

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5911235号
(P5911235)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)
G 0 3 G 9/087 (2006.01)G 0 3 G 9/08 3 7 5
G 0 3 G 9/08 3 3 1
G 0 3 G 9/08 3 6 5
G 0 3 G 9/08 3 7 4

請求項の数 5 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2011-186357 (P2011-186357)
(22) 出願日 平成23年8月29日 (2011. 8. 29)
(65) 公開番号 特開2013-47754 (P2013-47754A)
(43) 公開日 平成25年3月7日 (2013. 3. 7)
審査請求日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)(73) 特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100085006
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、ワックス及びシリカ粒子Aを少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径が60nm以上、300nm以下であって、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に固着されており、

下式(Ⅰ)から求められるトナー粒子表面の該シリカ粒子Aによる理論被覆率をA(%)とし、X線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子Aによる被覆率をB(%)とし、該シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径を D_A としたときに、該シリカ粒子Aの露出高さ、 $[D_A/2 - D_A/2(1 - B/A)^{1/2}]$ が、30nm以上であり、

該被覆率Bが、5%以上、45%以下であり、

平均円形度が0.955以上0.980以下であることを特徴とするトナー。

式(Ⅰ) 理論被覆率 $[A] = (3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times A) \times C$
〔式中、 D_4 はトナーの重量平均粒径、 t はトナーの真密度、 D_A はシリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径、 A はシリカ粒子Aの真密度、 $[C]$ はトナー粒子100質量部に対するシリカ粒子Aの添加量〔質量部〕を表す。〕

【請求項 2】

前記シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径が100nm以上、300nm以下である請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

前記結着樹脂がポリエステル樹脂を含み、前記ワックスが融点 60 以上 110 以下の炭化水素ワックスを含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記シリカ粒子 A の BET 比表面積を BET_A (m^2/g)、真密度を ρ_A (g/cm^3) としたときに、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

$$\text{式 (1)} \quad 0.85 \leq BET_A / [6 / (D_A \times \rho_A)] \leq 1.50$$

【請求項 5】

前記トナーは、さらに一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上、50 nm 以下の、シリカ粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも一方の粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法および静電記録法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

高画質を要求されるフルカラー複写機またはフルカラープリンタ等のフルカラー画像形成装置では、普通紙だけではなく、再生紙の様な表面の凹凸が大きい紙にも対応することが求められている。そのため、中間転写体を用いた転写方法が主流になってきている。

20

通常、中間転写体を用いた転写方法においては、像担持体上に顕像化されたトナー像を中間転写体に転写後、更に中間転写体から転写材上に転写することが必要である。そのため、従来の方法と比べると転写回数が多くなり、トナーとしては、より高い転写効率を有することが望まれる。

転写効率を上げる手法の一つとして、トナーの球形化が検討されてきた。

例えば、懸濁重合や乳化重合などの重合トナーや、粉碎トナーを球形化处理することにより得られるトナーが挙げられる。

しかしながら、前記重合トナーは、ワックスがトナー粒子中に内包化されるため、定着時にワックスがトナーの表面に出にくいために定着性が劣ることがあり、また、ライン画像の飛び散りが悪化することがあった。

30

一方、熱により球形化处理された粉碎トナーは、過剰のワックスがトナーの表面に溶出しやすく、クリーニング不良を起こすことがあった。

そこで、ビニル系樹脂成分と炭化水素化合物が反応した構造を有する重合体を含み、熱風により表面処理を行うことにより、トナー表面への過剰量のワックスの染み出しを抑制し、クリーニング性を向上させたトナーの提案がなされている。(特許文献 1 参照)

しかし、低い画像濃度で長期間印刷した場合、トナーの流動性が低下し、スリーブ上の現像剤量に変化し、画像濃度が低下する場合があった。

また、熱による球形化处理時にトナー粒子同士の合いと、現像機内のブレード融着、帯電ローラーの汚染抑制を目的として、平均一次粒子径 35 ~ 300 nm のシリカ 0.5 ~ 6 重量部と、平均一次粒子径 4 ~ 30 nm のシリカ 0.1 ~ 3 重量部を添加したのち、加熱処理して球形化したトナー粒子を用いたトナーの提案がなされている。(特許文献 2)

40

しかし、低温定着性や耐ホットオフセット性を向上させるために、軟化点の低い樹脂やワックスを用いた場合、低い画像濃度で多くの枚数を印刷した場合、画像濃度が低下したり、耐ホットオフセット性が悪化する場合があった。

このため、フルカラー複写機またはフルカラープリンタ等のフルカラー画像形成装置で、凹凸の大きい紙に対応した転写性を達成しつつ、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐久性に優れたトナーが待望されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-237007号公報

【特許文献2】特開2007-279239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、再生紙の様な凹凸の大きい紙においても転写性を達成しつつ、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れたトナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

上記の課題は、下記の構成のトナーにより解決することができる。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子Aを少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径が60nm以上、300nm以下であり、該シリカ粒子Aは、熱風による表面処理により該トナー粒子の表面に固着されており、下式(I)から求められるトナー表面の該シリカ粒子Aの理論被覆率をA(%)、X線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子Aの被覆率をB(%)、該シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径を D_A とした時に、シリカの露出高さ($D_A/2 - D_A/2(1 - B/A)^{1/2}$)が30nm以上であり、該シリカ粒子A被覆率Aが5%以上45%以下であり、平均円形度が0.955以上0.980以下であることを特徴とするトナー。

20

式(I) 理論被覆率[A] = $(3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times A) \times C$
 [式中、 D_4 はトナーの重量平均粒径、 t はトナーの真密度、 D_A はシリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径、 A はシリカ粒子Aの真密度、[C]はトナー粒子100質量部に対するシリカ粒子Aの添加量[質量部]を表す。]

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、凹凸の大きい紙においても転写性を達成しつつ、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れたトナーを提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】シリカ粒子Aの露出高さの算出方法を説明するための図

【図2】熱風を用いた表面処理装置の断面図

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子Aを少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径が60nm以上、300nm以下であって、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に固着されており、トナー粒子表面の該シリカ粒子Aによる理論被覆率をA(%)とし、X線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面の該シリカ粒子Aによる被覆率をB(%)とし、該シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径を D_A としたときに、該シリカ粒子Aの露出高さ、 $[D_A/2 - D_A/2(1 - B/A)^{1/2}]$ が、30nm以上であり、該被覆率Bが、5%以上、45%以下であることを特徴とする。

40

発明者らは、転写性を改善するために、結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナー粒子を熱風による表面処理で球形化したトナーにおいて、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性をも改善できないか、検討を行った。

その結果、結着樹脂、着色剤、及びワックスに、一次粒子の個数平均粒径が60nm以

50

上、300nm以下のシリカ粒子（以下単に、シリカ粒子Aともいう）を添加したトナー粒子を、熱風を用いた処理により該トナー粒子の表面に特定の形態で固着させることで、耐久性が向上すること（例えば、画像濃度が維持されること）を見出した。

従来、トナーとキャリアからなる二成分系現像剤が、現像機内の攪拌により混合され、流動性が低下してくると、現像剤担持体上の現像剤の載り量が低下し、その結果、画像濃度が低下することがあった。

また、シリカ粒子がトナー粒子表面に単に存在するだけでは、トナー粒子から脱離したシリカ粒子が、キャリアやスリーブ等の部材を汚染し、トナーの帯電量が変化し、画像濃度が変化する場合があった。

それに対し、シリカ粒子Aをトナー粒子表面に固着させたトナーの場合、画像濃度の低下を防止できることを見出した。

10

その理由は明確ではないが、発明者らは、シリカ粒子Aがトナー粒子間に入り込み、スパーサーとして作用することで、現像機内でトナーが長期間攪拌された場合においても、トナーの流動性の低下を抑制し、結果、画像濃度が維持されるためと考えている。

一方、シリカ粒子Aを熱風による表面処理によりトナー粒子表面に固着させることで、トナーからのシリカ粒子の脱離を低減し、画像濃度の変化を抑制することができた。

発明者らはそのメカニズムの検討をすすめ、上記効果は、一次粒子の個数平均粒径が60nm以上、300nm以下のシリカ粒子をトナー粒子表面に単に固着させるだけでは発現せず、該シリカ粒子のトナー粒子からの露出高さ、および、露出面積をコントロールすることで、初めて上記効果が発現することを見出した。

20

具体的には、該シリカ粒子のトナー粒子からの露出高さが、30nm以上であることが必要である。また、該露出高さは、35nm以上であることが好ましい。

該露出高さの測定方法としては、従来から、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する等の手法が考案されているが、トナーの耐久性には、シリカ粒子1つ1つの露出具合ではなく、トナー粒子の全体としてのシリカ露出高さ、及び、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる被覆率（％）が関与していることを突き止めた。

該被覆率の具体的な測定手法は、以下のとおりである。

X線光電子分光分析（ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis））により、トナー粒子表面のシリカ粒子Aの被覆率〔B〕（％）を算出した。

30

これに対し、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論被覆率〔A〕（％）は、下式（I）から求められる。

式（I） 理論被覆率〔A〕 $= (3^{1/2} \times D_4 \times t) / (2 \times D_A \times A) \times C$
〔式中、 D_4 はトナーの重量平均粒径、 t はトナーの真密度、 D_A はシリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径、 A はシリカ粒子Aの真密度、〔C〕はトナー粒子100質量部に対するシリカ粒子Aの添加量〔質量部〕を表わす。〕

