

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045037 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01) *G03G 9/097* (2006.01)
C09C 1/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031408

(22) 国際出願日: 2019年8月8日(08.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-160741 2018年8月29日(29.08.2018) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東
京 都 千 代 田 区 大 手 町 二 丁 目 6 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松村 和之 (MATSUMURA Kazuyuki);
〒3790224 群馬県安中市松井田町人見 1 -
1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 牛木 護 (USHIKI Mamoru); 〒1050001
東 京 都 港 区 虎 ノ 門 一 丁 目 1 4 番 1 号 郵 政
福 祉 琴 平 ビ ル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

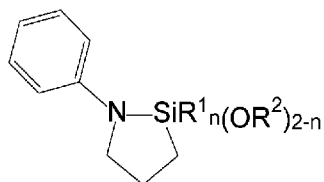
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POSITIVE CHARGE TYPE HYDROPHOBIC SPHERICAL SILICA PARTICLES, METHOD FOR PRO-
DUCING SAME AND POSITIVELY CHARGED TONER COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: 正帯電型疎水性球状シリカ粒子、その製造方法及びそれを用いた正帯電トナー組成物



(1)

(57) **Abstract:** The present invention provides: silica particles for external toner additives, which are capable of imparting a toner with a desired positive electrostatic charge, and which enable the toner to stably maintain the positive electrostatic charge for a long period of time; and a toner composition which contains the silica particles. Positive charge type hydrophobic spherical silica particles which have a median diameter (D50) of primary particles of 5-250 nm in the volume-based particle size distribution, a D90/D10 ratio of 3 or less and an average circularity of 0.8-1, and to the surfaces of which an organic silicon compound represented by formula (I) is bonded. (In the formula, each of R¹ and R² independently represents a hydrogen atom or a linear, branched or cyclic alkyl group having 1-10 carbon atoms; and n represents 0 or 1.)

(57) 要約：トナーに所望の正帯電極性を付与することができ、これを長期にわたって安定維持することができ、トナー外添剤用のシリカ粒子及びこれを含むトナー組成物を提供する。体積基準の粒度分布における1次粒子のメジアン径（D₅₀）が5～250 nmであり、D₉₀/D₁₀比が3以下であり、かつ平均円形度が0.8～1である正帯電型疎水性球状シリカ粒子であって、表面に下式（1）で表される有機ケイ素化合物が結合した正帯電型疎水性球状シリカ粒子。（式中、R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。nは0または1である。）

明 細 書

発明の名称：

正帯電型疎水性球状シリカ粒子、その製造方法及びそれを用いた正帯電トナー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、正帯電型疎水性球状シリカ粒子、その製造方法及びそれを用いた正帯電トナー組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子写真現像法において、静電潜像を可視化して又は静電潜像を反転現像により可視化して高品質な画像を得ている。電子写真現像法に好適なトナーは、バインダーとしての熱可塑性樹脂に、着色剤としての染料又は顔料、帯電制御剤、離型剤としてのワックス及び磁性材料を混合して混練、粉碎、分級を行い、トナー粒子としたものである。また、トナー粒子に流動性を付与したり、クリーニング性を向上させたりするために、シリカや酸化チタン、あるいはアルミナ等の無機微粉末からなる外添剤をトナー粒子に添加するのが一般的である。

しかしながら、これらの無機微粉末は、一般的に親水性に富んでおり、トナーの流動性や帯電立ち上がり性が、周囲の環境条件（湿度）に影響されて変化する場合がある。

[0003] そこで、このような環境条件の影響を防ぐため、これらの無機微粉末の表面を疎水化剤で処理したり、無機微粉末の表面に帯電極性基を導入したりする方法が行われている。

それら方法の中で、特に正帯電トナー用外添剤として、シリカ微粉末等の金属酸化物をアミノシランカップリング剤等で表面処理したものをを用いる方法が、特許文献1（特開昭52-135739号公報）及び特許文献2（特開昭56-123550号公報）に開示されている。このシラン処理方法によると、アミノシランカップリング剤の末端アミノ基により、強い正帯電性

を示す現像剤が得られる。

[0004] また、疎水性シリカ粒子に対して、正帯電制御剤と、疎水化剤との両方で表面処理し、それを現像剤の外添剤として用いる方法が、特許文献3（特開昭58-216252号公報）に開示されており、ケイ酸微粉末に対して、所定量の含窒素シランカップリング剤と、窒素原子を有するシリコーンオイルとで処理し、それを現像剤の外添剤として用いる方法が、特許文献4（特開昭63-73271号公報）及び特許文献5（特開昭63-73272号公報）に開示されている。これらの方法によると、正帯電制御剤の働きにより、強い正帯電性を示す現像剤が得られる。

[0005] また、負帯電性極性基と正帯電性極性基との両方の極性基を表面に結合した無機粒子を非磁性一成分現像用トナーの外添剤として用いる方法が、例えば特許文献6（特開平2-66564号公報）に開示されている。

この方法によると、帯電レベルの向上性、帯電立ち上がり性、流動性にそれぞれ優れた非磁性一成分現像用トナーが得られる。

[0006] また、特許文献7（特開平11-160907号公報）には、帯電の立ち上がり、耐久性の向上、および環境安定性を得るために、正帯電極性基と疎水性基とを有する乾式シリカ微粉末と、正帯電極性基を導入しシリコーンオイルで疎水化処理した湿式シリカ微粉末との併用が有効であることが開示されている。

さらに、特許文献8（特開平11-143111号公報）には、帯電の立ち上がり、耐久性の向上、および環境安定性を得るために、正帯電極性基および疎水性基を有する乾式シリカ微粉末と、正帯電極性基およびフッ素含有極性基を含有する湿式シリカ微粉末との併用が有効であることが開示されている。

さらに特許文献9（特開2007-108801公報）には、低印字率の印刷を実施した場合でも良好な画像濃度及びカブリ耐性を長期間にわたって得るために、正帯電極性基および疎水性基を有する乾式シリカ微粉末と、フッ素含有負帯電極性基を有し第4級アンモニウム塩型シラン化合物により表

