

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6184198号  
(P6184198)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 7 5

請求項の数 5 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2013-134128 (P2013-134128)  
 (22) 出願日 平成25年6月26日(2013.6.26)  
 (65) 公開番号 特開2015-11070 (P2015-11070A)  
 (43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)  
 審査請求日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(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】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに、該トナー粒子表面に存在する小粒径無機微粒子と大粒径無機微粒子とを有するトナーであって、

該小粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)が5nm以上、20nm以下の小粒径シリカ微粒子であり、該大粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)が25nm以上、100nm以下の大粒径シリカ微粒子であり、

該小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をM質量部、

該大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をN質量部としたとき、

M及びNが下記式1及び式2を満たし、

(式1)  $0.6 \leq M + N \leq 1.5$

(式2)  $0.2 \leq N / M \leq 1.3$

X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該トナー表面の該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総被覆率X<sub>1</sub>が40.0面積%以上、75.0面積%以下であり、該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総理論被覆率をX<sub>2</sub>としたとき、下記式3で示される拡散指数が下記式4を満足することを特徴とするトナー。

(式3) 拡散指数 =  $X_1 / X_2$

(式4) 拡散指数  $- 0.0042 \times X_1 + 0.62$

【請求項 2】

該小粒径無機微粒子が、一次粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)が5nm以上、15nm以下

の小粒径シリカ微粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

該大粒径無機微粒子が、一次粒子の個数平均粒径 ( $D_1$ ) が 25 nm 以上、80 nm 以下の大粒径シリカ微粒子である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】

該トナー粒子の平均円形度が 0.960 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

該小粒径シリカ微粒子の疎水率が 70 % 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

複写機やプリンタにおいては、装置の小型化とともに長寿命化が進められている。これらの点で有利な一成分現像方式が好ましく用いられる。

装置の小型化の観点では、トナー担持体（以下、現像スリーブ）や帯電ローラーといった各部材を小型化することが重要である。一成分現像方式では、現像スリーブを用いてトナーを現像領域に搬送し、現像する。また、トナーへの電荷付与は主としてトナー規制部材（以下、現像ブレード）によってトナーが規制された領域において、トナーと現像スリーブ等の摩擦帯電付与部材との摺擦による摩擦帯電によって行なわれる。また、一成分現像方式において帯電ローラーは静電潜像担持体と接触することで電荷付与を行っている。

装置の長寿命化の観点では、トナーの充填量を増やすこと及び、印字一枚当たりのトナーの消費量を低減させることが重要であるが、耐久使用後期におけるトナーの劣化を抑制する技術、及び劣化したトナーでも十分な画質を得られる技術が求められている。

この装置の長寿命化と各部材の小型化を組み合わせると、様々な技術的な課題が生じることが分かっている。

【0003】

長寿命化した装置と従来よりも小径の現像スリーブを組み合わせた場合、高温多湿環境において耐久使用試験を行い、耐久使用試験後半にベタ白画像を連続で出力した後に、ベタ黒画像を出力すると、ベタ黒画像が白く抜けてしまう問題が発生する（以下、白抜け）。

この白抜けは、トナーが劣化した際に、現像スリーブ上のトナー全体の摩擦帯電が適正に行われず、帯電量が過剰（以下、チャージアップ）になることが原因となっている。具体的にはトナー全体が適正に摩擦帯電されるには、ブレードニップ内において現像スリーブまたは現像ブレードに接しているトナーが、接していないトナーと入れ替わるという、ブレードニップ内におけるトナーの循環性が必要となる。しかし、劣化したトナーは循環性が悪く、トナー全体が適正に摩擦帯電されにくい傾向にあり、一部のトナーがチャージアップして、現像スリーブに貼りついてしまい、現像されないことで白抜けが発生してしまう。特に、現像スリーブを小径化した際には、現像スリーブと現像ブレードの摺擦が行われる領域（以下、ブレードニップと呼ぶ）が狭くなるため、トナーの循環性が悪く、トナー全体が十分な摺擦を得られない。このため、トナーがチャージアップしやすく、白抜けが発生しやすくなる。

一般的に電子写真などに用いるトナーにおいては、トナーの帯電性、流動性を調節して良好な現像性、クリーニング性、転写性を得る目的で、無機微粒子などを外添する。その中でも良好な流動性、帯電性を得る為に無機微粒子として小粒径無機微粒子を用いることが多い。

このような小粒径無機微粒子を外添したトナーでは、現像ブレード、現像スリーブ、現

10

20

30

40

50

像器内壁、トナー攪拌部材、トナー同士の衝突からストレスを受ける。このときにトナー粒子表面に小粒径無機微粒子が埋め込まれてしまい、トナーの十分な流動性を確保できなくなる。従って、耐久使用後半になるとトナーは小粒径無機微粒子の埋め込みによって流動性が悪化し、現像スリーブ上のトナーがチャージアップし、白抜けが発生しやすくなる。

#### 【0004】

従来、この小粒径無機微粒子の埋め込みを抑制するために、特許文献1乃至3に開示されているように、大粒径無機微粒子を併用する方法が有効と考えられている。

大粒径無機微粒子はスパーサーとしての効果を持つ為、小粒径無機微粒子が付着したトナー表面が現像ブレード、現像スリーブ、現像器内壁、トナー攪拌部材及び、他のトナー等と直接接するのを防ぎ、ストレスを低減する。これにより、小粒径無機微粒子がトナー粒子の表面に埋没されることを抑え、トナーの長寿命化が達成される。

特許文献1では疎水化处理した大粒径無機微粒子及び小粒径無機微粒子を用いて画像濃度低下の抑制を達成している。

特許文献2では50nm以上300nm以下の球形粒子を添加し、この球形粒子の遊離率を制御することで、画像欠陥を減少させている。

#### 【0005】

一方、部材の小型化という観点では、従来よりも小径の帯電ローラーを用いることが有効である。ところが小径の帯電ローラー及び長寿命化した装置を組み合わせた構成においては帯電ローラー汚染が顕著になる。何故ならば、長寿命化により外添剤の蓄積が増え、また帯電ローラーの小径化により帯電ローラーの表面積が減少して帯電ローラーの単位面積あたりの外添剤の蓄積量が多くなるためである。

このように、装置の小型化及び長寿命化が進むにつれて、さらに白抜けと帯電ローラー汚染の両立が厳しくなり、重要な問題となっている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開平11-143118号公報

【特許文献2】特開2009-186812号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明の課題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。具体的には使用環境によらず、安定した画像が得られ、画像形成装置を小型化及び長寿命化した条件においても白抜け発生を抑制し、無機微粒子の添加量を抑えることで帯電ローラー汚染を抑制できるトナーを提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者は、無機微粒子のトナーへの外添状態を規定し、大粒径無機微粒子、小粒径無機微粒子の量、割合を規定することによって、上記課題を解決しうることを見出し、本発明の完成に至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに、該トナー粒子表面に存在する小粒径無機微粒子と大粒径無機微粒子とを有するトナーであって、

該小粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)が5nm以上、20nm以下の小粒径シリカ微粒子であり、

該大粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D<sub>1</sub>)が25nm以上、100nm以下の大粒径シリカ微粒子であり、

該小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をM質量部、

該大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をN質量部としたとき、

M及びNが下記式1及び式2を満たし、

10

20

30

40

50

(式1)  $0.6 \leq M + N \leq 1.5$

(式2)  $0.2 \leq N / M \leq 1.3$

X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該トナー表面の該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総被覆率X1が40.0面積%以上、75.0面積%以下であり、該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総理論被覆率をX2としたとき、下記式3で示される拡散指数が下記式4を満足することを特徴とするトナー。

(式3) 拡散指数 =  $X1 / X2$

(式4) 拡散指数  $- 0.0042 \times X1 + 0.62$

【発明の効果】

10

【0009】

本発明によれば、使用環境によらず、安定した画像が得られ、また画像形成装置の小型化及び長寿命化といったトナー劣化に対して厳しい構成においても白抜け発生を抑制し、帯電ローラー汚染を抑制することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 拡散指数の境界線を示す図

【図2】 無機微粒子の外添混合に用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図

【図3】 混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図

【図4】 画像形成装置の一例を示す図

20

【図5】 実施例及び比較例に用いたトナーの総被覆率X1と拡散指数をプロットした図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、以下の通りである。

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに、該トナー粒子表面に存在する小粒径無機微粒子と大粒径無機微粒子とを有するトナーであって、

該小粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D1)が5nm以上、20nm以下の小粒径シリカ微粒子であり、

該大粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径(D1)が25nm以上、100nm以下の大粒径シリカ微粒子であり、