ここで、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論被覆率〔A〕と実際の上記被覆率〔B〕の比を算出することで、トナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さを算出することができる。（図1参照）

具体的には、シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径を D_A とした時、シリカ粒子A 1個あたりの理論投影面積は、 $D_A^2 / 4$ となる。

40

それに対し、シリカ粒子Aの実際にトナー粒子表面に露出している部分の直径を D_B とすると、実際のシリカ粒子A 1個あたりの露出面積は、 $D_B^2 / 4$ となる。

この時、シリカ粒子A 1個あたりの理論投影面積と、実際の露出面積の関係は、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる理論露出率〔A〕と実際の被覆率〔B〕に対し、

$A : B = D_A^2 / 4 : D_B^2 / 4$ という関係になる。

この式を解くと、 $D_B = D_A (B / A)^{1/2}$ となる。

この D_B と D_A と三平方の定理を用いることで、トナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さは、 $[D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}]$ と算出される。

トナー粒子が球形化されるような条件で、熱風を用いてトナー粒子の表面処理を行った

50

場合、シリカ粒子Aの半分程度までは迅速に埋没することが熱風処理後のトナー粒子表面のSEM観察によりわかっている。

その理由は明確ではないが、シリカ粒子Aが半分以上露出した状況というのは、トナー粒子の表面積が大きい状態になる。熱風を用いた表面処理時に、トナー粒子には、表面自由エネルギーを低下させるために、表面積はできる限り小さくならうとする力が働く。これにより、トナー粒子は球形化されるのだが、シリカ粒子Aが完全に露出した状態から半分まで埋没するときには、表面積が大きく減少する。このため、シリカ粒子Aは、半分までの埋没は迅速に起こる。

このことにより、トナー粒子が球形化されるような条件で、熱風による表面処理を行った場合、シリカ粒子Aが半分以上埋没していることから、上記の手法によりシリカ粒子Aの露出高さを算出した。

10

【0009】

発明者らは、鋭意検討した結果、このトナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さが、30nm以上あるときに、初めて、シリカ粒子Aがスペーサーとして作用し、現像機内でトナーが攪拌された場合のトナーの流動性の低下を抑制することを突き止めた。

これは、トナー粒子表面におけるシリカ粒子Aの露出高さ、 $[D_A / 2 - D_A / 2 (1 - B / A)^{1/2}]$ を30nm以上とすることで、上記スペーサー効果が発揮できるためだと思われる。

シリカ粒子Aの露出高さが30nm未満となる場合は、スペーサー効果として作用できず、現像機内でトナーが長期間攪拌された場合、現像機の現像剤担持体への現像剤の載り

20

量の変動により、画像濃度が低下する。
シリカ粒子Aの露出高さを変える手法としては、熱風を用いた処理の条件や、トナー粒子表面へのシリカ粒子Aの添加条件、ワックスの融点や樹脂の軟化点を変えることで熱風による球形化とシリカ粒子Aの埋め込み速度をコントロールすること等が好適に挙げられる。

【0010】

前記シリカ粒子Aの露出高さに加えて、X線光電子分光分析により算出されたトナー粒子表面のシリカ粒子Aの被覆率[B]を、5%以上、45%以下とすることで耐久性と同時に耐ホットオフセット性を向上させることができる。また、該被覆率[B]は、10%以上、45%以下であることが好ましい。

30

該被覆率[B]が5%未満の場合、スペーサーとして寄与する部分が少なく、その結果、上記画像濃度変動を抑制することができない。

該被覆率[B]が45%より大きい場合、定着時にトナーからのワックスの染み出しを阻害し、高温で定着した場合に、トナーが定着部材に一部残ってしまう場合があり、ホットオフセットが発生する。

該被覆率[B]を変動させる手法としては、熱風を用いた処理の条件や、トナー粒子表面へのシリカ粒子Aの添加条件や添加量、ワックスの融点や樹脂の軟化点を変えることで熱風による球形化とシリカ粒子Aの埋め込み速度をコントロールすること等が好適に挙げられる。

【0011】

40

上述のように、シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径(D_A)が、60nm以上、300nm以下である。また、該 D_A は、100nm以上、250nm以下であることが好ましい。

該 D_A が60nm未満の場合、シリカ粒子Aによるフィラー効果が高すぎるため、トナー粒子の表層領域における粘弾性が高くなりすぎ、低温定着性が悪化する。

一方、該 D_A が300nmを超える場合、シリカ粒子Aがトナー粒子の表面に十分に埋め込まれないため、シリカ粒子Aの遊離を抑えることができず、シリカ粒子Aがトナー粒子からキャリアや現像剤担持体に移ることで、トナーの帯電量が変化し、画像濃度が低下する。

【0012】

50

本発明において、シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径(D_A)、シリカ粒子AのBET比表面積(BET_A)(m^2/g)、シリカ粒子Aの真密度(ρ_A)(g/cm^3)が、下記式(II)の関係を満たすときには、熱風を用いた処理によって、トナー粒子表面とシリカ粒子Aとの固着強度が飛躍的に高められるため、好ましい。

$$\text{式(II)} \quad 0.85 \leq BET_A / [6 / (D_A \times \rho_A)] \leq 1.50$$

ここで、 $BET_A / [6 / (D_A \times \rho_A)]$ をBET比と定義する。以下に該BET比の意味について説明する。

BET比は、シリカ粒子AのBET比表面積の実測値(BET_A)を、シリカ粒子Aが理想的な球形単分散粒子であることを仮定し、一次粒子の個数平均粒径(D_A)を用いて算出したBET比表面積の計算値(理論BET比表面積)によって規格化した値である。

理論BET比表面積とは、球形粒子(一粒子)のBET比表面積が、粒径(d_1)と、真密度から、下記式(III)によって求められることを利用して、シリカ粒子Aの一次粒子の個数平均粒径(D_A)と、シリカ粒子Aの真密度から算出したものである、

$$\text{式(III)} \quad \text{理論BET比表面積} = 6 / [d_1 (\mu m) \times \text{球形粒子の真密度} (g/cm^3)]$$

BET比が大きい場合、個数平均粒径が D_A である理想的な球形単分散粒子と比べて、シリカ粒子AのBET比表面積(BET_A)は大きい。よって該シリカ粒子Aは完全な球形ではなく、表面に凹凸があるなど、いびつな形状を有しており、球形単分散粒子と比べて大きな比表面積を有するため表面自由エネルギーが高く、凝集し易い性質を有している。

一方で、BET比が小さい場合、個数平均粒径が D_A である理想的な球形単分散粒子よりも、シリカ粒子AのBET比表面積(BET_A)は小さく、シリカ粒子Aは粒径分布を有するものと考えられる。

換言すれば、本発明のトナーに用いるシリカ粒子Aは、BET比が、0.85以上、1.50以下であることが好ましい。BET比が該範囲にあることで、強いストレスが加わってもシリカ粒子Aの、トナー粒子からの遊離が抑えやすくなる。

シリカ粒子AのBET比が1.50を超える場合、シリカ粒子Aがもつ表面自由エネルギーが高すぎるため凝集しやすく、熱風を用いた処理前のトナー粒子表面にシリカ粒子Aを混合して付着させる際に、シリカ粒子Aの凝集物が形成されてしまう。そのため熱風による表面処理を施しても、該凝集物の中にはトナー粒子の表面に埋没されず、トナー粒子表面に固着されないシリカ粒子Aが存在してしまう。よって、シリカ粒子Aのトナー粒子からの遊離を抑えられず、帯電ローラー汚染による画像欠陥が発生しやすく、耐オフセット性も低下する傾向にある。

一方、シリカ粒子AのBET比が0.85未満である場合、シリカ粒子Aの粒径分布が広すぎるため、BET比表面積や質量にも大きな分布を有する。そのため、熱風による表面処理を施した際のシリカ粒子Aのトナー粒子表面への露出高さが不均一になり、スペーサー粒子としての機能が低下しやすく、長期使用時に画像濃度が低下する場合がある。

なお、BET比が上記範囲にあるシリカ粒子Aを得るためには、例えばシリカ粒子Aの原料や製造工程や製造条件を調整することによって球形に近いシリカ粒子Aを得る方法や、シリカ粒子Aを表面処理する際に、処理剤、処理量、処理条件を適宜選択することで、表面凹凸の少ないシリカ粒子Aを得る方法や、分級処理及び/または解砕処理によって粒径分布の狭いシリカ粒子Aを得る方法などが挙げられる。

【0013】

上記シリカ粒子Aは、一次粒子の個数平均粒径(D_A)が60nm以上、300nm以下であれば、特に制限されず、従来公知のシリカ粒子を採用することができる。

例えば、湿式法、火炎溶融法、気相法など任意の方法で製造されたシリカ粒子が好ましく用いられるが、所望のBET比、 D_A 、 BET_A のシリカ微粒子を得やすい点で、湿式法、火炎溶融法で製造されたシリカ粒子がより好ましい。

また、上記シリカ粒子Aは、表面処理によって表面が疎水化されていることが好ましい。表面が疎水化されていることで、高温高湿環境下におけるシリカ粒子Aの吸湿が抑えら

10

20

30

40

50

れ、トナーの帯電性が高まり、カブリの発生を抑えられる。

表面処理としては、シランカップリング処理、オイル処理、フッ素処理、アルミナ被膜を形成する表面処理などを挙げることでき、適宜選択することができる。また複数種の表面処理を選択することも可能であり、それらの処理の順序も任意である。