面処理された湿式シリカ微粉末とを外添剤として含有する正帯電トナーが有効であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭52－135739号公報
特許文献2：特開昭56－123550号公報
特許文献3：特開昭58－216252号公報
特許文献4：特開昭63－73271号公報
特許文献5：特開昭63－73272号公報
特許文献6：特開平2－66564号公報
特許文献7：特開平11－160907号公報
特許文献8：特開平11－143111号公報
特許文献9：特開2007－108801号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記文献に見られるように、正帯電トナー用外添剤はアミノトリアルコキシシランなどのアミノシランカップリング剤でシリカを処理するのが一般的であるが、これらの正帯電型疎水性球状シリカ粒子をトナー外添剤として用いた場合、キャリアとの長期接触によりアミノシラン成分がシリカ表面から剥がれ、シリカの元々の負帯電性が発現し、正帯電性が低下するという問題があった。これは、シリカ表面のシラノール基とアミノトリアルコキシシラン等のアミノシランのアルコキシ基が反応する前に、アミノシランのアミノ基がシリカ表面のシラノール基と水素結合などで疑似結合するため、シリカとアミノシランのアルコキシ基とがSi－O－Si結合を形成できずに、単にシリカ表面に付着するだけのアミノシランが多いためと推定される。

従って、本発明は、トナーに所望の正帯電極性を付与することができ、これを長期にわたって安定維持することができる、即ち正帯電維持性に優れる

トナー外添剤用のシリカ粒子及びこれを含むトナー組成物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

[0009] 斯かる実情に鑑み本発明者は鋭意研究を行った結果、次の正帯電型疎水性球状シリカ粒子が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

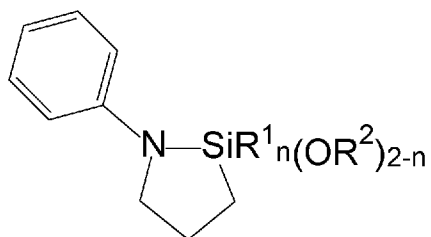
[0010] 即ち、本発明は、下記の正帯電型疎水性球状シリカ粒子、該シリカ粒子の製造方法及び該シリカ粒子を含む正帯電トナー組成物を提供するものである。

[0011] [1]

体積基準の粒度分布における1次粒子のメジアン径（D50）が5～250nmであり、D90/D10比が3以下であり、かつ平均円形度が0.8～1である正帯電型疎水性球状シリカ粒子であって、

表面に下式（I）で表される有機ケイ素化合物が結合した正帯電型疎水性球状シリカ粒子。

[化1]



(I)

（式中、R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。nは0または1である。）

[0012] [2]

更に、下式（III）で表されるシラザン化合物、下式（IV）で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物で表面処理された、[1]に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子。



(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。)

[0013] [3]

下記工程 (A 2) ～ (A 4) を含む [1] 又は [2] に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程 (A 2) : 親水性球状シリカ粒子分散体に、下式 (I I I) で表されるシラザン化合物、下式 (I V) で表される 1 官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、親水性球状シリカ粒子分散体の Si 原子 1 モルに対し 0. 0 1 ～ 0. 1 モル添加し、該親水性球状シリカ粒子の表面に $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位を導入し疎水性球状シリカ粒子分散体を得る工程

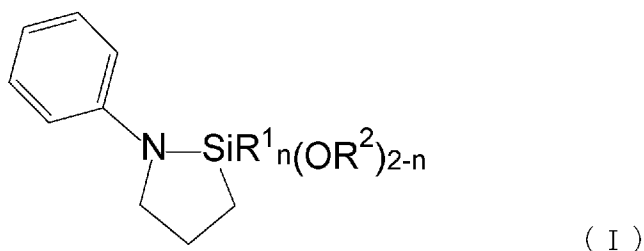


(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。)

工程 (A 3) : 工程 (A 2) で得られた疎水性球状シリカ粒子分散体の分散媒をケトン系溶媒に置換し、疎水性球状シリカ粒子のケトン系溶媒分散体を得る工程

工程 (A 4) : 工程 (A 3) で得られた疎水性球状シリカ粒子のケトン系溶媒分散体に、下式 (I) で表される有機ケイ素化合物を添加し、該疎水性球状シリカ粒子表面のシラノール基をフェニルアミノ化する工程

[化2]



(式中、 R^1 及び R^2 は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。 n は 0 または 1 である。)

[0014] [4]

親水性球状シリカ粒子分散体が下記工程（A 1）により製造されるものである〔3〕に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程（A 1）：下式（I I）で表される4官能性シラン化合物、その部分加水分解縮合物またはこれらの混合物を、塩基性物質の存在下、親水性溶媒及び水を含む混合液中で加水分解、縮合することによって親水性球状シリカ粒子分散体を得る工程



（式中、 R^3 は、同一または異なる炭素原子数1～6の一価炭化水素基を表す。）

[0015] 〔5〕

更に、下記工程（A 5）を含む〔3〕又は〔4〕に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程（A 5）：工程（A 4）で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、下式（I I I）で表されるシラザン化合物、下式（I V）で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、フェニルアミノ化球状シリカ粒子の Si 原子1モルに対し0.01～0.3モル添加し、該フェニルアミノ化球状シリカ粒子の表面に残存するシラノール基と反応させる工程



（式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数1～6の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。）

[0016] 〔6〕

〔1〕又は〔2〕に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子を含む正帯電トナー組成物。

発明の効果

[0017] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、帯電の立ち上がりが早く、経時の正帯電維持性にも優れている。また、本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子を含むトナー組成物は、流動性、印刷特性に優れ、さらにこれらの特

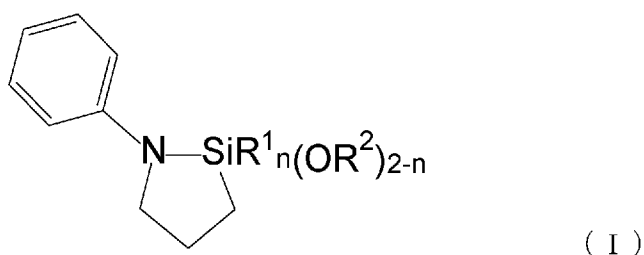
性は周囲の環境条件の変化による影響も少ない。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子について詳細に説明する。

本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、体積基準の粒度分布における1次粒子のメジアン径（D50）が5～250nmであり、D90/D10比が3以下であり、かつ平均円形度が0.8～1である正帯電型疎水性球状シリカ粒子であって、表面に下式（I）で表される有機ケイ素化合物が結合した正帯電型疎水性球状シリカ粒子である。