30

該小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をM質量部、

該大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をN質量部としたとき、

M及びNが下記式1及び式2を満たし、

(式1)  $0.6 \leq M + N \leq 1.5$

(式2)  $0.2 \leq N / M \leq 1.3$

X線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該トナー表面の該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総被覆率X1が40.0面積%以上、75.0面積%以下であり、該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総理論被覆率をX2としたとき、下記式3で示される拡散指数が下記式4を満足することを特徴とするトナー。

(式3) 拡散指数 =  $X1 / X2$

40

(式4) 拡散指数  $- 0.0042 \times X1 + 0.62$

【0012】

本発明者らの検討によれば、上記のようなトナーを用いることにより、使用環境によらず、安定した画像濃度が得られ、高温多湿環境においても白抜けの発生を抑制し、同時に帯電ローラー汚染を抑制することが可能になる。

ここで、高温多湿環境での画像の白抜けは、以下の原因により発生すると考えられる。

高温多湿環境において耐久使用試験を進めるにつれ、トナーはブレードニップにおける摺擦や他の部材によってストレスを受ける。そして、小粒径無機微粒子がトナー粒子表面に埋め込まれてトナーが劣化し、十分な流動性を確保できなくなる。そのため、ブレードニップ内において現像スリーブまたは現像ブレードに接しているトナーが、接していない

50

トナーと入れ替わるという、ブレードニップ内におけるトナーの循環性が悪化する。トナーの循環性が悪化することで、ブレードニップで何度も摺擦を受けるトナーが増えて、チャージアップを引き起こし、トナーが現像スリーブに貼りついて現像されないことで白抜けが発生する。

特に装置の長寿命化を図る場合、トナーが長時間ストレスにさらされるため、小粒径シリカ微粒子が埋め込まれやすくなり、白抜けが起こりやすい。

一方、小型化のために現像スリーブを小径化した場合、ブレードニップが狭くなるため、トナーの循環性が悪くなり、トナー全体が適正に帯電されず、トナーがチャージアップしやすくなってしまふ。ここでトナーが劣化している際には、トナーが十分な流動性を有していないと適正な帯電性が得られないことになってしまう。

10

#### 【0013】

このように、現像スリーブの小径化と装置の長寿命化の構成においては、トナーへの小粒径シリカ微粒子の埋め込み（トナーの劣化）がさらに厳しくなるとともに、トナーの循環性が悪くなり、トナーがチャージアップしてしまうために白抜けが発生してしまう。

一般的に大粒径無機微粒子を添加することで、スペーサー効果により、小粒径無機微粒子の埋め込みはある程度抑制されるが、上述のように厳しい評価条件においては、白抜け問題の発生を抑制するにはその効果は不十分である。

これに対し、本発明者らは、以下の項目を全て満たすことで、さらなる装置の小型化、長寿命化といった構成においても、高温多湿環境での白抜け及び帯電ローラー汚染を抑制できることを見出した。

20

#### 【0014】

以下に、本発明の形態の詳細について説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、該トナー粒子表面に小粒径無機微粒子と大粒径無機微粒子を含有する。該小粒径無機微粒子は小粒径シリカ微粒子であり、一次粒子の個数平均粒径（ $D1$ ）が5 nm以上、20 nm以下である。該大粒径無機微粒子は、一次粒子の個数平均粒径（ $D1$ ）が25 nm以上、100 nm以下の大粒径シリカ微粒子である。

本発明では小粒径無機微粒子として小粒径シリカ微粒子を、大粒径無機微粒子として大粒径シリカ微粒子を用いている。これは、帯電性付与及び流動性付与の点で、シリカ微粒子が最もバランスが優れているからである。

30

小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の粒径を上述範囲に制御することで、トナーの流動性を適正な状態に制御するとともに、トナーの劣化を防止し、耐久使用を通じて優れた画像を提供する。さらには適正な流動性を比較的少ないシリカの添加量で実現できるため、帯電ローラー汚染を抑制しやすい。

該小粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径（ $D1$ ）は5 nm以上、20 nm以下であり、好ましくは5 nm以上、15 nm以下である。該小粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径が5 nm未満の場合、トナー粒子への小粒径シリカ微粒子の埋め込みが顕著になってしまい、耐久使用を通して帯電性、流動性の調整が十分に行えず、好ましくない。また、該小粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径が20 nmより大きくなると、十分な流動性や帯電性を得にくくなるため、好ましくない。

40

該大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径（ $D1$ ）は25 nm以上、100 nm以下であり、好ましくは25 nm以上、80 nm以下である。該大粒径シリカ微粒子が25 nmより小さい場合は、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果が発現しづらく、好ましくない。該大粒径シリカ微粒子が100 nmより大きい場合は、トナー粒子からの遊離が多くなってしまい、帯電ローラー汚染が悪化する。

#### 【0015】

本発明のトナーは、該小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をM質量部、該大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量をN質量部としたとき、M及びNが下記式1及び式2を満たすトナーである。

（式1） $0.6 \leq M + N \leq 1.5$

50

(式2)  $0.2 \leq N/M \leq 1.3$

シリカ微粒子の含有量を上述範囲に制御することで、トナーの流動性を適正な状態に保たれ、大粒径シリカ微粒子によるスペーサーとしての効果が最も発揮しやすい。M + Nは、好ましくは  $0.7 \leq M + N \leq 1.2$  である。また、N / Mは、好ましくは  $0.4 \leq N/M \leq 1.3$  である。

M + Nが0.6より少ない時は、トナーに十分な流動性、帯電性を付与できないため好ましくない。M + Nが1.5より多い時は、遊離するシリカ微粒子が増えてしまい、帯電ローラー汚染が悪化する。

N / Mが0.2より小さい時は大粒径シリカ微粒子が少ないため、スペーサー効果が見られず、好ましくない。また、N / Mが1.3より大きい時は、大粒径シリカ微粒子の遊離量が多くなるため帯電ローラー汚染が発生しやすくなり、好ましくない。

10

上記、M + NおよびN / Mは、小粒径シリカ微粒子および大粒径シリカ微粒子の外添量を増減することで、制御することが可能である。

小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量および大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部当りの含有量は、それぞれ小粒径シリカ微粒子および大粒径シリカ微粒子の外添量を採用することができる。

【0016】

次に、本発明のトナーは「シリカ微粒子の外添状態」を以下のように規定する。

本発明のトナーはX線光電子分光装置(ESCA)により求めた、該トナー表面の該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総被覆率X1が40.0面積%以上、75.0面積%以下であり、該小粒径シリカ微粒子及び該大粒径シリカ微粒子による総理論被覆率をX2としたとき、下記式3で示される拡散指数が下記式4を満足することを特徴とするトナーである。

20

(式3) 拡散指数 =  $X1 / X2$

(式4) 拡散指数  $\geq 0.0042 \times X1 + 0.62$

上記総被覆率X1は、シリカ微粒子の単体をESCAで測定した時のSi元素の検出強度に対して、トナーを測定した時のSi元素の検出強度の比から算出することができる。この総被覆率X1はトナー粒子表面のうち、シリカ微粒子が実際に被覆している面積の割合を示す。

30

総被覆率X1が40.0面積%以上、75.0面積%以下の場合、トナーの流動性及び帯電性を良好な状態に制御できる。総被覆率X1が40.0面積%未満の場合、トナーがほぐれにくく十分な流動性を得ることができない。総被覆率X1が75.0面積%以上の場合、遊離するシリカ微粒子が増えてしまい、帯電ローラー汚染が発生しやすくなる。

【0017】

一方、シリカ微粒子による総理論被覆率X2は、トナー粒子100質量部あたりの小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の質量部数、粒径等を用い、下記式5より算出される。これはトナー粒子表面を理論的に被覆できる面積の割合を示す。

(式5) 総理論被覆率X2 (面積%)

40

$= \{ 3^{1/2} / (2) \times (d_t / d_a) \times (t / a) \times M \times 100 \} + \{ 3^{1/2} / (2) \times (d_t / d_b) \times (t / b) \times N \times 100 \}$

d<sub>a</sub> : 小粒径シリカ微粒子の個数平均粒径 (D<sub>1</sub>)

d<sub>b</sub> : 大粒径シリカ微粒子の個数平均粒径 (D<sub>1</sub>)

d<sub>t</sub> : トナーの重量平均粒径 (D<sub>4</sub>)

a : 小粒径シリカ微粒子の真比重

b : 大粒径シリカ微粒子の真比重

t : トナーの真比重

M : 小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部あたりの質量部数

50

N：大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部あたりの質量部数

【0018】

上記式3で示される拡散指数の物理的な意味合いを以下に示す。拡散指数は、実測の総被覆率 $\times 1$ と理論的な総被覆率 $\times 2$ の乖離を示す。この乖離の程度は、トナー粒子表面から垂直方向に二層、三層と積層したシリカ微粒子の多さを示すと考えている。理想的には拡散指数は1になるが、これは総被覆率 $\times 1$ が総理論被覆率 $\times 2$ と一致した場合であり、二層以上積層したシリカ微粒子が全く存在しない状態である。一方、シリカ微粒子が、凝集した二次粒子としてトナー表面に存在すると、実際の被覆率と理論的な被覆率の乖離が生じ、拡散指数が低くなる。つまり、拡散指数は、二次粒子として存在するシリカ微粒子の量を示すと言い換えることもできる。