本発明において、熱風を用いた処理前のトナー粒子へのシリカ粒子Aの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、1.0質量部以上、20質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以上、10.0質量部以下であることがより好ましい。

【0014】

本発明のトナーは、さらに一次粒子の個数平均粒径が5nm以上、50nm以下の、シリカ粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも一方の粒子を含有することが好ましい。当該粒子は、トナー粒子が熱風を用いた表面処理後に外添されることが好ましい。

10

当該粒子を含有することで、トナーの流動性のさらなる改善が可能となる。

一次粒子の個数平均粒径が5nm以上、50nm以下のシリカ粒子としては、湿式法、火炎溶融法、気相法など任意の方法で製造された、トナーに用いられる公知のシリカ粒子を使用することが可能である。一方、一次粒子の個数平均粒径が5nm以上、50nm以下の酸化チタン粒子も、トナーに用いられる公知の酸化チタン粒子を使用することが可能である。

当該粒子の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上、5.0質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以上、3.0質量部以下であることがより好ましい。

20

【0015】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及びシリカ粒子Aを含有するトナー粒子を含有する。

本発明のトナーに用いられるワックスとしては、特に限定されず、公知のワックスを使用することができる。以下、好適に使用できるワックスを例示する。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したもの。ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等。

30

なかでも、トナー粒子が、結着樹脂としてポリエステル樹脂を含み、かつ、ワックスとして融点60以上110以下の炭化水素ワックスを含む場合、良好な離型性を示すため、低温定着性を達成しつつ、耐ホットオフセット性をより改善するために特に好ましい。

当該ワックスの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、1.0質量部以上、10.0質量部以下であることが好ましい。

【0016】

次に、本発明のトナーに用いられる結着樹脂について説明する。本発明のトナーは、低温定着性の観点から、シャープメルト性の高いポリエステル樹脂を結着樹脂として含有することが好ましい。また、ポリエステル樹脂以外であっても、低温定着性に影響を与えない範囲で、他の樹脂を含むこともできる。

40

上記ポリエステル樹脂としては、アルコールモノマーとカルボン酸モノマーが縮重合したものが用いられる。アルコールモノマーとしては以下のものが挙げられる。

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒド

50

ロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン。

10

一方、カルボン酸モノマーとしては、以下のものが挙げられる。

フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物。

また、その他にも以下のモノマーを使用することが可能である。

グリセリン、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類。

20

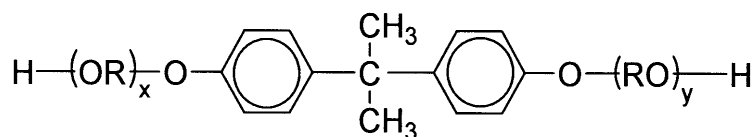
それらの中でも、特に、下記一般式(1)で表されるビスフェノール誘導体を2価アルコールモノマー成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸モノマー成分として、これらのポリエステルユニット成分で縮重合した樹脂が良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0017】

【化1】

30

(1)



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

【0018】

また、本発明に用いられるトナー粒子は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータで測定された「1/2法における溶融温度」(以下単に、軟化点(1/2法)という)が90以上、110以下であることが好ましい。

40

トナー粒子が当該範囲の軟化点(1/2法)を満足することで、低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させることがより容易になる。

また、トナー粒子の軟化点(1/2法)がワックスの融点より40以上高い場合、熱風を用いたトナー粒子の表面処理時に、トナー粒子が球形化されるより先に、ワックスによりシリカ粒子Aが過度に埋没し、その結果、耐久性が低下する場合がある。すなわち、トナー粒子の軟化点(1/2法)からワックスの融点を差し引いた値は40未満であることが好ましい。

【0019】

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、特に限定されず、公知の着色剤を使用す

50

ることができる。具体的には以下のものが挙げられる。なお、着色剤は、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

黒色着色剤としては、カーボンブラック；磁性体；イエロー着色剤とマゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48；1、48；2、48；3、48；4、48；5、49、50、51、52、53、54、55、57；1、58、60、63、64、68、81；1、81；2、81；3、81；4、81；5、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、185、202、206、207、209、238、269、282；C．I．ピグメントバイオレット19；C．I．バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

10

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C．I．ディスパースレッド9；C．I．ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C．I．ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C．I．ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C．I．ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料。

20

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントブルー2、3、15；3、15；4、16、17；C．I．バットブルー6；C．I．アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。シアン用着色染料としては、C．I．ソルベントブルー70がある。

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C．I．ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C．I．バットイエロー1、3、20。イエロー用着色染料としては、C．I．ソルベントイエロー162がある。

30

着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上20質量部以下である。

【0020】

本発明のトナーにおいて、荷電制御剤を添加して使用することも可能である。負帯電用の荷電制御剤としては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボン酸または芳香族ダイカルボン酸の金属錯体及びその金属塩、無水物、エステル類やビスフェノールの如きフェノール誘導体類が挙げられる。

40

一方、正帯電用の荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩、及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブテン酸、リタングステンモリブテン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレーートの如きオルガノスズボレートが挙げられる。

50

これらの荷電制御剤は、単独でも或いは二種以上組み合わせて用いることが可能である。これらの荷電制御剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部あたり 0.1 乃至 5.0 質量部が好ましい。

【0021】

上記トナー粒子及びトナーの製造方法については、熱風を用いた処理によりシリカ粒子 A をトナー粒子の表面に固着させる工程を有する以外は、特に限定されず、従来公知の製造方法を用いることができる。

ここでは、粉碎法を用いたトナーの製造手順について説明する。

原料混合工程では、トナー粒子を構成する材料として、結着樹脂、着色剤、及びワックス、並びに必要に応じて、荷電制御剤等の他の成分を所定量秤量して配合し、混合する。混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V 型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、メカノハイブリッド（日本コークス工業社製）が挙げられる。

10

次に、混合した材料を熔融混練して、結着樹脂中にワックス等を分散させる。その熔融混練工程では、加圧ニーダー、パンバリミキサーの如きバッチ式練り機や、連続式の練り機を用いることができる。連続生産できる優位性から、1 軸又は 2 軸押出機が主流となっている。例えば、KTK 型 2 軸押出機（神戸製鋼所社製）、TEM 型 2 軸押出機（東芝機械社製）、PCM 混練機（池貝鉄工製）、2 軸押出機（ケイ・シー・ケイ社製）、コニーダー（ブス社製）、ニーデックス（日本コークス工業社製）が挙げられる。

更に、熔融混練することによって得られる樹脂組成物は、2 本ロール等で圧延され、冷却工程で水などによって冷却してもよい。

20

ついで、樹脂組成物の冷却物は、粉碎工程で所望の粒径にまで粉碎される。粉碎工程では、クラッシャー、ハンマーミル、フェザーミルの如き粉碎機で粗粉碎した後、更に、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）、ターボ・ミル（ターボ工業製）やエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎する。

その後、必要に応じて慣性分級方式のエルボジェット（日鉄鉱業社製）、遠心力分級方式のターボブレックス（ホソカワミクロン社製）、TSP セパレータ（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）の如き分級機や篩分機を用いて分級し、母体粒子を得る。

このようにして得られた、母体粒子の表面にシリカ粒子 A を付着させる付着工程を経た後、熱風による表面処理を施し、必要に応じて分級機や篩分機を用いて分級し、表面にシリカ粒子 A が固着されたトナー粒子を得ることができる。

30

付着工程において母体粒子の表面にシリカ粒子 A を付着させる方法は特に制限されるものではなく、母体粒子とシリカ粒子 A とを所定量秤量して配合して混合する。

また本発明の効果を損なわない範囲で、他の無機微粒子や荷電制御剤、流動性付与剤などを同時に配合することもできる。

混合装置の一例としては、ダブルコン・ミキサー、V 型ミキサー、ドラム型ミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサーがあり、それぞれ好ましく用いられる。

母体粒子の表面にシリカ粒子 A をより均一に付着させることができる点で、混合装置としてヘンシェルミキサーを用いることがより好ましい。

40

混合条件としては、混合羽根の回転速度が高いほど、混合時間が長いほど、母体粒子の表面に均一にシリカ粒子 A を付着させ易くなるため好ましい。

ただし、混合羽根の回転数が高すぎたり、混合時間が長すぎたりすると、トナーと混合羽根との摩擦熱が高くなり、トナーが昇温して融着してしまうことがある。

よって、混合羽根や、混合機に水冷ジャケットを設けるなどして、混合機を積極的に冷却することが好ましい。

そして、混合羽根の回転数や、混合時間は、混合機内の温度が 45 以下となる範囲に調整することが好ましく、具体的には、混合羽根の最大周速は 10.0 m/sec 以上、150.0 m/sec 以下であることが好ましく、混合時間は 0.5 分～60 分の範囲で

50

調整することが好ましい。

また、付着工程は、１段階で行っても、２段階以上の多段階で行ってもよく、それぞれの段階で用いる混合装置、混合条件及び母体粒子の配合等は、同一であっても異なっても良い。

本発明において、熱風を用いた処理に使用される装置としては、熱風を用いて処理前のトナー粒子の表面を熔融状態にする手段を有し、かつ、熱風を用いて処理されたトナー粒子を冷風で冷却できる手段を有したものであれば、どのようなものでもかまわない。