[化3]



（式中、R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。nは0または1である。）

[0019] R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状のアルキル基、炭素原子数3～10の分岐状のアルキル基もしくは炭素原子数3～10の環状のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が例示される。これらの中でも、水素原子及び立体障害の小さいメチル基がシリカ表面との反応を阻害しないために特に好ましい。

[0020] 式（I）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ-2-メチル-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジエトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ-2-メチル-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン等が

挙げられる。式（Ⅰ）で表される有機ケイ素化合物として特に好ましいのは、2，2－ジメトキシ－1－フェニル－1－アザ－2－シラシクロペンタンである。

[0021] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、体積基準の粒度分布における1次粒子のメジアン径（D50：粒径の小さい側から累積50%となる粒子径）が5～250nmであり、好ましくは10～200nmである。D50が5nmよりも小さいと粒子の凝集が激しく、全体のゲル化や製造装置内部への付着を引き起こし、うまく取り出せない場合がある。またD50が250nmよりも大きいと良好な正帯電性を付与できない場合があり好ましくない。

[0022] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、体積基準の粒度分布において、粒径の小さい側から累積10%となる粒子径をD10、累積90%となる粒子径をD90としたとき、D90/D10比が3以下であることから、その粒度分布が狭いことを特徴とするものである。このような粒度分布が狭い粒子であると、流動性を制御することが容易になる点で好ましい。D90/D10比は2.9以下であることがより好ましい。

なお、本発明において、体積基準の粒度分布はレーザー光を用いた動的光散乱法によって測定したものである。

[0023] また、本発明において、円形度とは、（粒子面積と等しい面積を有する円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）を指し、具体的には電子顕微鏡（倍率：10万倍）によって得られた形状を基に算出し、シリカ粒子10個の円形度を平均したものを「平均円形度」とする。

本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の平均円形度は0.8～1であり、特に0.92～1が好ましい。また、本発明において「球状」とは、真球だけでなく、若干歪んだ球も含む。なおこのような粒子の形状は、粒子を二次元に投影した時の円形度で評価する。

[0024] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、更に、下式（ⅠⅠⅠ）で表されるシラザン化合物、下式（ⅠⅤ）で表される1官能性シラン化合物又はこ

これらの混合物で表面処理されたものであることが好ましい。



(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。)

[0025] 上式 (I I I) および (I V) 中、 R^4 は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4、特に好ましくは炭素原子数 1 ～ 2 の一価炭化水素基である。 R^4 で表される一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基及びプロピル基であり、特に好ましくは、メチル基及びエチル基である。また、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、好ましくは、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0026] X で表される加水分解性基としては、例えば、ヒドロキシ基、塩素原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルオキシ基等が挙げられ、好ましくは、アルコキシ基及びアミノ基であり、より好ましくはアルコキシ基であり、メトキシ基及びエトキシ基が特に好ましい。

[0027] 上式 (I I I) で表されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン等が挙げられ、好ましくはヘキサメチルジシラザンである。上式 (I V) で表される一官能性シラン化合物としては、例えば、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；トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン；トリメチルアセトキシシラン等のモノアシルオキシシラン等が挙げられ、好ましくは、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン及びトリメチルシリルジエチルアミンであり、特に好ましくは、トリメチルシラノール及びトリメチルメトキシシランであ

る。

[0028] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の疎水性の評価手法としては、特に限定されるものではないが、例えば、疎水化度（メタノールウェッタビリティ）を好適に用いることができる。本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、下記の手順で測定した場合の疎水化度が60%以上のものが好ましく、65%以上のものがより好ましい。この値が60%以上であると、得られるシリカ粒子に良好な耐環境性を付与でき、該シリカ粒子を静電荷現像用トナーとして応用する場合、良好な帯電安定性が得られる。

[0029] ここで、疎水化度は、下記の手順で求めることができる。

- 1) 試料0.2gを200mlビーカーに秤取し純水50mlを加える。
- 2) 電磁攪拌しながら、液面下へメタノールを加える。
- 3) 液面上に試料が認められなくなった点を終点とする。
- 4) 要したメタノール量から次式により疎水化度を算出する。

$$\text{疎水化度 (\%)} = [x / (50 + x)] \times 100$$

x : メタノール量 (ml)

[0030] 次に、本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法について詳細に説明する。

[0031] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、例えば、次の工程（A2）～（A4）を経ることによって得ることができる。また、工程（A2）の原料である親水性球状シリカ粒子分散体は、例えば工程（A1）により得ることができる。

工程（A1）：親水性球状シリカ粒子分散体を得る合成工程

工程（A2）：1官能性シラン化合物による表面処理工程

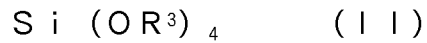
工程（A3）：分散媒置換工程

工程（A4）：疎水性球状シリカ粒子の表面をフェニルアミノ化する工程
以下、各工程を順に追って説明する。

[0032] 工程（A1）：親水性球状シリカ粒子分散体を得る合成工程

本工程は、下式（11）で表される4官能性シラン化合物、その部分加水

分解縮合物またはこれらの混合物を、塩基性物質の存在下、親水性溶媒及び水を含む混合液中で加水分解、縮合することによって親水性球状シリカ粒子分散体を得る合成工程である。



(式中、 R^3 は、同一または異なる炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表す。)

[0033] 上式 (11) 中、 R^3 は、炭素原子数 1 ～ 6 の 1 価炭化水素基であるが、炭素原子数 1 ～ 4 のものが好ましく、特に炭素原子数 1 ～ 2 のものが好ましい。 R^3 で表される 1 価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基であり、特に好ましくは、メチル基及びエチル基である。

[0034] 上式 (11) で表される 4 官能性シラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン及びテトラフェノキシシラン等が挙げられ、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン及びテトラブトキシシランであり、特に好ましくは、テトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランである。また、上式 (11) で表される 4 官能性シラン化合物の加水分解縮合物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート等が挙げられる。

[0035] 塩基性物質としては、例えばアンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、好ましくは、アンモニア及びジエチルアミンであり、特に好ましくはアンモニアである。これらの塩基性物質は、所要量を水に溶解したものが使用できる。