10

本発明において、拡散指数は、上記式4で示される範囲であることが重要であり、この範囲は従来の技術で製造されるトナーよりも大きいと考えている。拡散指数が大きいということは、トナー粒子表面のシリカ微粒子のうち二次粒子として存在している量が少なく、一次粒子として存在する量が多いことを示す。なお、上述した通り、拡散指数の上限は1である。

総被覆率 $\times 1$ 、及び、拡散指数が式4で示される範囲を同時に満たした場合、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子が、より拡散してトナー粒子を均一被覆した状態になり、トナーがほぐれやすくなる。これと同時に大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果がより良く得られ、トナー劣化抑制に効果があることを本発明者らは見出した。このトナーのほぐれやすさを得てトナーの流動性を向上させ、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果をより強く得る為には、拡散指数の制御（シリカ微粒子の拡散）が重要である。

20

【0019】

これまで、トナーのほぐれ易さは、数nm程度の小粒径無機微粒子を多量に外添して総被覆率 $\times 1$ を上げることで、向上すると考えられてきた。一方、本発明者らの検討によると、総被覆率 $\times 1$ を同じにして、拡散指数の異なるトナーのほぐれ易さを測定した場合、トナーのほぐれ易さに差が生じることが明らかとなった。さらに、加圧しながらほぐれ易さを測定した場合、さらに顕著な差が見られることも明らかとなった。特に、ブレードニップにおけるトナーの挙動をより反映するのは、加圧時のトナーのほぐれ易さであると本発明者らは考えている。

30

このため、加圧時のトナーのほぐれ易さをより緻密に制御するために、総被覆率 $\times 1$ に加えて拡散指数も非常に重要であると本発明者らは考えている。

次に総被覆率 $\times 1$ 、及び、拡散指数が式4で示される範囲を同時に満たした場合、トナーがほぐれやすくなり、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果がより強く発揮される理由について、詳細は分かっていないが、本発明者らは次のように推測している。

【0020】

外添剤の被覆状態によっては、小粒径シリカ微粒子や大粒径シリカ微粒子のような外添剤同士が互いに凝集しあってしまい、トナー上の凝集した外添剤が噛み合ってしまうことがあると考えられる（これを「噛み合わせ」と定義する）。トナーがブレードニップのような狭く圧の高い場所に存在するとき、トナー同士は表面に存在する外添剤同士が衝突しないように「噛み合わせ」の状態になりやすいと考えている。このとき、二次粒子として存在しているシリカ微粒子が多いと、噛み合わせの影響が大きくなりすぎてしまい、迅速にトナー同士のほぐすのが困難になってしまう。特にトナーが劣化した際には、一次粒子として存在している小粒径シリカ微粒子がトナー粒子に埋め込まれてしまい、トナーの流動性が低下する。その時に、二次粒子として存在する小粒径シリカ微粒子の影響が大きくなり、トナーのほぐれやすさを阻害すると考えられる。さらに、大粒径シリカ微粒子は小粒径シリカ微粒子といった他の外添剤と凝集してしまうことで、「噛み合わせ」の影響が大きくなって、スペーサー粒子としての働きが弱まり、劣化防止効果が不十分と推測している。

40

そこで、本発明のトナーは、多くのシリカ微粒子が一次粒子として存在するため、トナ

50

ーが劣化した際にも、トナー同士の噛み込みが発生しづらく、ブレードニップで摺擦を受けた際に、一粒一粒非常にほぐれやすく、高い流動性を付与する。また、シリカ微粒子が一次粒子として多く存在することで、大粒径シリカ微粒子が小粒径シリカ微粒子などの他の外添剤との凝集体を形成しにくくなり、「噛み合わせ」の影響を低減できる。その結果、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果をより強く得られ、劣化抑制効果をより強く発揮させることができる。さらには、上記の小粒径シリカ微粒子と大粒径シリカ微粒子の総量（式1）と比率（式2）を満たすことで、少ないシリカ部数でトナー劣化抑制が達成できるので、遊離したシリカによる帯電ローラー汚染抑制に効果がある。

#### 【0021】

本発明における拡散指数の境界線は、総被覆率 $\times 1$ が40.0面積%、以上75.0面積%以下の範囲において、総被覆率 $\times 1$ を変数とした関数である。この関数の算出は次のように求めた。まず、大粒径シリカ微粒子及び小粒径シリカ微粒子の粒径や量、外添条件等を変化させて、総被覆率 $\times 1$ と拡散指数の関係を導く。その総被覆率 $\times 1$ と拡散指数のプロットをみたときに、トナーが加圧時に十分にほぐれ易くなり、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果が強く働いて白抜けが改善する現象から、経験的に得たものである。

図1は、3種の外添混合条件を用いて、添加するシリカ微粒子の量を変えて総被覆率 $\times 1$ を任意に変化させたトナーを製造し、総被覆率 $\times 1$ と拡散指数の関係をプロットしたグラフである。このグラフにプロットしたトナーのうち、式4を満足する領域にプロットされるトナーは、加圧時のほぐれ易さが十分に向上し、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果がより発揮されることが分かった。

ここで、拡散指数が総被覆率 $\times 1$ に依存する理由に関して、詳細は分かっていないが、本発明者らは次のように推測している。加圧時のトナーのほぐれ易さを改善するためには、二次粒子として存在しているシリカ微粒子の量が少ない方が良いが、総被覆率 $\times 1$ の影響も少なからず受ける。総被覆率 $\times 1$ が増加するにつれて、トナーのほぐれ易さが徐々に良好になるため、二次粒子として存在するシリカ微粒子の量の許容量が増えることになる。このように、拡散指数の境界線は、総被覆率 $\times 1$ を変数とした関数になると考えている。すなわち、総被覆率 $\times 1$ と拡散指数の間には相関関係があり、総被覆率 $\times 1$ に応じて拡散指数を制御することが重要であることを、上記の如く実験的に求めた。

拡散指数が下記に示される式5の範囲にある場合、二次粒子として存在するシリカ微粒子の量が多くなり、トナーの劣化を抑制できないため、および、トナーのほぐれやすさが足りなくなる。このため、トナーの流動性が低下し、大粒径シリカ微粒子が小粒径シリカ微粒子と凝集体を形成することで大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果の発揮も不十分になり、白抜け抑制には不十分である。

（式5） $\text{拡散指数} < -0.0042 \times \text{総被覆率} \times 1 + 0.62$

#### 【0022】

本発明のトナーは結着樹脂を含有する。結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。特に限定されずこれら従来公知の樹脂を用いることができる。なかでも帯電性と定着性の両立の観点から、ポリエステル樹脂もしくはビニル系樹脂を含有することが好ましい。

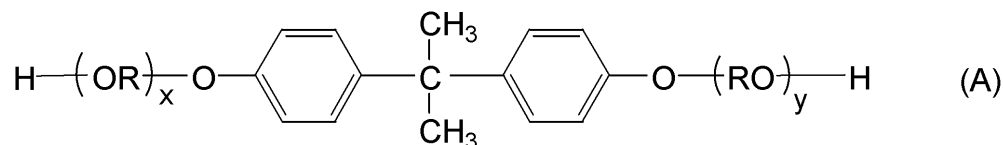
ポリエステル樹脂の重合性単量体の具体例および組成は以下の通りである。

2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また（A）式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

#### 【0023】



## 【化 1】

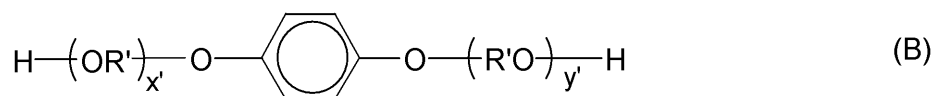


(式中、R はエチレンまたはプロピレン基であり、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ 0 以上の整数であり、かつ、 $x + y$  平均値は 0 ~ 10 である。)

また (B) 式で示されるジオール類；

## 【0024】

## 【化 2】



(式中、R' は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  又は  $-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  又は  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

( $x'$ 、 $y'$  は、0 以上の整数であり、かつ、 $x' + y'$  の平均値は 0 ~ 10 である。) が挙げられる。

## 【0025】

2 価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル； $n$ -ドデセニルコハク酸、 $n$ -ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