そのような装置としては、例えば、メテオレインボー M R T y p e (日本ニューマチック社製)などが例示できる。

【 0 0 2 2 】

次に、熱風を用いた表面処理の方法の一態様を、図 2 を用いて説明するがこれに限定されない。

本発明では、表面にシリカ粒子 A を付着させた母体粒子に、熱風を用いた表面処理が施され、表面にシリカ粒子 A が固着された粒子をトナー粒子と呼ぶが、本明細書の説明においては、便宜上、表面にシリカ粒子 A が固着される前の粒子もトナー粒子と表現することがある。

図 2 は、本発明で用いた表面処理装置の断面図の一例である。表面処理の方法としては、具体的には、予め母体粒子の表面にシリカ粒子 A を付着させたものを原料とし、該原料を当該表面処理装置に供給する。

そして、トナー粒子供給口 (1 0 0) から供給されたトナー粒子 (1 1 4) は、高圧エア供給ノズル (1 1 5) から噴射されるインジェクションエアにより加速され、その下方にある気流噴射部材 (1 0 2) へ向かう。

気流噴射部材 (1 0 2) からは拡散エアが噴射され、この拡散エアによりトナー粒子が外側方向へ拡散する。この時、インジェクションエアの流量と拡散エアの流量とを調節することにより、トナー粒子の拡散状態をコントロールすることができる。

また、トナー粒子の融着防止を目的として、トナー粒子供給口 (1 0 0) の外周、表面処理装置外周及び移送配管 (1 1 6) の外周には冷却ジャケット (1 0 6) が設けられている。

尚、該冷却ジャケットには冷却水 (好ましくはエチレングリコール等の不凍液) を通水することが好ましい。

一方、拡散エアにより拡散したトナー粒子は、熱風供給口 (1 0 1) から供給された熱風により、トナー粒子の表面が処理される。

この時、熱風の吐出温度は 1 0 0 以上、3 0 0 以下であることが好ましく、1 5 0 以上、2 5 0 以下であることがより好ましい。

熱風の温度が 1 0 0 未満の場合には、トナー粒子の熔融状態が不十分となり、トナー粒子の表面へのシリカ粒子 A の埋没が不十分となって、シリカ粒子 A を固着できない場合がある。

熱風の温度が 3 0 0 を超える場合にはトナー粒子の熔融状態が進みすぎてしまい、トナー粒子表面におけるシリカ粒子 A の埋没度合いが不均一となったり、トナー粒子の内部にシリカ粒子 A が完全に埋没したりしてしまい、得られるトナーの流動性や帯電性が悪化する場合がある。また、製造工程においてトナー粒子同士の合一が起こりやすくなり、トナー粒子が粗大化したり、装置内壁面へのトナー粒子の融着が酷くなったりする場合がある。

さらに、上記の温度範囲において熱風の吐出温度を調整することで、得られるトナーの平均円形度を 0 . 9 5 5 以上 0 . 9 8 0 以下に制御することができる。

高温で処理するほど、得られるトナーの平均円形度は高くなり、低温で処理するほど、得られるトナーの平均円形度は低くなることから、トナー粒子に加えられた熱量が多いほど、トナーの平均円形度は高くなる傾向にある。

そのためトナーの平均円形度によって、トナー粒子の表面におけるシリカ粒子 A の埋没する度合いが異なることが考えられる。しかし、本発明に用いられるシリカ粒子 A は、一

10

20

30

40

50

次粒子の個数平均粒径 (D_A) が特定の範囲にあるため、トナーの平均円形度が上記の範囲において、トナー粒子の表面に適度に埋め込まれており、固着強度も高いため好ましい。

熱風により表面が処理されたトナー粒子は、装置上部外周に設けた冷風供給口 (103) から供給される冷風により冷却される。この時、装置内の温度分布の制御、トナー粒子の表面状態をコントロールする目的で、装置の本体側面に設けた第二の冷風供給口 (104) から冷風を導入することが好ましい。第二の冷風供給口 (104) の出口はスリット形状、ルーバー形状、多孔板形状、メッシュ形状等を用いる事ができ、導入方向は中心方向へ水平、装置壁面に沿う方向が、目的に応じて選択可能である。

この時、上記冷風温度は - 50 以上、10 以下であることが好ましく、 - 40 以上、8 以下であることがより好ましい。また、上記冷風は除湿空気であることが好ましい。具体的には、冷風中の絶対水分量が 5 g/m^3 以下であることが好ましい。更に好ましくは、 3 g/m^3 以下である。

これらの冷風温度が - 50 未満の場合には装置内の温度が下がりすぎてしまい、本来の目的である熱による処理が十分に為されず、トナー粒子の表面を熔融状態にすることができない場合がある。

また、10 を超える場合には、熱風による表面処理が施されたトナー粒子を十分に冷却できず、トナー粒子同士の合一に起因するトナー粒子の粗大化や、融着が生じる場合がある。

その後、冷却されたトナー粒子は、ブローで吸引され、移送配管 (116) を通じて、サイクロン等で回収される。

このようにして熱風による表面処理を施した後、必要に応じて分級機や篩分機を用いて分級し、表面にシリカ粒子 A が固着されたトナー粒子を得ることができる。

本発明のトナーは、熱風による表面処理を施した後のいずれかの段階で、さらに、一次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上、 50 nm 以下の、シリカ粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも一方の粒子が外添されてなることがトナーの流動性をさらに改善する観点より好ましい。

【0023】

以下、本発明におけるトナー等の各種物性の測定法について説明する。

< 固着されていない無機微粒子の分離方法 >

本発明では、固着されている無機微粒子の測定を行う。

このため、以下の手法で固着されていない無機微粒子を取り除くことが必要である。

50 ml 容量のバイアルに「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 pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 2 質量% 水溶液 20 g を秤量し、トナー 1 g と混合する。いわき産業社製「KM Shaker」(model: V.SX) にセットし、speed を 50 に設定して 30 秒間振とうする。その後、遠心分離機 (1000 rpm にて 5 分間) にて、トナーと水溶液を分離する。上澄み液を分離し、沈殿しているトナーを真空乾燥し、固着されていない無機微粒子を分離したトナー粒子を得た。

< トナー粒子表面に固着されているシリカ粒子 A の量 >

本発明のトナー粒子 100 質量部に対するシリカ粒子 A の添加量 [質量部] は、蛍光 X 線分析装置で求めることができる。以下本発明における測定方法を説明する。

波長分散型蛍光 X 線分析装置 Axios advanced (PANalytical 社製) を用いて He 雰囲気下、FP 法にてトナー粒子中の Si 元素を直接測定する。

本発明では、実施例中に示したトナー粒子 1 の製造例のうち、シリカ粒子 A - 1 の添加量を 1.0 質量部、2.0 質量部、5.0 質量部、10.0 質量部と変えて、標品を作成した。それぞれの Si 元素量を測定し、シリカに対する検量線を作成する。

その後、固着されていない無機微粒子を分離したトナー粒子を該波長分散型蛍光 X 線分析装置で測定し、得られた蛍光 X 線強度を、検量線と比較し、シリカ粒子 A の添加量 [質量部] (上述の [C]) を算出した。

< X線光電子分光分析 (E S C A) による表面組成分析 >

本発明において、トナー粒子表面のシリカ粒子Aによる被覆率（すなわち、[B]）は、X線光電子分光分析 (E S C A) による表面組成分析を行い算出される。E S C A の装置及び測定条件は、下記の通りである。

使用装置：P H I 社 (P h y s i c a l E l e c t r o n i c s I n d u s t r i e s , I N C .) 製、Q u a n t u m 2 0 0 0 S c a n n i n g E S C A M i c r o p r o b e

測定条件：

X線源 ; A l K (1 0 0 μ 2 5 W 1 5 K V)

A n g l e ; 4 5 °

P a s s E n e r g y ; 5 8 . 7 0 e V

測定試料としては、固着されていない無機微粒子を分離したトナー粒子を用いる。

以上の条件により測定された各元素のピーク強度から、P H I 社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度（原子%）を算出する。

測定元素としては、C、O、S i、T i、A l、C a、S r の7種類を測定し、これら7種類の元素中のS iの割合を算出する。各々の原子に関して、C：1 s、O：1 s、S i：2 p、T i：2 p軌道、A l：2 p軌道、C a：2 p軌道、S r：3 d軌道に基づくピーク強度を参照する。

シリカ (S i O ₂) におけるS iの元素濃度は33%であるため、上記で得られたS i濃度（原子%）の3倍をシリカ粒子の濃度と考え、この値をもって被覆率[B]とした。尚、上記の7種類の元素は、トナー粒子表面に存在する元素、或いは、外添剤を構成する代表的な元素である。

【 0 0 2 4 】

< シリカ粒子A及びその他の無機微粒子の一次粒子の個数平均粒径の測定方法 >

シリカ粒子A等の一次粒子の個数平均粒径の測定は、電界放射型走査電子顕微鏡 (F E - S E M) S - 4 7 0 0 (日立製作所製) を用いて行う。

撮影倍率は5万倍とし、撮影された写真をさらに2倍に引き伸ばした後、得られたF E - S E M写真像から、トナー粒子表面の固着されたシリカ粒子A等（一次粒子）露出している面の最大径（長軸径）L aを測定する。同時に露出面の高さL bを算出する。

L aとL bから、シリカ粒子の最大径は $(L a^2 / 4 + L b^2) / L b$ と算出される。ランダムに選択した100個のシリカ粒子A等（一次粒子）について同様の計算を行い、シリカ粒子A等（一次粒子）の個数平均粒径とする。