[0036] 親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類等を挙げることができる。

[0037] 本工程において使用される水の量は、一般式（ⅠⅠ）で表される４官能性シラン化合物および／またはその部分加水分解縮合物のヒドロカルビルオキシ基の合計１モルに対して０．５～５モルであることが好ましく、０．６～２モルであることがより好ましく、０．７～１モルであることが特に好ましい。

水に対する親水性溶媒の比率は、疎水化された球状シリカ粒子と混合溶媒との親和性および製造の容易性の点から、質量比で０．５～１０であることが好ましく、３～９であることがより好ましく、５～８であることが特に好ましい。

塩基性物質の量は、一般式（ⅠⅠ）で表される４官能性シラン化合物および／またはその部分加水分解縮合生成物のヒドロカルビルオキシ基の合計１モルに対して０．０１～２モルであることが好ましく、０．０２～０．５モルであることがより好ましく、０．０４～０．１２モルであることが特に好ましい。

[0038] 本工程における加水分解縮合の反応条件は、反応温度２０～１２０℃、反応時間１～８時間が好ましく、反応温度２０～１００℃、反応時間１～６時間がより好ましい。

[0039] 工程（Ａ１）で得られる親水性球状シリカ粒子分散体中のシリカ粒子の濃度は２～２０質量％が好ましく、特に３～１０質量％が好ましい。

[0040] また、上述の工程（Ａ１）に代えて、（Ａ２）工程に付す親水性球状シリカ粒子分散体として、市販品を用いてもよい。市販品としては、親水性球状シリカ粒子が上述したアルコール類等の親水性溶媒に分散している親水性球状シリカ粒子分散体を用いることができる。市販品を用いる場合は、（Ａ２）工程に付す際に、適当なシリカ粒子濃度となるように、親水性溶媒の添加又は留去を行ない、市販の親水性球状シリカ粒子分散体を希釈又は濃縮して用いてもよい。この場合のシリカ粒子濃度としては、上述した工程（Ａ１）で得られる親水性球状シリカ粒子分散体中のシリカ粒子濃度と同様、２～２０質量％が好ましい。

[0041] 工程（A 2）：1 官能性シラン化合物による表面処理工程

本工程は、工程（A 1）で得られた親水性球状シリカ粒子分散体に下式（ⅠⅠⅠ）で表されるシラザン化合物、下式（ⅠⅤ）で表される 1 官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、親水性球状シリカ粒子分散体の Si 原子 1 モルに対し 0.01～0.1 モル添加し、該親水性球状シリカ粒子の表面の少なくとも一部に $R^4SiO_{1/2}$ 単位を導入し疎水性球状シリカ粒子分散体を得る工程である。



（式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1～6 の一価炭化水素基を表し、X は水酸基または加水分解性基を表す。）

[0042] 上式（ⅠⅠⅠ）および（ⅠⅤ）中、 R^4 は、好ましくは炭素原子数 1～4、特に好ましくは炭素原子数 1～2 の一価炭化水素基である。 R^4 で表される一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基及びプロピル基であり、特に好ましくは、メチル基及びエチル基である。また、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、好ましくは、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0043] X で表される加水分解性基としては、例えば、ヒドロキシ基、塩素原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルオキシ基等が挙げられ、好ましくは、アルコキシ基及びアミノ基であり、より好ましくはアルコキシ基であり、メトキシ基及びエトキシ基が特に好ましい。

[0044] 上式（ⅠⅠⅠ）で表されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン等が挙げられ、好ましくはヘキサメチルジシラザンである。上式（ⅠⅤ）で表される 1 官能性シラン化合物としては、例えば、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；トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン；トリメチルアセトキシシラン等のモノアシルオキシシラン等が挙げられ、好ましくは、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン及びトリメチルシリルジエチルアミンであり、特に好ましくは、トリメチルシラノール及びトリメチルメトキシシランである。

[0045] 上式（ⅠⅠⅠ）および（ⅠⅤ）で表される化合物の使用量は、親水性球状シリカ粒子のSi原子（工程（A1）により親水性球状シリカ粒子分散体を得る場合は、上式（ⅠⅠ）由来のSi原子）1モルに対して0.01～0.1モル、好ましくは0.03～0.08モルである。該使用量が0.01モルより少ないと分散媒から水を留去し、ケトン系溶媒系に置換したときにシリカ粒子がうまく分散せず、沈降する場合もあり好ましくない。また該使用量が0.1モルより多いと後の工程のアミノシラン処理がうまく行かない場合があり好ましくない。

[0046] 本工程（A2）では、親水性球状シリカ粒子分散体に、上式（ⅠⅠⅠ）で表されるシラザン化合物、上式（ⅠⅤ）で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物を添加し、次の反応条件で1官能性シラン化合物による表面処理反応を行う。本工程（A2）における表面処理の反応条件は、反応温度40～60℃、反応時間1～10時間が好ましく、反応温度50～60℃、反応時間2～8時間がより好ましい。

[0047] 工程（A3）：分散媒置換工程

本工程は、工程（A2）で得られた疎水性球状シリカ粒子分散体中の水、親水性有機溶媒および縮合によって生じたアルコール等の揮発性副生成物等から構成される分散媒をケトン系溶媒に置換する工程である。

[0048] ケトン系溶媒の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が挙げられ、好ましくはメチルイソブチルケトンである。

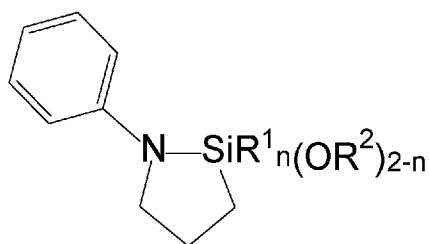
[0049] ケトン系溶媒の添加量は、シリカ粒子の凝集抑制、次工程のアミノシラン処理における反応系の濃度の観点から、工程（A 2）で得られた疎水性球状シリカ粒子に対して好ましくは重量比で0.5～5倍量、より好ましくは1～2倍量用いるのがよい。

[0050] 疎水性球状シリカ粒子分散体中の親水性有機溶媒、水、および縮合によって生じたアルコール等の揮発性副生成物をケトン系溶媒に置換する方法としては、濃縮（大気圧または減圧）、フィルターを用いた限外ろ過などの方法が挙げられる。工程（A 2）で得られた疎水性球状シリカ粒子分散体に含まれる親水性有機溶媒および水よりも沸点の高いケトン系溶媒を工程（A 2）で得られた疎水性球状シリカ粒子分散体に添加し、濃縮する方法が好ましい。