また、架橋成分として働く 3 価以上のアルコール成分や 3 価以上の酸成分を単独で使用するか、もしくは併用してもよい。

3 価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルピタン、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-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

また、本発明における三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

## 【0026】

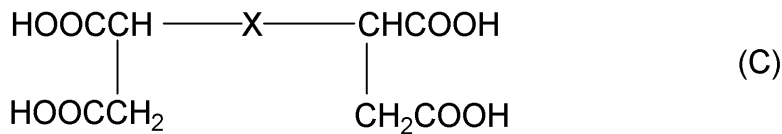
10

20

30

40

## 【化 3】



(式中 X は炭素数 3 以上の側鎖を 1 個以上有する炭素数 5 ~ 30 のアルキレン基又はアルケニレン基)

で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

10

## 【0027】

アルコール成分の含有量は、通常 40 ~ 60 mol %、好ましくは 45 ~ 55 mol % である。また、酸成分の含有量は、通常 60 ~ 40 mol %、好ましくは 55 ~ 45 mol % である。

該ポリエステル樹脂は通常一般に知られている縮重合によって得られる。

## 【0028】

また、結着樹脂にはビニル系樹脂を含有させてもよい。

ビニル系樹脂を生成する為の重合性単量体(ビニル系モノマー)としては、次の様なものが挙げられる。

スチレン; o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - フェニルスチレン、p - クロルスチレン、3, 4 - ジクロルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p - t e r t ブチルスチレン、p - n ヘキシルスチレン、p - n オクチルスチレン、p - n ノニルスチレン、p - n デシルスチレン、p - n ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体; エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類; ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類; メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き - メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸 2 - クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類; ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類; ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類; N - ビニルピロール、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドンの如き N - ビニル化合物; ビニルナフタリン類; アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

20

30

40

## 【0029】

更に、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸; マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物; マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル; ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸

50

エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き， - 不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き， - 不飽和酸無水物、該， - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

更に、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルブチル) スチレン、4 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルヘキシル) スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

#### 【0030】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系樹脂は、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有してもよい。この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2) - 2, 2 - ビス(4ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4) - 2, 2 - ビス(4ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート化合物類として例えば、商品名 MANDA (日本化薬) が掲げられる。

#### 【0031】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリート；が挙げられる。

これらの架橋剤は、架橋剤以外のモノマー成分100質量部に対して、通常、0.01 ~ 10質量部(好ましくは0.03 ~ 5質量部)用いることができる。

これらの架橋性モノマーのうち、結着樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

#### 【0032】

結着樹脂としてビニル系樹脂を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(- 2メチルブチロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサンカルボニトリル)、2 - (カーバモイルアゾ) - イソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2 - フェニルアゾ - 2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル、2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルハイドロパーオキシド、

クメンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

#### 【0033】

本発明に係る結着樹脂は、低温定着性と保存性の両立がしやすいという観点から、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常45以上、70以下、好ましくは50以上、70以下である。

T<sub>g</sub>が45未満の場合には、保存性が悪化しやすい傾向にある。また、T<sub>g</sub>が70より高い場合には、低温定着性が悪化しやすい傾向にある。

#### 【0034】

本発明のトナー粒子は、着色剤を含有する。

本発明に好ましく使用される着色剤として、以下のものが挙げられる。

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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が挙げられる。

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。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。

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、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挙げられる。

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、及びシアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

着色剤を用いる場合、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上、20質量部以下添加して用いられる。

#### 【0035】

本発明のトナー粒子には、磁性体を含有させることも可能である。本発明において、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。

本発明に用いられる磁性体は、四三酸化鉄や $\alpha$ -酸化鉄などを主成分とするものであり、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウムなどの元素を含んでもよい。磁性体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、多面体、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが、画像濃度を高める上で好ましい。本発明における磁性体の含有量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して、50質量部以上、150質量部以下であることが好ましい。

#### 【0036】

本発明のトナー粒子は、ワックスを含有することが好ましい。該ワックスとして、炭化水素系ワックスを含むことが好ましい。その他のワックスとして、以下のものが挙げられ

10

20

30

40

50

る。アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステル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。必要に応じて2種以上のワックスを併用しても良い。その中でも、フィッシャートロプシュ法による炭化水素系ワックスを使用した場合、現像性を長期にわたり良好に維持した上で、耐高温オフセット性を良好に保ち得る。なお、これらの炭化水素系ワックスには、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、4.0質量部以上、30.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは4.0質量部以上、28.0質量部以下である。

#### 【0037】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子に含有させることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化し、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。荷電制御剤としては、S p i l o n B l a c k T R H、T - 77、T - 95（保土谷化学社）、B O N T R O N（登録商標）S - 34、S - 44、S - 54、E - 84、E - 88、E - 89（オリエント化学社）、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、リントングステン酸、リンモリブテン酸、リント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；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；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、T P - 302、T P - 415（保土谷化学社）、B O N T R O N（登録商標）N - 01、N - 04、N - 07、P - 51（オリエント化学社）、コピーブルーPR（クラリアント社）が挙げられる。

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせる含有することができる。

荷電制御剤の配合量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して、0.3質量部以上、10.0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、8.0質量部以下である。

#### 【0038】

本発明のトナーは、トナー粒子と無機微粒子を含有する。本発明において、無機微粒子は小粒径シリカ微粒子および大粒径シリカ微粒子の少なくとも2種であるが、本発明の効果を阻害しない範囲で他の粒子を添加しても良い。

本発明において、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子のシリカ原体は、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、いわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造された、いわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。

本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子は、アルコキシシラン及び/又はシラザン、シリコーンオイルの少なくとも1つによって疎水化処理されていることが好ましい。上記の小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子はアルコキシシラン及び/又はシラザン、シリコーンオイルのいずれか1種類によって疎水化処理されていても、または、両者によって処理されていてもよい。両者によって処理される場合、シリカ原体に対してアルコキシシラン及び/又はシラザン、シリコーンオイルの疎水化処理の反応を施すことができる。順番はいずれが先でも良い。

本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子は、上記処理工程中に、又は、処理工程後に解砕処理を行ってもよい。さらに、２段処理を行う場合、処理の間に解砕処理を行うことも可能である。

本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の疎水化処理の程度は、高温多湿環境における帯電性の低下抑制の観点から、後述する疎水率が７０％以上、１００％以下であることが好ましく、より好ましくは８０％以上、１００％以下である。

また、本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子は、シリカ原体１００質量部に対して５質量部以上、４０．０質量部以下のシリコンオイルによって疎水化処理されることが望ましい。上記シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルスチレン変性シリコンオイル、クロル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。疎水率は上記のシリコンオイル処理量の増減によって調整できる。

#### 【００３９】

本発明において、小粒径シリカ微粒子の処理に用いるシリコンオイルの２５における動粘度は、３０ｃＳｔ以上、５００ｃＳｔ以下であることが好ましい。動粘度が上記範囲の場合、シリカ原体をシリコンオイルで疎水化処理する際に、均一に制御しやすい。さらに、シリコンオイルの動粘度は、シリコンオイルの分子鎖長に密接に関係しており、動粘度が上述の範囲にある場合、小粒径シリカ微粒子の凝集度を好適な範囲に制御しやすいため、好ましい。シリコンオイルの２５における動粘度のより好ましい範囲は、４０ｃＳｔ以上、３００ｃＳｔ以下である。シリコンオイルの動粘度を測定する装置としては、細管式動粘度計（蕪木科学器械工業（株）製）又は全自動微量動粘度計（ビスコテック（株）製）が挙げられる。

#### 【００４０】

本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子は、シリカ原体をシリコンオイルにより処理した後に、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方で処理されたものであることが好ましい。この処理により残存する未処理のシリカ原体表面を疎水化処理することができるため、高疎水率のシリカ微粒子を安定して得ることが可能である。さらに、この順序で処理することでトナーのほぐれ易さを大幅に改善できるため、好ましい。ほぐれ易さを改善できる理由の詳細は明らかになっていないが、本発明者らは以下のように考えている。小粒径シリカ微粒子表面のシリコンオイル分子末端のうち、片末端のみが自由度を有しており、小粒径シリカ微粒子同士の凝集性に影響する。一方、上述のような２段処理を行うことで、小粒径シリカ微粒子の最表面にシリコンオイル分子末端がほとんど存在しなくなるため、小粒径シリカ微粒子の凝集性をより低下させることができる。これにより、外添した際のトナー同士の凝集性を大幅に低下させることができ、トナーのほぐれ易さを向上することが可能である。