【 0 0 2 5 】

< シリカ粒子AのB E T比表面積 (B E T _A) の測定方法 >

シリカ粒子AのB E T比表面積 (B E T _A) の測定は、J I S Z 8 8 3 0 (2 0 0 1 年) に準じて行った。

具体的な測定方法は、以下の通りである。

測定装置としては、定容法によるガス吸着法を測定方式として採用している「自動比表面積・細孔分布測定装置 T r i S t a r 3 0 0 0 (島津製作所社製)」を用いた。

測定条件の設定および測定データの解析は、本装置に付属の専用ソフト「T r i S t a r 3 0 0 0 V e r s i o n 4 . 0 0」を用いて行い、また装置には真空ポンプ、窒素ガス配管、ヘリウムガス配管を接続した。窒素ガスを吸着ガスとして用い、B E T多点法により算出した値を本発明におけるB E T比表面積とした。

B E T比表面積は、具体的には以下のようにして算出する。

まず、シリカ粒子Aに窒素ガスを吸着させ、その時の試料セル内の平衡圧力P (P a) とシリカ粒子Aの窒素吸着量V a (モル・g⁻¹) を測定する。そして、試料セル内の平衡圧力P (P a) を窒素の飽和蒸気圧P o (P a) で除した値である相対圧P rを横軸とし、窒素吸着量V a (モル・g⁻¹) を縦軸とした吸着等温線を得る。次いで、シリカ粒子Aの表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量である単分子層吸着量V m (モル・g⁻¹) を、下記のB E T式を適用して求める。

$$P_r / V_a (1 - P_r) = 1 / (V_m \times C) + (C - 1) \times P_r / (V_m \times C)$$

 (ここで、CはBETパラメーターであり、測定サンプル種、吸着ガス種、吸着温度により変動する変数である。)

BET式は、X軸を P_r 、Y軸を $P_r / V_a (1 - P_r)$ とすると、傾きが $(C - 1) / (V_m \times C)$ 、切片が $1 / (V_m \times C)$ の直線と解釈できる(この直線をBETプロットという)。

直線の傾き = $(C - 1) / (V_m \times C)$

直線の切片 = $1 / (V_m \times C)$

P_r の実測値と $P_r / V_a (1 - P_r)$ の実測値をグラフ上にプロットして最小二乗法により直線を引くと、その直線の傾きと切片の値が算出できる。これらの値を用いて上記の傾きと切片の連立方程式を解くと、 V_m とCが算出できる。

さらに、上記で算出した V_m と窒素分子の分子占有断面積(0.162 nm^2)から、下記の式に基づいて、シリカ粒子AのBET比表面積 $S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ を算出する。

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

(ここで、Nはアボガドロ数(mol^{-1})である。)

本装置を用いた測定は、装置に付属の「TriStar 3000 取扱説明書V4.0」に従うが、具体的には、以下の手順で測定する。

十分に洗浄、乾燥した専用のガラス製試料セル(ステム直径3/8インチ、容積約5ml)の風袋を精秤する。そして、ロートを使ってこの試料セルの中に0.3gのシリカ粒子Aを入れる。

シリカ粒子Aを入れた前記試料セルを真空ポンプと窒素ガス配管を接続した「前処理装置 バキュープレップ061(島津製作所社製)」にセットし、23にて真空脱気を約10時間継続して行なう。尚、真空脱気の際には、シリカ粒子Aが真空ポンプに吸引されないよう、バルブを調整しながら徐々に脱気する。セル内の圧力は脱気とともに徐々に下がり、最終的には約0.4Pa(約3ミリトル)となる。真空脱気終了後、窒素ガスを徐々に注入して試料セル内を大気圧に戻し、試料セルを前処理装置から取り外す。そして、この試料セルの質量を精秤し、風袋との差からシリカ粒子Aの正確な質量を算出する。尚、この際に、試料セル内のシリカ粒子Aが大気中の水分等で汚染されないように、秤量中はゴム栓で試料セルに蓋をしておく。

次に、シリカ粒子Aが入った前記試料セルのステム部に専用の「等温ジャケット」を取り付ける。そして、この試料セル内に専用のフィラーロッドを挿入し、前記装置の分析ポートに試料セルをセットする。尚、等温ジャケットとは、毛細管現象により液体窒素を一定レベルまで吸い上げることが可能な、内面が多孔性材料、外面が不浸透性材料で構成された筒状の部材である。

続いて、接続器具を含む試料セルのフリースペースの測定を行なう。フリースペースは、23においてヘリウムガスを用いて試料セルの容積を測定し、続いて液体窒素で試料セルを冷却した後の試料セルの容積を、同様にヘリウムガスを用いて測定して、これらの容積の差から換算して算出する。また、窒素の飽和蒸気圧 $P_o (\text{Pa})$ は、装置に内蔵された P_o チューブを使用して、別途に自動で測定される。

次に、試料セル内の真空脱気を行った後、真空脱気を継続して行ないながら試料セルを液体窒素で冷却する。その後、窒素ガスを試料セル内に段階的に導入してシリカ粒子Aに窒素分子を吸着させる。この際、平衡圧力 $P (\text{Pa})$ を随時計測することにより前記した吸着等温線が得られるので、この吸着等温線をBETプロットに変換する。尚、データを収集する相対圧 P_r のポイントは、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30の合計6ポイントに設定する。得られた測定データに対して最小二乗法により直線を引き、その直線の傾きと切片から V_m を算出する。さらに、この V_m の値を用いて、前記したようにシリカ粒子AのBET比表面積を算出する。

【0026】

<シリカ粒子A及びトナーの真密度の測定方法>

乾式自動密度計アキュピック1330(島津製作所社製)を用いて測定した。

まず、温度 23 湿度 50 % R H の環境に 24 時間放置したサンプル試料を 5 g 秤量し、測定用セル (10 c m ³) に入れ、本体試料室に挿入する。測定は、測定試料サンプル質量を本体に入力し、測定をスタートさせることにより自動測定できる。

自動測定の測定条件は、2 . 392 × 10 ² k P a で調整されたヘリウムガスを用い、試料室内にパージした後、試料室内の圧力変化が 3 . 447 × 10 ⁻² k P a / 分になる状態を平衡状態とし、平衡状態になるまで繰り返しヘリウムガスをパージする。

平衡状態時の本体試料室の圧力を測定し、その状態に達したときの圧力変化により試料サンプル体積が算出できる (ボイルの法則) 。

試料サンプルの体積が算出し、以下の式で試料サンプルの真密度を計算した。

真密度 (g / c m ³) = 試料サンプル質量 (g) / 試料サンプル体積 (c m ³)

この自動測定により 5 回繰り返した測定値の平均値をサンプル試料の真密度 (g / c m ³) とした。

【 0 0 2 7 】

< トナーの平均円形度の算出方法 >

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「 F P I A - 3000 」 (シスメックス社製) によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定する。

フロー式粒子像分析装置「 F P I A - 3000 」 (シスメックス社製) の測定原理は、流れている粒子を静止画像として撮像し、画像解析を行うというものである。試料チャンバーへ加えられた試料は、試料吸引シリンジによって、フラットシースフローセルに送り込まれる。フラットシースフローに送り込まれた試料は、シース液に挟まれて扁平な流れを形成する。フラットシースフローセル内を通過する試料に対しては、1 / 60 秒間隔でストロボ光が照射されており、流れている粒子を静止画像として撮影することが可能である。また、扁平な流れであるため、焦点の合った状態で撮像される。粒子像は C C D カメラで撮像され、撮像された画像は 512 × 512 画素の画像処理像度 (一画素あたり 0 . 37 × 0 . 37 μ m) で画像処理され、各粒子像の輪郭抽出を行い、粒子像の投影面積 S や周囲長 L 等が計測される。

次に、上記面積 S と周囲長 L を用いて円相当径と円形度を求める。円相当径とは、粒子像の投影面積と同じ面積を持つ円の直径のことであり、円形度 C は、円相当径から求めた円の周囲長を粒子投影像の周囲長で割った値として定義され、次式で算出される。

円形度 C = 2 × (π × S) ^{1 / 2} / L

粒子像が円形の時に円形度は 1 . 000 になり、粒子像外周の凹凸の程度が大きくなればなるほど円形度は小さい値になる。各粒子の円形度を算出後、円形度 0 . 200 乃至 1 . 000 の範囲を 800 分割し、得られた円形度の相加平均値を算出し、その値を平均円形度とする。

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 20 m l 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 p H 7 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 3 質量倍に希釈した希釈液を 0 . 2 m l 加える。更に測定試料を 0 . 02 g 加え、超音波分散器を用いて 2 分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が 10 以上 40 以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数 50 k H z 、電気的出力 150 W の卓上型の超音波洗浄器分散器 (例えば「 V S - 150 」 (ヴェルヴォクリーア社製)) を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に該コンタミノン N を 2 m l 添加する。

測定には、標準対物レンズ (10 倍) を搭載した該フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「 P S E - 900 A 」 (シスメックス社製) を使用する。該手順に従い調製した分散液を該フロー式粒子像分析装置に導入し、H P F 測定モードで、トータルカウントモードにて 3000 個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の 2 値化閾値を 85 % とし、解析粒子径を円相当径 1 . 985 μ m 以上、39 . 69 μ m 未満に限定し、トナー粒子の平均円形度を求める。

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用する。解析粒子径を円相当径1.985 μm 以上、39.69 μm 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行う。

