2	1000	13	0.30
37	非イオン性界面活性剤22	0.220	6.2	1000	14	0.30
38	非イオン性界面活性剤1	0.220	6.2	1000	1	0.30
39	非イオン性界面活性剤1	0.220	6.2	1000	1	0.30
40	非イオン性界面活性剤1	(*)	6.2	1000	1	0.30
41	非イオン性界面活性剤20	0.120	6.2	1000	1	0.30
42	非イオン性界面活性剤18	0.300	6.2	1000	1	0.30
43	非イオン性界面活性剤8	0.003	6.2	50	1	0.30
44	非イオン性界面活性剤8	2.000	6.2	10000	1	0.30
45	非イオン性界面活性剤19	4.000	9.5	20000	1	0.30
46	—	—	6.2	—	1	0.30
47	非イオン性界面活性剤8	0.180	6.2	1000	15	0.30
48	非イオン性界面活性剤11	0.230	6.2	1000	16	0.30
49	非イオン性界面活性剤23	0.200	6.2	1000	1	0.30

(*) 添加タイミングが違うため記載せず。

【0046】

【表 5】

	トナー名	カブリ			ボタ落ち/ブロッツ		濃度低下			
		N/N	H/H	L/L	N/N	L/L	N/N		H/H	
							5000枚目	8000枚目	5000枚目	8000枚目
実施例1	トナー1	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例2	トナー2	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例3	トナー3	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例4	トナー4	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例5	トナー5	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例6	トナー6	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例7	トナー7	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例8	トナー8	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例9	トナー9	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例10	トナー10	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例11	トナー11	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例12	トナー12	0.4	0.4	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例13	トナー13	0.4	0.4	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例14	トナー14	0.4	0.6	0.4	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例15	トナー15	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例16	トナー16	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例17	トナー17	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例18	トナー18	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例19	トナー19	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例20	トナー20	0.2	0.3	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例21	トナー21	0.6	0.8	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例22	トナー22	0.7	1.0	0.8	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例23	トナー23	0.7	1.2	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例24	トナー24	0.7	1.2	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例25	トナー25	0.7	1.4	0.5	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例26	トナー26	0.7	1.1	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例27	トナー27	0.7	1.0	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例28	トナー28	0.2	0.2	0.2	A	A	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例29	トナー29	0.2	0.5	0.2	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例30	トナー30	0.7	1.0	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例31	トナー31	0.7	0.9	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例32	トナー32	0.7	0.9	0.6	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例33	トナー33	0.7	0.9	0.6	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例34	トナー34	0.8	1.4	1.0	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
実施例35	トナー35	1.0	1.6	1.2	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)
実施例36	トナー36	1.0	2.0	1.2	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)
実施例37	トナー37	1.0	2.0	1.2	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	B(0.05)
実施例38	トナー38	0.3	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例39	トナー39	0.3	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
実施例40	トナー40	0.2	0.3	0.3	A	B	A(0.01)	A(0.02)	A(0.01)	A(0.02)
比較例1	トナー41	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.02)	B(0.05)
比較例2	トナー42	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.02)	B(0.05)
比較例3	トナー43	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.02)	B(0.05)
比較例4	トナー44	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	A(0.02)	B(0.05)
比較例5	トナー45	2.0	2.5	2.5	A	C	A(0.01)	B(0.04)	B(0.04)	C(0.08)
比較例6	トナー46	2.5	3.0	2.5	A	D	A(0.01)	B(0.04)	C(0.08)	D(0.12)
比較例7	トナー47	1.5	2.4	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	C(0.08)
比較例8	トナー48	1.5	3.0	1.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	B(0.05)
比較例9	トナー49	1.5	3.0	2.5	A	C	A(0.01)	A(0.02)	B(0.04)	C(0.08)