#### 【００４１】

上記シリカ原体のシリコンオイルによる表面処理、並びに、アルコキシシラン及びシラザンによる表面処理は乾式処理または湿式処理の何れでも良い。上記シリカ原体のシリコンオイルによる表面処理の具体的な手順は、例えば、シリコンオイルを溶かした溶剤（好ましくは有機酸等でｐＨ４に調整）の中にシリカ微粒子を入れて反応させ、その後、溶剤を除去する。

続いて、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方による表面処理を行う場合の具体的な手順としては、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方を溶かした溶剤の中に、解砕したシリコンオイル処理済シリカ微粒子を入れて反応させ、その後、溶剤を除去し、解砕処理を施す。

また、以下のような方法でも良い。例えば、シリコンオイルによる表面処理では、シリカ微粒子を反応槽に入れる。そして、窒素雰囲気下、攪拌しながらアルコール水を添加し、シリコンオイルを反応槽に導入して表面処理を行い、さらに加熱攪拌して溶剤を除去し、解砕処理を行う。アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方による表面処理では、窒素雰囲気下、攪拌しながら、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方を

導入して表面処理を行い、さらに加熱攪拌して溶剤を除去した後に冷却する。上記アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランが好適に例示できる。一方、シラザンとしては、ヘキサメチルジシラザンが好適に例示できる。これらアルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方による処理量は、シリカ原体 100 質量部に対して、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方の総量として、0.1 質量部以上、20.0 質量部以下である。

#### 【0042】

上記のシリコンオイル処理した後に、アルコキシシラン及びシラザンの少なくとも一方で処理した小粒径シリカ微粒子は、シリコンオイルの炭素量基準の固定化率が 70 質量%以上 100 質量%以下であることが好ましく、90 質量%以上 100 質量%以下であることがより好ましい。固定化率が上記の範囲であると、上述した小粒径シリカ微粒子同士による凝集が抑制されて、トナー同士の「噛み合わせ」を軽減できるため、大粒径シリカ微粒子のスペーサー効果がより強く得られやすい。

10

上記小粒径シリカ微粒子における、シリコンオイルの炭素量基準の固定化率を上げるためには、上述の小粒径シリカ微粒子を得る過程において、シリコンオイルをシリカ原体の表面に化学的に固定化させる必要がある。そのためには、小粒径シリカ微粒子を得る過程において、シリコンオイルの反応のために、加熱処理を行う方法が好適に例示できる。加熱処理温度は 100 以上が好ましく、加熱処理温度が高いほど、固定化率を上げることが可能である。この加熱処理工程は、シリコンオイル処理を行った直後に行うことが好ましいが、解砕処理を行う場合は、解砕処理工程後に加熱処理工程を行ってもよい。

20

本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子は、上記処理工程中に、又は、処理工程後に解砕処理を行ってもよい。さらに、2 段処理を行う場合、処理の間に解砕処理を行うことも可能である。

本発明に係るトナー粒子は、現像性や定着性のバランスの観点から、重量平均粒径 ( $D_4$ ) が、5.0  $\mu\text{m}$  以上、10.0  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましく 5.5  $\mu\text{m}$  以上、9.5  $\mu\text{m}$  以下である。

#### 【0043】

本発明において、トナー粒子の平均円形度は、0.960 以上であることが好ましく、0.970 以上であることがより好ましい。トナー粒子の平均円形度が 0.960 以上の場合、トナーの形状が球形又はこれに近い形となり、流動性に優れ均一な摩擦帯電性を得られやすい。そのため、耐久使用後半においても高い現像性を維持し易くなるために好ましい。加えて、平均円形度が高いトナー粒子は、後述する無機微粒子の外添混合処理において、上記総被覆率  $\times 1$  及び拡散指数を本発明の範囲へ制御しやすくなるため、好ましい。さらに、加圧時のトナーのほぐれ易さという観点においても、トナー粒子の表面形状における噛み合わせ効果が発生し難くなり、ほぐれ易さをさらに向上できるため、好ましい。特に、均一性を判断する指標としては顕微鏡観察などで定性的あるいは半定量的に知ることにも可能であるが、上記のような円形度範囲においては特に、本発明における総被覆率  $\times 1$  及び、拡散指数によれば、より精度高く、トナーの循環性と相関する傾向にある。

30

40

後述する水系媒体中でのトナー粒子の製造により、平均円形度を上記範囲に制御することが容易になる。粉碎法によるトナー粒子の製造の場合は、熱球形化処理や、表面改質及び微粉除去を行うことで、上記範囲に制御することが容易になる。

#### 【0044】

以下に、本発明のトナーの製造方法について例示するが、これに限定されるわけではない。

本発明のトナーの製造方法は、特に限定されず、公知の方法によって製造することができる。

トナー粒子を粉碎法により製造する場合は、例えば、結着樹脂及び着色剤、並びに、必要に応じてワックス等のその他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー又はボールミル等の混

50

合機により十分混合する。その後、加熱ロール、ニーダー、及びエクストルuderの如き熱混練機を用いて熔融混練してトナー材料を分散又は溶解し、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得る。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

上記粉碎には、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。また、本発明の好ましい平均円形度を有するトナー粒子を得るためには、更に熱をかけて粉碎したり、補助的に機械的衝撃力を加える処理を行ったりすることが好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法が挙げられる。また、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、圧縮力、摩擦力等の力によりトナー粒子に機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

#### 【0045】

本発明に用いられるトナー粒子は、分散重合法、会合凝集法、溶解懸濁法、及び懸濁重合法等の如き水系媒体中で製造されたものであることが好ましく、懸濁重合法で製造されたものであることが、より好ましい。水系媒体中での製造の場合、例えば、重合性単量体、着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中に分散して造粒し、造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合して、トナー粒子を得ることができる。

懸濁重合法においては、まず、重合性単量体及び着色剤、並びに、必要に応じて重合開始剤、架橋剤及び荷電制御剤などのその他の添加剤を、均一に溶解又は分散させて重合性単量体組成物を得る。その後、この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散後、重合性単量体組成物中の重合性単量体を重合し、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー粒子（以後、「重合トナー粒子」ともいう）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、所定の平均円形度を満たし易い。また、トナー粒子の帯電量の分布も比較的均一となるために好ましい。

重合性単量体組成物を構成する重合性単量体としては、上記ビニル系モノマーとして例示した物の他、公知のものが使用できる。その中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、或いは他の重合性単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

本発明において、上記懸濁重合法に使用される重合開始剤としては、重合反応時における半減期が0.5時間以上、30.0時間以下であるものが好ましい。また、重合開始剤の添加量は重合性単量体100質量部に対して0.5質量部以上、20.0質量部以下であることが好ましい。

具体的な重合開始剤例としては、上記のものや、アゾ系又はジアゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤等が好ましい。

上記懸濁重合法において、重合反応時に上記架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.1質量部以上、10.0質量部以下である。

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が好ましい。例えば、前述のように、芳香族ジビニル化合物、二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物が好ましい。これらを単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0046】

以下、具体的に懸濁重合法によるトナー粒子の製造を説明するが、これに限定されるわけではない。まず、上述の重合性単量体及び着色剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁して造粒する。この時、高速攪拌機もしく



は超音波分散機のような分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体又は溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

#### 【0047】

上記分散安定剤として公知の界面活性剤、有機分散剤又は無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は、有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナー粒子に悪影響を与え難いため、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、燐酸三カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物が挙げられる。

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.20質量部以上、20.00質量部以下の量を用いる事が好ましい。また、上記分散安定剤は単独で用いても良いし、複数種を併用してもよい。更に、重合性単量体100質量部に対して、0.0001質量部以上、0.1000質量部以下の界面活性剤を併用しても良い。

上記重合性単量体の重合反応における、重合温度は40℃以上、一般には50℃以上、90℃以下の温度に設定される。

上記重合性単量体の重合終了後、得られた重合体粒子を公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥することによりトナー粒子が得られる。このトナー粒子に、無機微粒子を外添混合してトナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得る。

また、製造工程（無機微粒子の混合前）に分級工程を入れ、トナー粒子中に含まれる粗粉や微粉を除去することも可能である。

本発明のトナーには、無機微粒子として小粒径シリカ微粒子および大粒径シリカ微粒子を含有するが、本発明の効果を阻害しない範囲で他の粒子を用いることもできる。この場合、一次粒子の個数平均粒径（ $D1$ ）が80nm以上、3 $\mu$ m以下の粒子を添加してもよい。例えば、フッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤を本発明の効果に影響を与えない程度に少量用いることもできる。

#### 【0048】

上記シリカ微粒子を外添混合する混合処理装置としては、公知の混合処理装置を用いることができるが、総被覆率 $\times 1$ 及び拡散指数を容易に制御できる点で図2に示すような装置が好ましい。