【0028】

<トナーの重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm 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10.0 μm 」（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1600 μA 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、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm から60 μm 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丸底ビーカーに該電解水溶液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平底ビーカーに該電解水溶液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3質量倍に希釈した希釈液を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 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2ml添加する。

(4) 該(2)のビーカーを該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) 該(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10mgを少量ずつ該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。

10

20

30

40

50

(6) サンプルスタンド内に設置した該(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該(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が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該専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)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)である。

【0029】

<樹脂のピーク分子量(Mp)、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)の測定方法>

樹脂のピーク分子量(Mp)、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、以下のようにして測定する。

まず、室温で24時間かけて、試料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0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(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 : 1.0ml/min
 オープン温度 : 40.0
 試料注入量 : 0.10ml

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(例えば、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-社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0030】

<ワックスの融点、樹脂のガラス転移温度(Tg)の測定方法>

ワックスの融点は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、ワックスを10mg精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲30以上200以下の間で、昇温速度10/minで測定を行う。尚、測定においては、一度200まで昇温させ、続いて30まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度30以上200以下の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークを、ワックスの最大吸熱ピークとし、該最大吸熱ピークのピーク温度をワックスの融点とする。

また、樹脂のガラス転移温度(Tg)は、ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度測定と同様に、樹脂を10mg精秤し測定する。温度40以上100以下の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化前と比熱変化後のベースラインの中間点の線とDSC曲線との交点を、樹脂のガラス転移温度(Tg)とする。

【0031】

<軟化点(1/2法)の測定方法>

サンプルの軟化点(1/2法)の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」(島津製作所社製)を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイカ

ら熔融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスター C F T - 5 0 0 D」に付属のマニュアルに記載の「1 / 2 法における熔融温度」を軟化点 (1 / 2 法) とする。尚、1 / 2 法における熔融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量 S_{max} と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量 S_{min} との差の 1 / 2 を求め、算出値を X とする ($X = (S_{max} - S_{min}) / 2$)。そして、流動曲線においてピストンの降下量が X となるときの流動曲線の温度が、1 / 2 法における熔融温度である。

測定試料は、約 1 . 0 g の試料を、2 5 の環境下で、錠剤成型圧縮機 (例えば、「N T - 1 0 0 H」、エヌピーエーシステム社製) を用いて約 1 0 . 0 M P a で、約 6 0 秒間圧縮成型し、直径約 8 mm の円柱状としたものを用いる。

C F T - 5 0 0 D の測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

開始温度：5 0

到達温度：2 0 0

測定間隔：1 . 0

昇温速度：4 . 0 / m i n

ピストン断面積：1 . 0 0 0 c m ²

試験荷重 (ピストン荷重)：1 0 . 0 k g f (0 . 9 8 0 7 M P a)

予熱時間：3 0 0 秒

ダイの穴の直径：1 . 0 m m

ダイの長さ：1 . 0 m m

【実施例】

【0 0 3 2】

以下、本発明を製造例、実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、製造例、実施例及び比較例の部数及び% は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

< 結着樹脂の製造例 >

〔結着樹脂 1〕

冷却管、攪拌機、及び、窒素導入管のついた反応槽中に、以下の材料を秤量した。

テレフタル酸 2 2 . 6 質量部

無水トリメリット酸 1 . 8 質量部

ポリオキシプロピレン (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 7 5 . 6 質量部

チタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミネート) 0 . 2 質量部

その後、2 0 0 に加熱し、窒素を導入しつつ生成する水を除去しながら 8 時間反応させ、その後、1 0 . 0 m m H g に減圧し 1 時間反応させ、樹脂 1 を合成した。

G P C で求めた樹脂 1 の分子量は、重量平均分子量 (M_w) 5 5 0 0、数平均分子量 (M_n) 2 5 0 0 であり、ピーク分子量 (M_p) 3 0 0 0、ガラス転移温度 (T_g) は 5 3、軟化点 (1 / 2 法) は 8 8 であった。

【0 0 3 3】

〔結着樹脂 2〕

冷却管、攪拌機、及び、窒素導入管のついた反応槽中に、以下の材料を秤量した。

テレフタル酸 1 7 . 2 質量部

ポリオキシエチレン (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 7 6 . 6 質量部

チタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミネート) 0 . 2 質量部

その後、2 2 0 に加熱し、窒素を導入しつつ生成する水を除去しながら 1 0 時間反応させた。その後、無水トリメリット酸 2 . 0 質量部を加え、1 8 0 に加熱し、4 時間反

10

20

30

40

50

応させ樹脂 2 を合成した。

GPC で求めた樹脂 2 の分子量は、重量平均分子量 (Mw) 85000、数平均分子量 (Mn) 6000、ピーク分子量 (Mp) 18000、ガラス転移温度 (Tg) は 65、軟化点 (1/2 法) は 140 であった。

【0034】

〔シリカ粒子 A - 1〕

四塩化珪素、酸素、水素の混合気体をバーナーに導き、バーナー温度 1100 で焼成した後冷却し、バクフィルターで捕集した。

得られたヒュームドシリカ微粒子を気相中で分散し、ヒュームドシリカ微粒子 100 質量部に対して、表面処理剤としてヘキサメチルジシラザン 10 質量部を噴霧し、粒子の合

10

一が起こらないように十分に攪拌しながら反応させた。

次いで 25 における粘度が $70 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるジメチルシリコンオイルを 10 質量% 添加し、粒子の合一が生じないように十分に攪拌しながら反応させた。

【0035】

〔シリカ粒子 A - 3 ~ 10〕

表 1 に示すように、平均ガス供給速度、水素の供給量、酸素比率、ヘキサメチルジシラザンによる表面処理量を変更した以外は、シリカ粒子 A - 1 と同様にして、シリカ粒子 A - 3 ~ 10 を得た。

20

【0036】

【表 1】

	平均ガス 供給速度 (Nm/秒)	四塩化珪素 (モル)	水素 (モル)	酸素比率 (モル)	処理量 (質量%)	D _A (nm)	BET _A (m ² /g)	BET 比	真密度 (g/cm ³)
シリカ粒子 A-1	1.1	1	15	1.5	10	150	16	0.88	2.20
シリカ粒子 A-3	1.6	1	15	1.5	6	70	45	1.16	2.20
シリカ粒子 A-4	1.4	1	15	1.5	6	100	26	0.95	2.20
シリカ粒子 A-5	0.9	1	15	1.5	6	200	12	0.88	2.20
シリカ粒子 A-6	0.7	1	15	1.5	6	280	9	0.92	2.20
シリカ粒子 A-7	1.1	1	10	10	6	150	15	0.83	2.20
シリカ粒子 A-8	1.8	1	60	1.5	3	150	30	1.65	2.20
シリカ粒子 A-9	2.4	1	15	15	6	40	60	0.88	2.20
シリカ粒子 A-10	0.5	1	15	15	6	400	6	0.88	2.20

30

【0037】

〔シリカ粒子 A - 2〕

攪拌機と、滴下ロートと、温度計を有する、ガラス製反応器に、アルコール溶媒としてメタノールを 693.0 g と、水 46.0 g と、28 質量% アンモニア水 55.3 g とを添加して、メタノール、水、アンモニアの混合溶液を作成した。

得られた混合溶液を 35 (反応温度) に調整し、攪拌しながら反応温度を保ち、テトラメトキシシラン 1293.0 g (8.5 モル) および、5.4 質量% のアンモニア水 464.5 g を同時に滴下開始した。

このときテトラメトキシシランを 8 時間かけて滴下した (滴下時間)。なおアンモニア水はテトラメトキシシランよりも 1 時間早く滴下が終了するように滴下速度を調整した。

40

テトラメトキシシランの滴下が終了後、1 時間攪拌を続けて加水分解を行い、ゾルゲルシリカ微粒子のメタノール - 水分散液を得た。

次いで、該分散液を 75 に加熱してメタノールを、1320 g 留去し、その後、1320 g の水を加えた。そして 90 に加熱してメタノール 532.4 g を留去することにより、ゾルゲルシリカ微粒子の水性分散液を得た。

該水性分散液にメチルイソブチルケトン 1584 g を添加した後、90 ~ 110 に加熱し、15 時間かけてメタノールと水の混合物 1474 g を留去した。

得られたゾルゲルシリカ微粒子のメチルイソブチルケトン分散液を 25 まで冷却した後、表面処理剤としてヘキサメチルジシラザン 322 g (2.0 モル、SiO₂ 単位 1 モ

50

ルに対して 0.24 モル) を添加し、120 に加熱して、5 時間反応させることにより、ゾルゲルシリカ微粒子に表面処理を施した。

この分散液から溶媒を 80 で減圧留去することにより、シリカ粒子 A-2 を得た。得られたシリカ粒子 A-2 の物性を表 2 に示す。

【0038】

【表 2】

	D _A (nm)	BET _A (m ² /g)	BET比	真密度 (g/cm ³)
シリカ粒子A-2	140	17	0.87	2.20

10

【0039】

〔トナー母粒子の製造例 1〕

樹脂 1 60.0 質量部
樹脂 2 40.0 質量部
パラフィンワックス (融点 76) 6.0 質量部
C.I. プグメントブルー 15 : 3 4.5 質量部

上記材料をヘンシェルミキサー (「FM-75 型」、三井三池化工機 (株) 製) でよく混合した後、温度 130 に設定した二軸混練機 (「PCM-30 型」、池貝鉄工 (株) 製) にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、高圧気体を用いた衝突式気流粉碎機を用いて微粉碎した。次に、コアンダ効果を利用した風力分級機 (「エルボージェットラボ EJ-L3」、日鉄鉱業社製) で分級して微粉及び粗粉を同時に分級除去し、母体粒子 1 を得た。