[0051] 工程（A 4）：疎水性球状シリカ粒子の表面をフェニルアミノ化する工程

本工程は、工程（A 3）で得られた疎水性球状シリカ粒子のケトン系溶媒分散体に下式（I）で表される有機ケイ素化合物を添加し、該疎水性球状シリカ粒子表面のシラノール基の少なくとも一部をフェニルアミノ化する工程である。

[化4]



(I)

（式中、R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。nは0または1である。）

[0052] R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状のアルキル基、炭素原子数3～10の分岐状のアルキル基もしくは炭素原子数3～10の環状のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキ

シル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が例示される。これらの中でも、水素原子及び立体障害の小さいメチル基がシリカ表面との反応を阻害しないために特に好ましい。

[0053] 式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ-2-メチル-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ-2-メチル-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン等が挙げられる。特に好ましいのは2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンである。

[0054] 上式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物で疎水性球状シリカの表面を処理することにより、正帯電型疎水性球状シリカ粒子を得ることができる。

[0055] 表面処理工程は疎水性球状シリカ粒子がケトン系溶媒中に分散している中に上式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物を添加して処理する方法が好ましい。上式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物はそのまま使用してもよいし、上記ケトン溶媒に希釈した形で添加してもよい。

[0056] 上式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物の添加量は疎水性球状シリカ粒子に対して、好ましくは1～30質量%であり、特に好ましくは5～20質量%である。このような範囲であると、シリカ粒子に良好な正帯電性が得られる。

[0057] 上式(Ⅰ)で表される有機ケイ素化合物を添加後、反応温度20～120℃、反応時間1～8時間で反応させることが好ましく、反応温度20～100℃、反応時間1～6時間で反応させることがより好ましい。

[0058] 本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子は、更に下記の工程(A5)を経て製造されることが好ましい。

工程(A5)：工程(A4)で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、下式(Ⅱ)で表されるシラザン化合物、下式(Ⅲ)で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、該フェニルアミノ化球状

シリカ粒子のSi原子1モルに対し0.01～0.3モル添加し、該フェニルアミノ化球状シリカ粒子の表面に残存するシラノール基と反応させる工程



(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数1～6の一個炭化水素基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表す。)

[0059] 工程(A5)における上式(III)および(IV)で表される化合物は、上記工程(A2)で説明したものと同様である。本工程では、上記工程(A4)後のシリカ粒子表面に残存するシラノール基を更にトリオルガノシリル化することにより、得られるシリカ粒子は高度に疎水化し流動性を向上させ、残存シラノール基がプロトンを放出することによるシリカアニオンの形成を抑制させることができる。

[0060] 上式(III)および(IV)で表される化合物の使用量は、上記工程(A4)で得られるフェニルアミノ化球状シリカ粒子のSi原子1モルに対して好ましくは0.01～0.3モル、より好ましくは0.03～0.2モルである。このような範囲であれば、良好な正帯電性、環境帯電特性、流動性を得られる。

[0061] 本工程(A5)では、工程(A4)で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、上式(III)で表されるシラザン化合物、上式(IV)で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物を添加し、次の反応条件で1官能性シラン化合物による表面処理反応を行う。本工程(A5)における表面処理の反応条件は、反応温度40～110℃、反応時間1～10時間が好ましく、反応温度60～100℃、反応時間2～5時間がより好ましい。

[0062] 反応後は正帯電型疎水性球状シリカ粒子の分散体から分散媒およびアルコール等の揮発性副生成物を適宜除去することにより正帯電型疎水性球状シリカ粒子を得ることができる。

[0063] 次に、本発明の正帯電トナー組成物について詳細に説明する。

本発明の正帯電トナー組成物は、上述した本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子をトナー外添剤として含む。この正帯電型疎水性球状シリカ粒子をトナー外添剤として使用する場合の配合量は、通常、トナー１００質量部に対して、０．１～３質量部が好ましく、さらに好ましくは０．３～２質量部である。このような範囲であれば、トナーへ安定的に正帯電性を付与できる。

[0064] 本発明の正帯電トナー組成物に含まれるトナー粒子としては、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される公知のものが使用できる。また、必要に応じて他の外添剤が添加されていてもよい。

[0065] 本発明の正帯電トナー組成物は、トナー組成物の一般的な製造方法により製造することができる。例えば、結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤を溶融混合し、粉碎し、分級することにより得られたトナー粒子に、本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子を混合する方法が挙げられる。

実施例

[0066] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明を何ら制限するものではない。実施例及び比較例で得られたシリカ粒子の粒度分布測定および粒子の形状観察は下記の条件で行い、結果を表１に示した。

[0067] [粒度分布]

シリカ粒子が０．５質量％となるようにシリカ粒子分散体をメタノールで希釈し、超音波を１０分間照射した際の粒度分布を、動的光散乱法／レーザードップラー法ナノトラック粒度分布測定装置（日機装株式会社製、UPA-EX150）により測定し、得られた体積基準の粒度分布を基に、メジアン径および D_{90}/D_{10} 比を算出した。

[0068] [粒子の形状]

電子顕微鏡（日立製作所製、S-4700型、倍率：１０万倍）を用いてシリカ粒子の観察を行い、形状を確認した。粒子を二次元に投影した時の円形度を（粒子面積と等しい面積を有する円の周囲長）／（粒子投影像の周囲

長)として求め、シリカ粒子10個の円形度の平均値を平均円形度とした。

[0069] [合成例1] 2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンの合成

蒸留釜内にN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名KBM-573)255g(1.0モル)及びナトリウムメトキシドのメタノール溶液(28質量%ナトリウムメトキシド)2.0gを添加し、発生するアルコールを留去しながら蒸留することで、沸点173~175℃/0.4kPaの無色透明留分を156g得た(収率70%)。

[0070] 得られた留分の質量スペクトル、¹H-NMRスペクトル(重クロロホルム溶媒)及びIRスペクトルを測定した結果より、得られた化合物は2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンであることが確認された。

[0071] [実施例1]