図2は、本発明に用いられる小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を外添混合する際に、用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図である。

当該混合処理装置は、トナー粒子と小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子に対して、狭いクリアランス部において、シェアがかかる構成になっている。このため、大粒径シリカ微粒子及び小粒径シリカ微粒子を二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、トナー粒子表面に付着することができる。大粒径シリカ微粒子及び小粒径シリカ微粒子を一次粒子へとほぐすことで、総被覆率 $\times 1$ および拡散指数を好ましい範囲に制御しやすくなる。

さらに、後述するように、回転体の軸方向において、トナー粒子と小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子が循環しやすく、固着が進む前に十分に均一混合されやすい点で、総被覆率 $\times 1$ 及び拡散指数を本発明において好ましい範囲に制御しやすい。

#### 【0049】

一方、図3は、上記混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図である。以下、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の外添混合工程について図2及び

10

20

30

40

50

図 3 を用いて説明する。

上記小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を外添混合する混合処理装置は、少なくとも複数の攪拌部材 3 が表面に設置された回転体 2 と、回転体を回転駆動する駆動部 8 と、攪拌部材 3 と間隙を有して設けられた本体ケーシング 1 とを有する。

本体ケーシング 1 の内周部と、攪拌部材 3 との間隙（クリアランス）は、トナー粒子に均一にシアを与え、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を二次粒子から一次粒子へとほぐしながら、トナー粒子表面に付着しやすくするために、一定かつ微小に保つことが重要である。

また本装置は、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下である。図 2 において、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径（回転体 2 から攪拌部材 3 を除いた胴体部の径）の 1.7 倍である例を示す。本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下であると、トナー粒子に力が作用する処理空間が適度に限定されるため、二次粒子となっている小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子に十分に衝撃力が加わるようになる。

#### 【0050】

また、上記クリアランスは、本体ケーシングの大きさに応じて、調整することが重要である。本体ケーシング 1 の内周部の径の、1%以上、5%以下程度とすることが、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子に十分なシアをかけるという点で重要である。具体的には、本体ケーシング 1 の内周部の径が 130 mm 程度の場合は、クリアランスを 2 mm 以上、5 mm 以下程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 800 mm 程度の場合は、10 mm 以上、30 mm 以下程度とすればよい。

本発明における小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の外添混合工程は、混合処理装置を用い、駆動部 8 によって回転体 2 を回転させる。そして混合処理装置中に投入されたトナー粒子及びシリカ微粒子を攪拌、混合し、トナー粒子の表面に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子シリカ微粒子を外添混合処理する。

図 3 に示すように、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、回転体 2 の回転に伴って、トナー粒子及び小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を回転体の軸方向の一方方向に送り用攪拌部材 3 a として形成される。また、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、トナー粒子及び小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を、回転体 2 の回転に伴って、回転体の軸方向の他方向に戻す戻し用攪拌部材 3 b として形成されている。

ここで、図 2 のように、原料投入口 5 と製品排出口 6 が本体ケーシング 1 の両端部に設けられている場合には、原料投入口 5 から製品排出口 6 へ向かう方向（図 2 で右方向）を「送り方向」という。

すなわち、図 3 に示すように、送り用攪拌部材 3 a の板面は送り方向（13）にトナー粒子を送るように傾斜している。一方、攪拌部材 3 b の板面は戻り方向（12）にトナー粒子及び小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を送るように傾斜している。

これにより、「送り方向」への送り（13）と、「戻り方向」への送り（12）とを繰り返し行いながら、トナー粒子の表面に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の外添混合処理を行う。

#### 【0051】

また、攪拌部材 3 a と 3 b は、回転体 2 の円周方向に間隔を置いて配置した複数枚の部材が一組となっている。図 3 に示す例では、攪拌部材 3 a、3 b が回転体 2 に互いに 180 度の間隔で 2 枚の部材が一組をなしているが、120 度の間隔で 3 枚、あるいは 90 度の間隔で 4 枚、というように多数の部材を一組としてもよい。

図 3 に示す例では、攪拌部材 3 a と 3 b は等間隔で、計 12 枚形成されている。

さらに、図 3 において、D は攪拌部材の幅、d は攪拌部材の重なり部分を示す間隔を示す。トナー粒子及び小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、図 3 における回転体 2 の長さに対して、D は 20% 以上、30% 以下程度の幅であることが好ましい。図 3 においては、23% である例を示す。さらに攪拌部材 3 a と 3 b は攪拌部材 3 a の端部位置から垂直方向に延長線を引いた場合、攪拌

10

20

30

40

50

部材 3 b と攪拌部材の重なり部分 d をある程度有することが好ましい。これにより、二次粒子となっている小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子に効率的にシェアをかけることが可能である。D に対する d は、10%以上、30%以下であることがシェアをかける点で好ましい。

なお、羽根の形状に関しては、図 3 に示すような形状以外にも、送り方向及び戻り方向にトナー粒子を送ることができ、クリアランスを維持することができれば、曲面を有する形状や先端羽根部分が棒状アームで回転体 2 に結合されたパドル構造であってもよい。

#### 【0052】

以下、図 2 及び図 3 に示す装置の模式図に従って、本発明を更に詳細に説明する。

図 2 に示す装置は、少なくとも複数の攪拌部材 3 が表面に設置された回転体 2 と、回転体 2 を回転駆動する駆動部 8 と、攪拌部材 3 と間隙を有して設けられた本体ケーシング 1 と、本体ケーシング 1 の内側及び回転体端部側面 10 にあって、冷熱媒体を流すことのできるジャケット 4 を有している。

更に、図 2 に示す装置は、トナー粒子及び小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を導入するために、本体ケーシング 1 上部に形成された原料投入口 5、外添混合処理されたトナーを本体ケーシング 1 から外に排出するために、本体ケーシング 1 下部に形成された製品排出口 6 を有している。

更に、図 2 に示す装置は、原料投入口 5 内に、原料投入口用インナーピース 16 が挿入されており、製品排出口 6 内に、製品排出口用インナーピース 17 が挿入されている。

#### 【0053】

本発明においては、まず、原料投入口 5 から原料投入口用インナーピース 16 を取り出し、トナー粒子を原料投入口 5 より処理空間 9 に投入する。次に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を原料投入口 5 より処理空間 9 に投入し、原料投入口用インナーピース 16 を挿入する。次に、駆動部 8 により回転体 2 を回転させ（11 は回転方向を示す）、上記で投入した処理物を、回転体 2 表面に複数設けられた攪拌部材 3 により攪拌、混合しながら外添混合処理する。

尚、投入する順序は、先に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を原料投入口 5 より投入し、次に、トナー粒子を原料投入口 5 より投入しても構わない。また、ヘンシェルミキサーのような混合機で予め、トナー粒子と小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を混合した後、混合物を、図 2 に示す装置の原料投入口 5 より投入しても構わない。

より具体的には、外添混合処理条件として、駆動部 8 の動力を、 $0.2 \text{ W/g}$  以上、 $2.0 \text{ W/g}$  以下に制御することが、本発明で規定する総被覆率  $\times 1$  及び拡散指数を得るうえで好ましい。また、駆動部 8 の動力を、 $0.6 \text{ W/g}$  以上、 $1.6 \text{ W/g}$  以下に制御することが、より好ましい。

$0.2 \text{ W/g}$  より動力が低い場合には、総被覆率  $\times 1$  が高くなりやすく、拡散指数が低くなりすぎる傾向にある。一方、 $2.0 \text{ W/g}$  より高い場合には、拡散指数が高くなるが、小粒径シリカ微粒子が埋め込まれすぎてしまう傾向にある。

#### 【0054】

処理時間としては、特に限定されないが、好ましくは、3 分以上、10 分以下である。処理時間が 3 分より短い場合には、総被覆率  $\times 1$  及び拡散指数が低くなる傾向にある。

外添混合時の攪拌部材の回転数については特に限定されないが、図 2 に示す装置の処理空間 9 の容積が  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  の装置において、攪拌部材 3 の形状を図 3 のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 $800 \text{ rpm}$  以上、 $3000 \text{ rpm}$  以下であることが好ましい。 $800 \text{ rpm}$  以上、 $3000 \text{ rpm}$  以下であることで本発明で規定する総被覆率  $\times 1$  及び拡散指数を得やすくなる。

さらに、本発明において、特に好ましい処理方法は、外添混合処理操作の前に、プレ混合工程を持たせることである。プレ混合工程を入れることにより、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子がトナー粒子表面上で高度に均一分散される。そのため、総被覆率  $\times 1$  が高くなりやすく、さらに拡散指数を高くしやすい。