20

トナー母粒子 1 の軟化点 (1/2 法) は 105 であった。

【0040】

〔トナー母粒子の製造例 2〕

樹脂 1 80.0 質量部
樹脂 2 20.0 質量部
パラフィンワックス (融点 62) 8.0 質量部
C.I. プグメントブルー 15 : 3 4.5 質量部

30

上記材料をトナー母粒子 1 と同様にして、トナー母粒子 2 を得た。

トナー母粒子 2 の軟化点 (1/2 法) は 93 であった。

【0041】

〔トナー母粒子の製造例 3〕

樹脂 1 50.0 質量部
樹脂 2 50.0 質量部
フィッシュートロプシュワックス (融点 105) 4.0 質量部
C.I. プグメントブルー 15 : 3 4.5 質量部

上記材料をトナー母粒子 1 と同様にして、トナー母粒子 3 を得た。

トナー母粒子 3 の軟化点 (1/2 法) は 108 であった。

40

【0042】

〔トナー母粒子の製造例 4〕

樹脂 1 60.0 質量部
樹脂 2 40.0 質量部
パラフィンワックス (融点 58) 5.0 質量部
C.I. プグメントブルー 15 : 3 4.5 質量部

上記材料をトナー母粒子 1 と同様にして、トナー母粒子 4 を得た。

トナー母粒子 4 の軟化点 (1/2 法) は 105 であった。

【0043】

〔トナー母粒子の製造例 5〕

50

樹脂 1	60.0 質量部
樹脂 2	40.0 質量部
ポリプロピレンワックス (融点 140)	6.0 質量部
C.I. プグメントブルー 15 : 3	4.5 質量部

上記材料をトナー母粒子 1 と同様にして、トナー母粒子 5 を得た。

トナー母粒子 5 の軟化点 (1 / 2 法) は 105 であった。

【 0044 】

〔トナー母粒子の製造例 6〕

樹脂 2	100.0 質量部
ライスワックス (融点 79)	3.0 質量部
カーボンブラック	5.0 質量部
帯電制御剤 (E - 304、オリエント化学工業 (株))	1.0 質量部

上記材料をトナー母粒子 1 と同様にして、トナー母粒子 6 を得た。

トナー母粒子 6 の軟化点 (1 / 2 法) は 140 であった。

【 0045 】

〔トナーの製造例 1〕

トナー母粒子 1	100.0 質量部
シリカ粒子 A - 1	4.0 質量部

上記材料をヘンシェルミキサー (「FM - 75 型」、三井三池化工機 (株) 製) に投入し、回転羽根の周速を 50.0 m / sec とし、混合時間 5 分で混合することにより、トナー母粒子 1 の表面に、シリカ粒子 A - 1 を付着させたトナー母粒子 A - 1 を得た。

このようにして得られたトナー母粒子 A - 1 を、図 2 に示す熱風を用いた表面処理装置により処理を行った。

表面改質時の条件として、原料供給速度が 3.0 kg / hr、熱風流量が 4.8 m³ / min、熱風の吐出温度が 220 、冷風温度が 3 、冷風流量が 3.5 m³ / min、絶対水分量が 3 g / m³ で表面処理を行った。

次に、コアンダ効果を利用した風力分級機 (「エルボージェットラボ E J - L3」、日鉄鉱業社製) で分級して微粉及び粗粉を同時に分級除去、トナー粒子 1 を得た。

得られたトナー粒子 1 100.0 質量部に、さらに、一次粒子の個数平均粒径が 20 nm であり、ヘキサメチルジシラザン (10 質量%) で処理されたヒュームド法シリカ粒子 0.5 質量部を外添混合し、トナー 1 を得た。

【 0046 】

〔トナーの製造例 2〕

得られたトナー粒子 1 100.0 質量部に、さらに、一次粒子の個数平均粒径が 40 nm であり、i - プチルトリメトキシシラン (10 質量%) で処理された酸化チタン粒子 1.0 質量部を外添混合した以外は、トナーの製造例 1 と同様にしてトナー 2 を得た。

【 0047 】

〔トナーの製造例 3 ~ 19〕

用いたトナー母粒子、シリカ粒子 A、トナー母粒子へのシリカ粒子 A の付着条件 (添加量、ヘンシェルミキサーにおける回転羽根の周速)、表面改質条件 (熱風の吐出温度) を表 3 のように変えた以外は、トナーの製造例 1 と同様にして、トナー 3 ~ 19 を得た。

それぞれの条件を表 3、物性を表 4 に示す。

【 0048 】

【表 3】

	トナー母粒子	シリカ粒子A	シリカ粒子A 添加量 [質量部]	回転羽根 の周速 [m/sec]	熱風の 吐出温度 [°C]
トナー1	トナー母粒子1	シリカ粒子A-1	4	50	220
トナー2	トナー母粒子1	シリカ粒子A-2	4	50	220
トナー3	トナー母粒子2	シリカ粒子A-1	2	50	180
トナー4	トナー母粒子3	シリカ粒子A-1	8	50	240
トナー5	トナー母粒子1	シリカ粒子A-3	3	30	200
トナー6	トナー母粒子1	シリカ粒子A-3	1.5	30	200
トナー7	トナー母粒子1	シリカ粒子A-4	4	50	200
トナー8	トナー母粒子1	シリカ粒子A-5	4	50	220
トナー9	トナー母粒子1	シリカ粒子A-6	4	100	220
トナー10	トナー母粒子1	シリカ粒子A-6	4	50	240
トナー11	トナー母粒子1	シリカ粒子A-6	15	50	200
トナー12	トナー母粒子1	シリカ粒子A-7	4	50	220
トナー13	トナー母粒子1	シリカ粒子A-8	4	50	220
トナー14	トナー母粒子4	シリカ粒子A-1	4	50	220
トナー15	トナー母粒子5	シリカ粒子A-1	4	50	220
トナー16	トナー母粒子1	シリカ粒子A-9	4	50	180
トナー17	トナー母粒子1	シリカ粒子A-10	4	50	220
トナー18	トナー母粒子6	シリカ粒子A-1	4	50	300
トナー19	トナー母粒子1	シリカ粒子A-1	4	50	表面処理なし

【 0 0 4 9 】

【表 4】

	重量平均 粒径 (D4)	平均円形度	シリカ粒子A による 被覆率[B] [%]	シリカ粒子A による 理論被覆率[A] [%]	[B]/[A]	$D_A/2 - D_A/2(1-B/A)^{1/2}$
トナー1	6.2	0.970	14	15	0.92	54
トナー2	6.2	0.970	14	15	0.92	54
トナー3	5.8	0.968	6	7	0.88	49
トナー4	5.9	0.974	27	29	0.91	53
トナー5	6.2	0.962	31	31	1.00	35
トナー6	6.2	0.963	15	15	1.00	35
トナー7	6.2	0.962	23	24	0.94	38
トナー8	6.2	0.972	8	11	0.74	49
トナー9	6.2	0.972	3	8	0.42	33
トナー10	6.2	0.978	5	8	0.67	60
トナー11	6.2	0.964	29	29	0.98	120
トナー12	6.2	0.967	10	14	0.73	36
トナー13	6.2	0.968	21	27	0.76	38
トナー14	6.8	0.967	10	15	0.68	33
トナー15	6.9	0.963	14	15	0.92	54
トナー16	6.1	0.962	48	49	0.98	17
トナー17	6.2	0.968	4	6	0.76	102
トナー18	8.0	0.960	8	15	0.54	24
トナー19	6.2	0.942	14	15	0.97	62

【 0 0 5 0 】

< 磁性キャリアの製造例 >

体積基準の50%粒径(D50)が33μmのMn-Mg-フェライト粒子100質量部に、シリコン樹脂(信越化学社製:KR271)1質量部、アミノプロピルトリエトキシシラン0.5質量部、及びトルエン98.5質量部の混合液を、添加し、さらに溶液減圧ニーダーで攪拌混合しながら70℃、5時間減圧乾燥を行い、溶剤を除去した。その後、140℃で2時間焼き付け処理して、篩振とう機(300MM-2型、筒井理化学機械:75μm開口)で篩い、D50が38μmの磁性キャリアを得た。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

< 実施例 1 >

次に、トナー 1 と上記の如く作製された磁性キャリアを用いて二成分系現像剤を作製した。二成分系現像剤は、磁性キャリア 100 質量部に対して、トナー 9 質量部の配合割合とし、V 型混合機で 5 分間混合した。得られた二成分系現像剤について、後述する各評価を実施した。評価結果を表 5 及び表 6 に示す。

【 0 0 5 2 】

< 実施例 2 乃至 15、比較例 1 乃至 4 >

トナー 1 を、トナー 2 乃至 19 に変更した以外は実施例 1 と同様に二成分系現像剤を作製し、得られた二成分系現像剤について、後述する各評価を実施した。評価結果を表 5 及び表 6 に示す。