【0047】

【表 6】

	トナー名	ベタ画像均一性					
		N/N			L/L		
		10枚目	4000枚目	4000枚印字後7日放置	10枚目	4000枚目	4000枚印字後7日放置
実施例1	トナー1	A	A	A	A	A	A
実施例2	トナー2	A	A	A	A	A	A
実施例3	トナー3	A	A	A	A	A	A
実施例4	トナー4	A	A	A	A	A	A
実施例5	トナー5	A	A	A	A	A	A
実施例6	トナー6	A	A	A	A	A	A
実施例7	トナー7	A	A	A	A	A	A
実施例8	トナー8	A	A	A	A	A	A
実施例9	トナー9	A	A	A	A	A	A
実施例10	トナー10	A	A	A	A	A	A
実施例11	トナー11	A	A	A	A	A	A
実施例12	トナー12	A	A	A	A	A	B
実施例13	トナー13	A	A	A	A	A	B
実施例14	トナー14	A	A	A	A	B	B
実施例15	トナー15	A	A	A	A	A	A
実施例16	トナー16	A	A	A	A	A	A
実施例17	トナー17	A	A	A	A	A	A
実施例18	トナー18	A	A	A	A	A	A
実施例19	トナー19	A	A	A	A	A	A
実施例20	トナー20	A	A	A	A	A	A
実施例21	トナー21	A	A	A	A	A	B
実施例22	トナー22	A	A	A	A	A	B
実施例23	トナー23	A	A	A	A	A	B
実施例24	トナー24	A	A	A	A	A	B
実施例25	トナー25	A	A	A	A	A	B
実施例26	トナー26	A	A	A	A	A	B
実施例27	トナー27	A	A	A	A	A	B
実施例28	トナー28	A	A	A	A	A	A
実施例29	トナー29	A	A	A	A	A	A
実施例30	トナー30	A	A	A	A	A	B
実施例31	トナー31	A	A	A	A	A	B
実施例32	トナー32	A	A	A	A	A	B
実施例33	トナー33	A	A	A	A	A	B
実施例34	トナー34	A	A	A	A	A	B
実施例35	トナー35	A	A	A	A	B	B
実施例36	トナー36	A	A	A	A	B	B
実施例37	トナー37	A	A	A	A	A	B
実施例38	トナー38	A	A	A	A	A	A
実施例39	トナー39	A	A	A	A	A	A
実施例40	トナー40	A	A	A	A	A	A
比較例1	トナー41	A	A	A	A	B	B
比較例2	トナー42	A	A	A	A	B	B
比較例3	トナー43	A	A	A	A	B	B
比較例4	トナー44	A	A	A	A	B	B
比較例5	トナー45	A	A	A	A	B	C
比較例6	トナー46	A	A	B	B	B	C
比較例7	トナー47	A	A	A	A	B	C
比較例8	トナー48	A	A	A	A	B	B
比較例9	トナー49	A	A	A	A	B	C