#### 【0055】

より具体的には、プレ混合処理条件として、駆動部 8 の動力を、 $0.06 \text{ W/g}$  以上、 $0.20 \text{ W/g}$  以下とし、処理時間を  $0.5$  分以上、 $1.5$  分以下とすることが好ましい。プレ混合処理条件として、 $0.06 \text{ W/g}$  より負荷動力が低い、或いは処理時間が  $0.5$  分より短い場合には、プレ混合として十分な均一混合がなされにくい。一方、プレ混合処理条件として、 $0.20 \text{ W/g}$  より負荷動力が高い、或いは処理時間  $1.5$  分より長い場合には、十分な均一混合がなされる前に、トナー粒子表面に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子が固着されてしまう場合がある。

プレ混合処理の攪拌部材の回転数については、図 2 に示す装置の処理空間 9 の容積が  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  の装置において、攪拌部材 3 の形状を図 3 のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 $50 \text{ rpm}$  以上、 $500 \text{ rpm}$  以下であることが好ましい。 $50 \text{ rpm}$  以上、 $500 \text{ rpm}$  以下であることで本発明で規定する総被覆率  $X1$  及び拡散指数を得やすくなる。

10

外添混合処理終了後、製品排出口 6 内の、製品排出口用インナーピース 17 を取り出し、駆動部 8 により回転体 2 を回転させ、製品排出口 6 からトナーを排出する。得られたトナーを、必要に応じて円形振動篩機等の篩機で粗粒等を分離し、トナーを得る。

#### 【0056】

次に、本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図 4 に沿って具体的に説明する。図 4 において、100 は静電潜像担持体（以下、感光体とも呼ぶ）であり、その周囲に帯電部材（帯電ローラー）117、トナー担持体 102 を有する現像器 140、転写部材（転写帯電ローラー）114、クリーナー容器 116、定着器 126、ピックアップローラー 124 等が設けられている。静電潜像担持体 100 は帯電ローラー 117 によって帯電される。そして、レーザー発生装置 121 によりレーザー光を静電潜像担持体 100 に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。静電潜像担持体 100 上の静電潜像は現像器 140 によって一成分トナーで現像されてトナー画像を得、トナー画像は転写材を介して静電潜像担持体に当接された転写ローラー 114 により転写材上へ転写される。トナー画像を載せた転写材は定着器 126 へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部静電潜像担持体上に残されたトナーはクリーニングブレードによりかき落とされ、クリーナー容器 116 に収納される。

20

#### 【0057】

次に、本発明に係る各物性の測定方法に関して記載する。

30

#### < 総被覆率 $X1$ の測定方法 >

トナー表面の小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子による総被覆率  $X1$  は、以下のようにして算出する。

下記装置を下記条件にて使用し、トナー表面の元素分析を行う。

- ・測定装置：Quantum 2000（商品名、アルバックファイ株式会社製）
- ・X線源：モノクロ Al K
- ・Xray Setting： $100 \mu\text{m}$ （ $25 \text{ W}$ （ $15 \text{ KV}$ ））
- ・光電子取りだし角： $45^\circ$
- ・中和条件：中和銃とイオン銃の併用
- ・分析領域： $300 \times 200 \mu\text{m}$
- ・Pass Energy： $58.70 \text{ eV}$
- ・ステップサイズ： $1.25 \text{ eV}$
- ・解析ソフト：Maltpak（PHI社）

40

ここで、Si 原子の定量値の算出には、 $C1c$ （ $B.E. 280 \sim 295 \text{ eV}$ ）、 $O1s$ （ $B.E. 525 \sim 540 \text{ eV}$ ）及び  $Si2p$ （ $B.E. 95 \sim 113 \text{ eV}$ ）のピークを使用した。ここで得られた Si 元素の定量値を  $Y1$  とする。

次いで、トナー粒子に外添して用いる小粒径シリカ微粒子単体及び大粒径シリカ微粒子単体の測定を行う。ここで得られた小粒径シリカ微粒子単体の Si 元素の定量値を  $Y2$ 、大粒径シリカ微粒子単体の Si 元素  $Y3$  とする。

#### 【0058】

50

本発明において、トナー表面の小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子による総被覆率 $\times 1$ を次のように定義する。

$$\text{総被覆率} \times 1 (\text{面積}\%) = Y1 / \{ (Y2 \times M / (M + N) + Y3 \times N / (M + N)) \} \times 100$$

M：小粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部あたりの質量部数

N：大粒径シリカ微粒子のトナー粒子100質量部あたりの質量部数

尚、本測定 of 精度を向上させるために、Y1、Y2、Y3の測定を、それぞれ2回以上行うことが好ましい。

#### 【0059】

<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(トナー粒子の場合も同様に算出する)。測定装置としては、100 $\mu\text{m}$ のアパーチャ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。

#### 【0060】

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 $\mu\text{m}$ 」(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 $\mu\text{A}$ 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 $\mu\text{m}$ から60 $\mu\text{m}$ までに設定する。

#### 【0061】

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「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャ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 Tetora 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。

(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

10

20

30

40

50

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)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。

#### 【0062】

<小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)の測定方法>

小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径は、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡S-4800((株)日立ハイテクノロジーズ)にて撮影される小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子画像から算出される。S-4800の画像撮影条件は以下の通りである。

#### (1) 試料作製

試料台(アルミニウム試料台15mm×6mm)に導電性ペーストを薄く塗り、その上に小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を吹きつける。さらにエアブローして、余分な小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子を試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを36mmに調節する。

#### (2) S-4800観察条件設定

小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径の算出は、S-4800の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は二次電子像と比べて小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子のチャージアップが少ないため、シリカ微粒子の粒径を精度良く測定することが出来る。

S-4800の筐体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30分間置く。S-4800の「PCSTEM」を起動し、フラッシング(電子源であるFEチップの清浄化)を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッシング]ボタンを押し、フラッシング実行ダイアログを開く。フラッシング強度が2であることを確認し、実行する。フラッシングによるエミッション電流が20~40μAであることを確認する。試料ホルダをS-4800筐体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の[原点]を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

加速電圧表示部をクリックしてHV設定ダイアログを開き、加速電圧を[0.8kV]、エミッション電流を[20μA]に設定する。オペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、信号選択を[SE]に設置し、SE検出器を[上(U)]および[+BSE]を選択し、[+BSE]の右の選択ボックスで[L.A.100]を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、電子光学系条件ブロックのプロブ電流を[Normal]に、焦点モードを[UHR]に、WDを[3.0mm]に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の[ON]ボタンを押し、加速電圧を印加する。

(3) 小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)の算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を100000(100k)倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE]を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align]をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム]を選択する。操作パネルのSTIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に[アパーチャ]を選択し、STIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるよ

10

20

30

40

50

うに合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。この操作を更に2度繰り返し、ピントを合わせる。

その後、少なくとも各300個の小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子について粒径を測定して、平均粒径を求める。ここで、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子は凝集塊として存在するものもあるため、一次粒子と確認できるものの最大径を求める。そこで得られた最大径を算術平均することによって、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径(D1)を得る。

#### 【0063】

<トナー粒子の平均円形度の測定方法>

トナー粒子の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-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。

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約20ml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0.2ml加える。更に測定試料を約0.02g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50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散器(例えば「VS-150」(ヴェルヴォクリア社製))を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

#### 【0064】

測定には、対物レンズとして「UPlanApro」(倍率10倍、開口数0.40)を搭載した前記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「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF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1.985μm以上、39.69μm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、本発明においては、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測定装置を使用する。解析粒子径を円相当径1.985μm以上、39.69μm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。

#### 【0065】

フロー式粒子像測定装置「FPIA-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CCD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0.37×0.37μm)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。

$$\text{円形度} = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

粒子像が円形の時に円形度は1.000になり、粒子像の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0.200～1.000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。

#### 【0066】

<トナー、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の真比重の測定方法>

トナー、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の真比重は、乾式自動密度計オートピクノメーター（ユアサイオニクス社製）により測定した。条件は下記の通りである。

セル : SMセル（10ml）

サンプル量 : 約2.0g（トナー）、0.05g（小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子）

この測定方法は、気相置換法に基づいて、固体・液体の真比重を測定するものである。液相置換法と同様、アルキメデスの原理に基づいているが、置換媒体としてガス（アルゴンガス）を用いるため、微細孔への精度が高い。

#### 【0067】

<小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の疎水率の測定>

小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の1gを200mLの分液ロートに入れ、これに純水100mLを加えて栓をし、ターブラーミキサーで10分間振とうした。振とう後、10分間静置し、下層の20～30mLをロートから抜き取った後に、下層の混合液を10mm石英セルに分取し、純水をブランクとして比色計にかけ、波長500nmでの光透過率（%）を疎水率とした。