・工程(A1): 親水性球状シリカ粒子分散体を得る合成工程

攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール793.0g、水32.1g及び28%アンモニア水40.6gを入れて混合した。この溶液を34℃となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン646.5g(4.25モル)及び5.4%アンモニア水160.9gの滴下を同時に開始し、共に3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに0.5時間攪拌を継続して加水分解縮合を行うことにより、親水性球状シリカ粒子の分散体1,662gを得た。

[0072] ・工程(A2): 1官能性シラン化合物による表面処理工程

上記工程(A1)で得られた親水性球状シリカ粒子の分散体600g(シリカ含有量15質量%、90g(1.5モル))を攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に入れ、25℃でヘキサメチルジシラザン12.8g(0.08モル)を添加混合した。この溶液を60℃に加熱し3時間反応させ、親水性球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。

[0073] ・工程（A3）：分散媒置換工程

上記工程（A2）後の反応容器にメチルイソブチルケトン1,200gを添加した。ガラス製反応容器にエステルアダプターと冷却管を取付け、80～110℃に加熱し、5時間かけてメタノール及び水の混合物1,210gを濃縮により除き、疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体を592g（シリカ含有量15.2質量%、90g（1.5モル））を得た。

[0074] ・工程（A4）：疎水性球状シリカ粒子の表面をフェニルアミノ化する工程

上記工程（A3）で得られた疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体200g（シリカ含有量30.4g、0.51モル）を攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた0.5リットルのガラス製反応器に仕込み、2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン1.52g（0.007モル、5質量%（対シリカ質量））を滴下ロートから滴下した。100℃に加熱し3時間反応を行った。3時間反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析から2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンのピークの消失を確認した。

[0075] ・工程（A5）：1官能性シラン化合物による再表面処理工程

上記工程（A4）で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、更に滴下ロートからヘキサメチルジシラザン16.1g（0.10モル）を添加し、100℃の反応温度で3時間反応させ、フェニルアミノ化球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。その後分散媒を減圧下で留去してフェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子32gを得た。

[0076] [実施例2]

実施例1の工程（A4）において、2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンの量を3.1g（0.014モル、10質量%（対シリカ質量））に変更した以外は実施例1と同様に行い、フェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子33gを得た。

[0077] [実施例3]

・工程（A1）：親水性球状シリカ粒子分散体を得る合成工程

攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた3リットルのガラス製反応器にメタノール623.7g、水41.4g及び28%アンモニア水49.8gを入れて混合した。この溶液を35℃となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1163.7g(7.66mol)及び5.4%アンモニア水418.1gの滴下を同時に開始し、前者は6時間、そして後者は4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに0.5時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性球状シリカ粒子の分散体2,295gを得た。

[0078] ・工程(A2)：1官能性シラン化合物による表面処理工程

上記(A1)で得られた分散体600g(シリカ含有量20質量%、120g(2mol))を攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた5リットルのガラス製反応器に入れ、25℃でヘキサメチルジシラザン9.7g(0.06mol)を添加混合した。この溶液を60℃に加熱し3時間反応させ、親水性球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。

[0079] ・工程(A3)：分散媒置換工程

上記工程(A2)後の反応容器にメチルイソブチルケトン1,600gを添加した。ガラス製反応容器にエステルアダプターと冷却管を取付け、80～110℃に加熱し、5時間かけてメタノール及び水の混合物1,457gを濃縮により除き、疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体を751g(シリカ含有量16質量%、120g(2mol))を得た。

[0080] ・工程(A4)：疎水性球状シリカ粒子の表面をフェニルアミノ化する工程

上記工程(A3)で得られた疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体200g(シリカ含有量32g、0.53mol)を攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた0.5リットルのガラス製反応器に仕込み、2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン1.60g(0.007mol、5質量%(対シリカ質量))を滴下ロートから滴下した。100℃に加熱し3時間反応を行った。3時間反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析から2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンのピークの消失を確認した。

[0081] ・工程（A5）：1官能性シラン化合物による再表面処理工程

上記工程（A4）で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、更に滴下ロートからヘキサメチルジシラザン12.9g（0.08モル）を添加し、100℃の反応温度で3時間反応させ、フェニルアミノ化球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。その後分散媒を減圧下で留去してフェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子33gを得た。

[0082] [実施例4]

実施例1において、工程（A5）を行わず、工程（A4）終了後、分散媒を減圧下で留去してフェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子29gを得た。

[0083] [実施例5]

工程（A1）に代えて、市販の親水性球状シリカ粒子分散体（日産化学工業（株）製IPA-ST-L、粒子径45nm、30質量%イソプロピルアルコール分散体）を用いた。

[0084] ・工程（A2）：1官能性シラン化合物による表面処理工程

上記IPA-ST-Lを350g（シリカ含有量30質量%、90g（1.5モル））及びイソプロピルアルコール250gを攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に入れ、25℃でヘキサメチルジシラザン12.8g（0.08モル）を添加混合した。この溶液を60℃に加熱し3時間反応させ、親水性球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。

[0085] ・工程（A3）：分散媒置換工程

上記工程（A2）後の反応容器にメチルイソブチルケトン1,200gを添加した。ガラス製反応容器にエステルアダプターと冷却管を取付け、80～110℃に加熱し、5時間かけてイソプロピルアルコール1,220gを濃縮により除き、疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体を575g（シリカ含有量15.6質量%、90g（1.5モル））を得た。

[0086] ・工程（A4）：疎水性球状シリカ粒子の表面をフェニルアミノ化する工程

上記工程（A3）で得られた疎水性球状シリカ粒子ケトン系溶媒分散体2

0.0 g (シリカ含有量 30.4 g、0.51 mol) を攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた 0.5 リットルのガラス製反応器に仕込み、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン 1.52 g (0.007 mol、5 質量% (対シリカ質量)) を滴下ロートから滴下した。100℃ に加熱し 3 時間反応を行った。3 時間反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析から 2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンのピークの消失を確認した。

[0087] ・工程 (A5) : 1 官能性シラン化合物による再表面処理工程

上記工程 (A4) で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、更に滴下ロートからヘキサメチルジシラザン 16.1 g (0.10 mol) を添加し、100℃ の反応温度で 3 時間反応させ、フェニルアミノ化球状シリカ粒子表面のシリル化を行った。その後分散媒を減圧下で留去してフェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子 33 g を得た。