【0048】

【表 7】

	トナー名	画像ムラ/規制不良			初期画像濃度				現像剤担持体やトナー層規制部材 へのトナーの融着や固着		フィルミシング	
		N/N	H/H	L/L	N/N		L/L		N/N	H/H	N/N	L/L
					10枚目	100枚目	10枚目	100枚目				
実施例1	トナー1	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例2	トナー2	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例3	トナー3	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例4	トナー4	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例5	トナー5	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例6	トナー6	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例7	トナー7	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例8	トナー8	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例9	トナー9	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	B
実施例10	トナー10	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例11	トナー11	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例12	トナー12	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例13	トナー13	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例14	トナー14	A	A	B	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例15	トナー15	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例16	トナー16	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例17	トナー17	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例18	トナー18	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例19	トナー19	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	B(2本)	A	A
実施例20	トナー20	A	A	A	1.31	1.32	1.30	1.32	A(0本)	B(2本)	A	A
実施例21	トナー21	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例22	トナー22	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例23	トナー23	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例24	トナー24	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例25	トナー25	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例26	トナー26	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例27	トナー27	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例28	トナー28	A	A	A	1.30	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例29	トナー29	A	A	A	1.30	1.32	1.30	1.32	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例30	トナー30	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.32	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例31	トナー31	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例32	トナー32	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例33	トナー33	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例34	トナー34	A	A	B	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例35	トナー35	A	A	B	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例36	トナー36	A	A	B	1.30	1.32	1.25	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例37	トナー37	A	A	B	1.30	1.32	1.30	1.27	A(0本)	B(2本)	A	B
実施例38	トナー38	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.31	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例39	トナー39	A	A	A	1.30	1.32	1.25	1.31	A(0本)	A(0本)	A	A
実施例40	トナー40	A	A	A	1.30	1.32	1.30	1.31	A(0本)	A(0本)	A	A
比較例1	トナー41	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例2	トナー42	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例3	トナー43	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例4	トナー44	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	A	C
比較例5	トナー45	A	A	C	1.30	1.32	1.20	1.15	A(0本)	C(6本)	B	C
比較例6	トナー46	A	A	C	1.30	1.32	1.20	1.15	A(0本)	C(10本)	C	C
比較例7	トナー47	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(5本)	A	B
比較例8	トナー48	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	B(3本)	C	C
比較例9	トナー49	A	A	C	1.30	1.32	1.22	1.25	A(0本)	C(6本)	B	C

【0049】

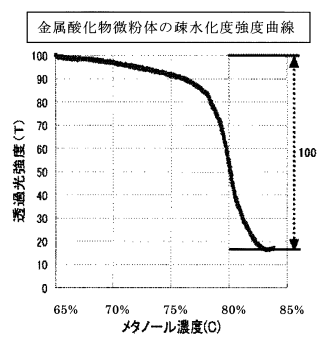
【表 8】

	トナー名	転写効率		定着性			耐オフセット性		クリーニング不良			ブロッキング性
		N/N	H/H	N/N	L/L	SL/L	N/N	H/H	N/N	L/L	SL/L	
実施例1	トナー1	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例2	トナー2	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例3	トナー3	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例4	トナー4	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例5	トナー5	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例6	トナー6	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例7	トナー7	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例8	トナー8	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例9	トナー9	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例10	トナー10	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例11	トナー11	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例12	トナー12	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例13	トナー13	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例14	トナー14	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例15	トナー15	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例16	トナー16	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例17	トナー17	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例18	トナー18	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例19	トナー19	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例20	トナー20	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例21	トナー21	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例22	トナー22	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例23	トナー23	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例24	トナー24	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例25	トナー25	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例26	トナー26	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例27	トナー27	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例28	トナー28	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例29	トナー29	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例30	トナー30	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例31	トナー31	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例32	トナー32	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	B	A(0.3g)
実施例33	トナー33	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例34	トナー34	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例35	トナー35	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例36	トナー36	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例37	トナー37	95%	88%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.3g)
実施例38	トナー38	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例39	トナー39	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	A(0.3g)
実施例40	トナー40	95%	93%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	A	B(0.8g)
比較例1	トナー41	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例2	トナー42	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例3	トナー43	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	A(0.4g)
比較例4	トナー44	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	C	B(0.9g)
比較例5	トナー45	93%	80%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	B	D	B(0.9g)
比較例6	トナー46	93%	80%	A(2%)	A(2%)	B(4%)	A	A	A	B	D	A(0.4g)
比較例7	トナー47	93%	80%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	D	A(0.4g)
比較例8	トナー48	93%	85%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	D	A(0.4g)
比較例9	トナー49	93%	80%	A(2%)	A(2%)	A(2%)	A	A	A	A	D	A(0.4g)

10

20

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 橋本 康弘
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 野中 克之
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 阿部 浩次
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 磯野 直也
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
- (72)発明者 照井 雄平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2007-233021 (JP, A)
特開2010-156967 (JP, A)
特開2008-145491 (JP, A)
特開2005-345975 (JP, A)
特開2008-151950 (JP, A)
特開2009-175172 (JP, A)
特開2010-060765 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08
G03G 9/087