【 0 0 5 3 】

< 二成分系現像剤の評価 >

上記二成分系現像剤について、下記の評価項目で評価を行った。

得られた二成分系現像剤の低温定着性、耐ホットオフセット性、画像濃度、画像濃度変動、及び転写性の各種評価を、温度 23 / 湿度 50 % RH (以下「N / N」) と、温度 30 / 湿度 80 % RH (以下「H / H」) の 2 つの環境で実施した。詳細な評価方法及び評価基準は後述する。上記各種評価用の画像形成装置としては、キヤノン製カラー複写機 *i m a g e R U N N E R i R C 3 5 8 0* 改造機を用いた。改造箇所は、現像ドラムに対する現像剤担持体周速を 400 mm / s e c とし、感光ドラム周速を 245 mm / s e c となるようにしたことである。なお、上記二成分系現像剤は、画像形成装置のシアン用現像器に入れて評価を行った。

【 0 0 5 4 】

< 低温定着性 >

紙は、カラー複写機・プリンタ用普通紙 *C S - 8 1 4 (A 4、8 1 . 4 g / m²)* (キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。

FFH 画像 (以下、ベタ部) のトナーの紙上への載り量が 0 . 5 m g / c m² となるように直流電圧 V_{DC} を調整し、未定着の FFH 画像を得た。

その後、キヤノン製プロダクション向け複写機 *i m a g e P R E S S C 1 +* の外部定着器 (ベルト & ローラ定着器) をプロセススピードが 300 mm / s e c となるように改造したものを定着性評価に用いた。

上記外部定着器における定着温度を 100 ~ 200 の範囲で 10 おきに調整し、各温度で上記未定着の FFH 画像を定着し定着画像を得た。得られた定着画像を 4 . 9 k P a の荷重をかけたレンズクリーニングワイパー (ダスパー 小津産業株式会社製) で 5 往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が 10 % 以下になる点を定着温度とし、下記の評価基準に従って評価した。

A : 定着温度 120 以下 (非常に良好)

B : 定着温度 130 (良好)

C : 定着温度 140 (本発明において許容レベル)

D : 定着温度 150 以上 (本発明において許容できないレベル)

【 0 0 5 5 】

< 耐ホットオフセット性 >

紙は、カラー複写機・プリンタ用普通紙 *C S - 8 1 4 (A 4、8 1 . 4 g / m²)* (キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。

FFH 画像 (以下、ベタ部) のトナーの紙上への載り量が 0 . 2 m g / c m² となるように直流電圧 V_{DC} を調整し、未定着の FFH 画像を得た。

その後、キヤノン製プロダクション向け複写機 *i m a g e P R E S S C 1 +* の外部定着器 (ベルト & ローラ定着器) をプロセススピードが 300 mm / s e c となるように改造したものを耐ホットオフセット性評価に用いた。

画出し前の評価紙について反射率をリフレクトメータ (「*R E F L E C T O M E T E R M O D E L T C - 6 D S*」、東京電色株式会社製) によって測定し、5 箇所測定した

10

20

30

40

50

平均値を D_A (%) とした。上記外部定着器における定着温度を $100 \sim 200$ の範囲で 10 おきに調整し、各定着温度における定着画像の白地部についてリフレクトメータで反射率を測定し、最大値を D_B (%) とした。

そして、 D_A (%) と D_B (%) の差が 2% を超えない、最も高い定着温度を定着上限温度とし、下記の基準にて耐ホットオフセット性を評価した。

A : 定着上限温度が 190 以上 (非常に良好)

B : 定着上限温度が 180 (良好)

C : 定着上限温度が 170 (本発明において許容レベル)

D : 定着上限温度が 160 以下 (本発明において許容できないレベル)

【0056】

< 画像濃度の評価 (耐久性の評価) >

紙は、カラー複写機・プリンタ用普通紙 CS - 814 (A4、 81.4 g/m^2) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。

直流電圧 V_{DC} はベタ部のトナーの紙上への載り量が 0.5 mg/cm^2 となるように調整した。FFH 画像を印刷し、画像濃度 (反射濃度) を求めた (初期)。その後、画像比率 1% で 50000 枚印刷し、 50000 枚印刷後に、再び FFH 画像を印刷し、画像濃度 (反射濃度) を測定した ($1\% \text{ Duty}$ 50000 枚後)。紙は、CS - 814 (A4、 81.4 g/m^2) (キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いた。画像濃度 (反射濃度) は、分光濃度計 500 シリーズ (X-Rite 社製) を用いて測定し、以下の基準で判断した。

また、画像比率 30% で 50000 枚印刷した後 ($30\% \text{ Duty}$ 50000 枚後) でも同様の評価を行った。

A : 1.50 以上

B : 1.40 以上 1.50 未満 (良い)

C : 1.30 以上 1.40 未満 (本発明において許容レベル)

D : 1.30 未満 (本発明において許容できないレベル)

【0057】

< 転写性 >

評価紙は、「GF - R070 (A4、坪量 66.0 g/m^2)」(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売) を用いて評価を行った。

ベタ部における紙面上のトナーの載量を 0.5 mg/cm^2 とし、紙上の全面がベタ部である画像を 100 枚出力した時点で、再度、トナーの載量を 0.5 mg/cm^2 とし、紙上の全面がベタ部である画像を 1 枚出力し、ドラム上のトナー量と転写紙上のトナー量を測定し、その重量変化から、転写効率を求めた (ドラム上トナー量が全量紙上に転写された場合を転写効率 100% とする)。

A : 転写効率が 95% 以上 (非常に良好)

B : 転写効率が 90% 以上、 95% 未満 (良好)

C : 転写効率が 80% 以上 90% 未満 (本発明における許容レベル)

D : 転写効率が 80% 未満 (本発明において許容できない)

【0058】

10

20

30

40

【表 5】

N/Nの評価結果	実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	比較例 1	2	3	比較例 4
トナー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
低温定着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	D	A
耐ホットオフセット性	120	120	110	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	140	120	150	120
	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	C	A	A	A
	190	190	190	180	190	190	190	190	190	190	180	190	190	200	180	170	190	190	190
画像濃度(初期)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像濃度	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.50	1.51	1.51	1.51	1.51	1.52	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
1%Duty 50000枚後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	C	A
画像濃度	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.46	1.51	1.48	1.51	1.51	1.51	1.32	1.50
30%Duty 50000枚後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	D	A	A
	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50	1.51	1.50	1.50	1.46	1.35	1.51	1.50	1.51	1.50	1.51	1.26	1.51	1.51
転写性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D
	98	98	97	99	96	96	96	98	98	99	97	97	97	97	96	97	98	95	78

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 6】

H/Hの評価結果	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
トナー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
低温定着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	C	A
耐ホットオフセット性	120	120	110	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	130	120	140	120
	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C	D	A	B	A
	190	190	190	170	190	190	190	190	190	190	180	190	190	200	170	160	190	180	190
画像濃度(初期)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	1.51	1.51	1.51	1.50	1.51	1.50	1.51	1.51	1.51	1.50	1.51	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50	1.51	1.51
画像濃度 1% Duty 50000枚後	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	A	B	D	A
	1.51	1.51	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.46	1.50	1.50	1.50	1.50	1.32	1.50	1.50	1.48	1.24	1.50
画像濃度 30% Duty 50000枚後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	C	A	A
	1.51	1.51	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.47	1.50	1.43	1.50	1.50	1.50	1.33	1.50	1.50
転写性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D
	98	97	97	98	95	95	96	98	98	98	96	97	97	97	95	97	98	95	76

【符号の説明】

10

20

30

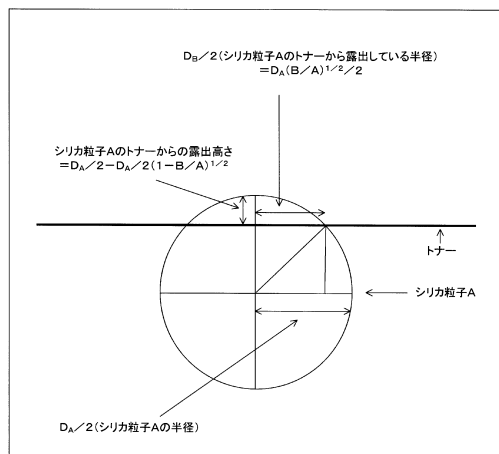
40

50

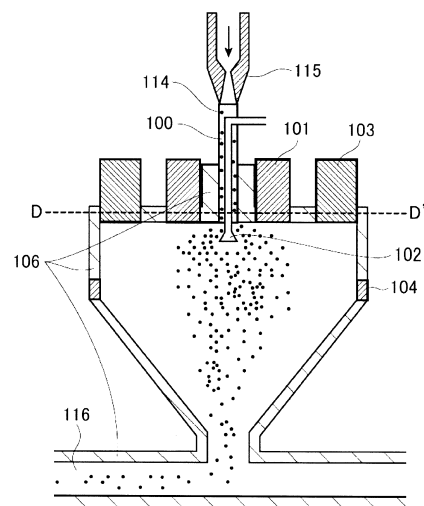
【 0 0 6 0 】

1 0 0 : トナー粒子供給口、1 0 1 : 熱風供給口、1 0 2 : 気流噴射部材、1 0 3 : 冷風供給口、1 0 4 : 第二の冷風供給口、1 0 6 : 冷却ジャケット、1 1 4 : トナー粒子、1 1 5 : 高圧エア供給ノズル、1 1 6 : 移送配管

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 中村 邦彦
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 福留 航助
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 有井 良太
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 金子 秀樹
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 塩足 吉彬
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 藤川 博之
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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2009-036980(JP, A)
特開2007-279239(JP, A)
特開2007-279607(JP, A)
特開2002-318467(JP, A)
国際公開第2007/142047(WO, A1)
特開2010-002873(JP, A)
特開2001-083735(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/113