[0088] [比較例 1]

実施例 1 の工程 (A4) において、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンを N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、商品名 KBM-573) 1.8 g (0.007 mol、5 質量% (対シリカ質量)) とした以外は実施例 1 の工程 (A1) ~ 工程 (A4) と同様に球状シリカ粒子の合成を行った。工程 (A4) において 100℃ で 3 時間反応後、反応液のガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの残存 (13%) が見られた。その後、実施例 1 の工程 (A5) と同様にして再表面処理工程を行い、最後に分散媒を減圧下で留去してフェニルアミノ化疎水性球状シリカ粒子 32 g を得た。

[0089] [比較例 2]

実施例 1 の工程 (A4) において、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタンを 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、商品名 KBM-903) 1.2 g (0.007

モル、5質量%（対シリカ質量））とした以外は実施例1の工程（A1）～工程（A4）と同様に球状シリカ粒子の合成を行った。工程（A4）において100℃で3時間反応後の反応液のガスクロマトグラフィー分析にて3-アミノプロピルトリメトキシシランのピークの消失を確認した。その後、実施例1の工程（A5）と同様にして再表面処理工程を行い、最後に分散媒を減圧下で留去してアミノ化疎水性球状シリカ粒子33gを得た。

[0090] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
メジアン径 D50 (nm)	53	54	111	51	48	67	69
D90/D10 比	2.21	2.40	2.23	2.20	2.78	3.05	3.21
形 状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	不定形
平均円形度	0.88	0.87	0.90	0.89	0.81	0.80	0.65

[0091] 上記実施例及び比較例で合成したシリカ粒子を用いてトナーを作製し、トナー帯電量の測定、画像特性及び像流れ（カブリ性）の評価を行った。

[トナー帯電量]

スチレン／アクリル樹脂を粉碎分級して得た平均粒径8.2 μm のモデルトナー1g、標準キャリアP-01（日本画像学会配布）19g及び上記実施例および比較例で作製した正帯電型疎水性球状シリカ粒子をそれぞれ0.01g量りとした。このようにして調製されたサンプルを、日本画像学会標準のトナーの帯電量測定基準（日本画像学会誌、37、461（1998））にしたがって調湿、混合を行い、混合時間を変えた時のトナー帯電量を測定した。なお、混合にはペイントコンディショナー（東洋精機製）を用い、トナー帯電量測定にはブローオフ帯電量測定装置（東芝ケミカル製、商品名：TB203）を用いた。調湿と測定は、温度23 $\pm$ 3℃、湿度55 $\pm$ 10%で行った。それらの結果を表2に示す。

[0092] また、以下の配合組成となるように、スチレン／アクリル樹脂と、磁性粉と、電荷制御剤と、ワックスとを、二軸押出機にて熔融混練した。これを冷却した後、粉碎および分級を行い、平均粒子径が8 μm のトナー粒子を得た。

。

トナーの配合組成

スチレン／アクリル樹脂	100質量部
磁性粉（BL-200；チタン工業（株）製）	75質量部
電荷制御剤（TP-415；保土ヶ谷化学（株）製）	4質量部
ワックス（ビスコールTS-200；三洋化成工業（株）製）	4質量部

また、得られたトナー粒子の粒度分布を測定し、 $5 \sim 13 \mu\text{m}$ の粒子径の範囲内に、全体の80重量%以上が分布していることを確認した。

このトナー100質量部に対し、上記正帯電型疎水性球状シリカ粒子（実施例1～5、比較例1～2）0.5質量部を外添して正帯電トナーを作製した。そして、京セラ製ページプリンタ（FS-3750）を用い、正帯電トナーの画像特性および像流れ（カブリ性）を評価した。なお、耐刷印字パターンとしては、2%印字原稿を使用した。

その結果を表3に示す。

[0093] [画像特性]

得られた正帯電トナーを用いて、京セラ製ページプリンタ（FS-3750）により20万枚実印字し、以下の基準から、初期画像特性、印刷後の画像特性、および高温高湿条件での画像特性の評価を行った。

初期画像特性（表3において「初期」と表記）は、通常環境（20℃、65%RH）にて、画像評価パターンを印字して初期画像とし、画像評価パターンであるソリッド画像濃度を、マクベス反射濃度計を用いて測定し評価した。

また、印刷後の画像特性（表3において「20万枚」と表記）は、通常環境（20℃、65%RH）にて、20万枚印刷後の画像特性を初期画像特性と同様に測定して、評価した。

さらに、高温高湿条件での画像特性（表3において「高温高湿」と表記）は、高温高湿条件（33℃、85%RH）にて、画像評価パターンを印字し、画像特性を初期画像特性同様に測定して、評価した。

評価基準

- ◎：画像濃度が、1.35以上の値である。
- ：画像濃度が、1.3以上1.35未満の値である。
- △：画像濃度が、1.2以上1.3未満の値である。
- ×：画像濃度が、1.2未満の値である。

[0094] [カブリ性]

得られた正帯電トナーを用いて、画像特性の評価と同様に、京セラ製ページプリンタ（FS-3750）により20万枚実印字し、以下の基準から、初期カブリ性、印刷後のカブリ性、および高温高湿条件でのカブリ性（地肌カブリ）の評価を行った。

評価基準

- ：カブリを全く生じていない。
- △：ややカブリを生じている。
- ×：顕著なカブリを生じている。

[0095] [表2]

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
ブローオフ 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	5分混合値	+40	+54	+29	+29	+39	+29	+31
	10分混合値	+48	+59	+30	+30	+42	+25	+20
	30分混合値	+45	+56	+27	+27	+41	+19	+15
	60分混合値	+44	+55	+25	+25	+40	+11	+6
	90分混合値	+43	+53	+24	+24	+39	+7	-2

[0096] [表3]

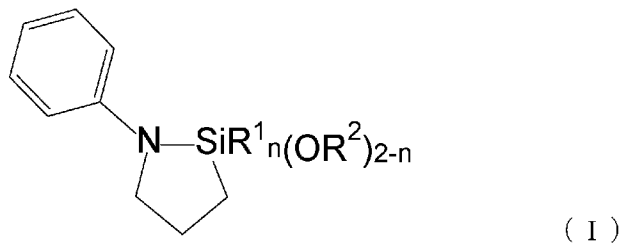
	画像特性（ソリッド画像濃度）			カブリ性（地肌カブリ）		
	初期	20万枚	高温高湿	初期	20万枚	高温高湿
実施例 1	◎	◎	○	○	○	○
実施例 2	◎	◎	○	○	○	○
実施例 3	◎	◎	○	○	○	○
実施例 4	◎	○	○	○	○	△
実施例 5	◎	○	○	○	△	△
比較例 1	△	×	×	△	×	×
比較例 2	△	×	×	△	×	×

[0097] 以上の結果から、本発明の正帯電型疎水性球状シリカ粒子を用いることにより、トナーに所望の正帯電極性と帯電量を付与し、これを長期にわたって安定維持できることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 体積基準の粒度分布における1次粒子のメジアン径（D50）が5～250nmであり、D90/D10比が3以下であり、かつ平均円形度が0.8～1である正帯電型疎水性球状シリカ粒子であって、
表面に下式（I）で表される有機ケイ素化合物が結合した正帯電型疎水性球状シリカ粒子。

[化1]



（式中、R¹及びR²は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。nは0または1である。）

- [請求項2] 更に、下式（III）で表されるシラザン化合物、下式（IV）で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物で表面処理された、請求項1に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子。



（式中、R⁴は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数1～6の一価炭化水素基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表す。）

- [請求項3] 下記工程（A2）～（A4）を含む請求項1又は2に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程（A2）：親水性球状シリカ粒子分散体に、下式（III）で表されるシラザン化合物、下式（IV）で表される1官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、親水性球状シリカ粒子分散体のSi原子1モルに対し0.01～0.1モル添加し、該親水性球状シリカ粒子

の表面に $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位を導入し疎水性球状シリカ粒子分散体を得る工程

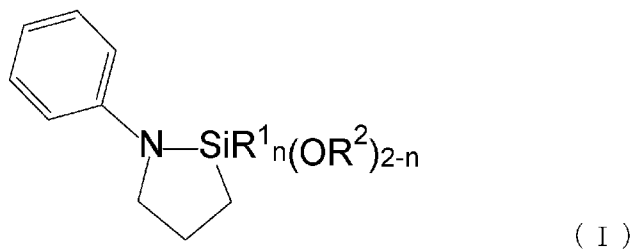


(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。)

工程 (A 3) : 工程 (A 2) で得られた疎水性球状シリカ粒子分散体の分散媒をケトン系溶媒に置換し、疎水性球状シリカ粒子のケトン系溶媒分散体を得る工程

工程 (A 4) : 工程 (A 3) で得られた疎水性球状シリカ粒子のケトン系溶媒分散体に、下式 (I) で表される有機ケイ素化合物を添加し、該疎水性球状シリカ粒子表面のシラノール基をフェニルアミノ化する工程

[化2]



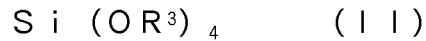
(式中、 R^1 及び R^2 は、独立に、水素原子、又は、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。 n は 0 または 1 である。)

[請求項4]

親水性球状シリカ粒子分散体が下記工程 (A 1) により製造されるものである請求項 3 に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程 (A 1) : 下式 (I I) で表される 4 官能性シラン化合物、その部分加水分解縮合物またはこれらの混合物を、塩基性物質の存在下、親水性溶媒及び水を含む混合液中で加水分解、縮合することによ

て親水性球状シリカ粒子分散体を得る工程



(式中、 R^3 は、同一または異なる炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表す。)

[請求項5] 更に、下記工程 (A 5) を含む請求項 3 又は 4 に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子の製造方法。

工程 (A 5) : 工程 (A 4) で得られたフェニルアミノ化球状シリカ粒子分散体に、下式 (I I I) で表されるシラザン化合物、下式 (I V) で表される 1 官能性シラン化合物又はこれらの混合物を、該フェニルアミノ化球状シリカ粒子の Si 原子 1 モルに対し 0.01 ～ 0.3 モル添加し、該フェニルアミノ化球状シリカ粒子の表面に残存するシラノール基と反応させる工程



(式中、 R^4 は、同一または異なる置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 6 の一価炭化水素基を表し、 X は水酸基または加水分解性基を表す。)

[請求項6] 請求項 1 又は 2 に記載の正帯電型疎水性球状シリカ粒子を含む正帯電トナー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B33/18(2006.01) i, C09C1/28(2006.01) i, G03G9/097(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01B33/18, C09C1/28, G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-072534 A (KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC.) 10 May 2018, claims 1-7, paragraphs [0033]-[0045], [0081]-[0087] (Family: none)	1-6
A	JP 2011-185998 A (MORIMURA CHEMICALS LTD.) 22 September 2011, claims 1-5, paragraphs [0079]- [0114] (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September 2019 (13.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-530255 A (WACKER CHEMIE AG) 07 August 2008, claims 1-13, paragraphs [0009]-[0059] & US 2008/0113162 A1, claims 14-27, paragraphs [0034]-[0097] & WO 2006/072407 A1 & EP 1831301 A1 & DE 102004063762 A & KR 10-2007-0097086 A & CN 101094888 A	1-6
A	US 2008/0216709 A1 (BUHLER PARTEC GMBH) 11 September 2008, claims 1-23 & EP 1894888 A1 & DE 102007012578 A	1-6
A	JP 2018-060010 A (CANON INC.) 12 April 2018, claims 1-6 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B33/18, C09C1/28, G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-072534 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社） 2018.05.10, 請求項 1-7, 段落[0033]-[0045], [0081]-[0087] （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2011-185998 A（森村ケミカル株式会社） 2011.09.22, 請求項 1-5, 段落[0079]-[0114]（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森坂 英昭

4G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-530255 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 2008.08.07, 請求項 1-13, 段落[0009]-[0059] & US 2008/0113162 A1, 請求項 14-27, 段落[0034]-[0097] & WO 2006/072407 A1 & EP 1831301 A1 & DE 102004063762 A & KR 10-2007-0097086 A & CN 101094888 A	1-6
A	US 2008/0216709 A1 (BUHLER PARTEC GMBH) 2008.09.11, 請求項 1-23 & EP 1894888 A1 & DE 102007012578 A	1-6
A	JP 2018-060010 A (キヤノン株式会社) 2018.04.12, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-6