#### 【0068】

<小粒径シリカ微粒子における、シリコンオイルの炭素量基準の固定化率の測定方法>（遊離シリコンオイルの抽出）

（1）ピーカーに小粒径シリカ微粒子0.50g、クロロホルム40mLを入れ、2時間攪拌する。

（2）攪拌を止めて、12時間静置する。

（3）サンプルをろ過して、クロロホルム40mLで3回洗浄する。

（炭素量測定）

酸素気流下、1100℃で試料を燃焼させ、発生したCO、CO<sub>2</sub>量をIRの吸光度により測定して、試料中の炭素量を測定する。シリコンオイルの抽出前後での炭素量を比較して、シリコンオイルの炭素量基準の固定化率を下記の通り計算する。

（1）試料0.40gを円筒金型に入れプレスする。

（2）プレスした試料0.15gを精秤し、燃焼用ボードに乗せ、堀場製作所EMA-110で測定する。

（3）[シリコンオイル抽出後の炭素量] / [シリコンオイル抽出前の炭素量] × 100、をシリコンオイルの炭素量基準の固定化率とする。

なお、シラン化合物等で疎水処理後にシリコンオイルによる表面処理を行っている場合は、シラン化合物等で疎水処理後に試料中の炭素量を測定し、シリコンオイル処理後に、シリコンオイルの抽出前後での炭素量を比較して、シリコンオイル由来の炭素量基準の固定化率を下記の通り計算する。

（4）[シリコンオイル抽出後の炭素量] / [(シリコンオイル抽出前の炭素量 - シラン化合物等で疎水処理後の炭素量)] × 100、をシリコンオイルの炭素量基準の固定化率とする。

一方、シリコンオイルによる表面処理後にシラン化合物等で疎水処理を行っている場合は、シリコンオイル由来の炭素量基準の固定化率を下記の通り計算する。



(5) [(シリコンオイル抽出後の炭素量 - シラン化合物等で疎水処理後の炭素量) ] / [シリコンオイル抽出前の炭素量] × 100、をシリコンオイルの炭素量基準の固定化率とする。

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は何らこれに制約されるものではない。なお、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。

#### 【0070】

##### <磁性体1の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.00から1.10当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で0.15質量%となる量の $P_2O_5$ 、鉄元素に対して珪素元素換算で0.50質量%となる量の $SiO_2$ を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85℃で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(苛性ソーダのナトリウム成分)に対し0.90から1.20当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH7.6に維持して、空気を吹込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。濾過、洗浄した後、この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、撹拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて再分散させ、再分散液のpHを約4.8に調整した。そして、撹拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄100質量部に対し1.6質量部(磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した)添加し、加水分解を行った。その後、撹拌を十分行い、分散液のpHを8.6にして表面処理を行った。生成した疎水性磁性体をフィルタープレスにてろ過し、多量の水で洗浄した後に100℃で15分、90℃で30分乾燥し、得られた粒子を解砕処理して体積平均粒径が0.21μmの磁性体1を得た。

#### 【0071】

##### <ポリエステル樹脂1の製造例>

冷却管、撹拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、下記成分を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。

・ビスフェノールA	プロピレンオキサイド2モル付加物	75質量部
・ビスフェノールA	プロピレンオキサイド3モル付加物	25質量部
・テレフタル酸		100質量部
・チタン系触媒		0.25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))

次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2mg KOH/g以下になった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸10質量部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎してポリエステル樹脂1を得た。得られたポリエステル樹脂1は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定されたメインピーク分子量(Mp)が10500であった。

#### 【0072】

##### <トナー粒子1の製造例>

イオン交換水720質量部に0.1M- $Na_3PO_4$ 水溶液450質量部を投入して60℃に加温した後、1.0M- $CaCl_2$ 水溶液67.7質量部を添加して、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

・スチレン		78.0質量部
・n-ブチルアクリレート		22.0質量部
・ジビニルベンゼン		0.6質量部
・モノアゾ染料の鉄錯体(T-77:保土谷化学工業(株))		3.0質量部

- ・磁性体 1 90.0 質量部
- ・ポリエステル樹脂 1 5.0 質量部

上記処方を実ライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して重合性単量体組成物を得た。得られた重合性単量体組成物を60 に加温し、フィッシャートロブシュワックス（融点：74 、数平均分子量  $M_n$ ：500）15.0 質量部を添加混合し、溶解した後に重合開始剤としてジラウロイルパーオキサイド7.0 質量部を溶解し、トナー組成物を得た。

上記水系媒体中に上記トナー組成物を投入し、60 、 $N_2$  雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて12000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ74 で6時間反応させた。

反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて洗浄した後に濾過・乾燥してトナー粒子1を得た。得られたトナー粒子1の物性を表1に示す。

#### 【0073】

<トナー粒子2の製造例>

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71.0 質量部、テレフタル酸28.0 質量部、無水トリメリット酸1.0 質量部及びチタンテトラブトキシド0.5 質量部をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、4時間反応せしめてポリエステル樹脂1-1を得た。このポリエステル樹脂1-1は、重量平均分子量（ $M_w$ ）80000、数平均分子量（ $M_n$ ）3500、ピーク分子量（ $M_p$ ）5700であった。

また、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70.0 質量部、テレフタル酸20.0 質量部、イソフタル酸3.0 質量部、無水トリメリット酸7.0 質量部及びチタンテトラブトキシド0.5 質量部をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、220 の温度で攪拌しつつ、6時間反応せしめてポリエステル樹脂1-2を得た。このポリエステル樹脂1-2は、重量平均分子量（ $M_w$ ）120000、数平均分子量（ $M_n$ ）4000、ピーク分子量（ $M_p$ ）7800であった。

上記ポリエステル樹脂1-1：50 質量部、ポリエステル樹脂1-2：50 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）で予備混合し、熔融混練機（PCM-30型、池貝鉄工（株）製）にて回転数3.3  $s^{-1}$ 、混練樹脂温度100 の条件で熔融ブレンダーし、結着樹脂1を得た。

#### 【0074】

次に

- ・スチレン 64.0 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 13.5 質量部
- ・アクリロニトリル 2.5 質量部

以上をオートクレーブに仕込み、系内を $N_2$ 置換後、昇温攪拌しながら180 に保持した。系内に、2 質量%のt-ブチルハイドロパーオキシドのキシレン溶液50 質量部を5時間連続的に滴下し、冷却後、溶媒を分離除去し、重合体Aを得た。重合体Aの分子量を測定したところ、重量平均分子量（ $M_w$ ）が7000、数平均分子量（ $M_n$ ）が3000であった。

- ・結着樹脂 1 100 質量部
  - ・重合体A 2 質量部
  - ・フィッシャートロブシュワックス 4 質量部
- （最大吸熱ピークのピーク温度105 ）

- ・磁性体 1 95 質量部
- ・モノアゾ鉄化合物 2 質量部

( T - 77、保土谷化学工業(株) )

上記処方をヘンシェルミキサー( FM - 75型、三井三池化工機(株)製)で混合した後、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1mm以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎机( T - 250、ターボ工業(株)製)にて粉碎した。さらにコアング効果を利用した多分割分級機により分級を行い、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は、重量平均粒径( D4 )が6.3  $\mu\text{m}$ であった。

この樹脂粒子に対し熱球形化処理を行った。熱球形化処理はサーフェーシングシステム(日本ニューマチック(株)製)を使用して行った。熱球形化装置の運転条件は、フィード量 = 5 kg / hr、熱風温度 C = 250、熱風流量 = 6 m<sup>3</sup> / min、冷風温度 E = 5、冷風流量 = 4 m<sup>3</sup> / min、冷風絶対水分量 = 3 g / m<sup>3</sup>、ブロー風量 = 20 m<sup>3</sup> / min、インジェクションエア流量 = 1 m<sup>3</sup> / min、拡散エア = 0.3 m<sup>3</sup> / minとした。

上記条件の表面処理によってトナー粒子2を得た。得られたトナー粒子2の物性を表1に示す。

【0075】

【表1】

トナー粒子	重量平均粒径(D4) ( $\mu\text{m}$ )	平均円形度
トナー粒子1	8.0	0.970
トナー粒子2	6.7	0.958

【0076】

<実施例用トナー1の製造例>

トナー粒子1の製造例で得たトナー粒子1に対して、図2に示す装置を用いて、外添混合処理を行った。

本実施例においては、図2に示す装置で、本体ケーシング1の内周部の径が130mmであり、処理空間9の容積が2.0  $\times$  10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>の装置を用い、駆動部8の定格動力を5.5 kWとし、攪拌部材3の形状を図3のものとした。そして、図3における攪拌部材3aと攪拌部材3bの重なり幅dを攪拌部材3の最大幅Dに対して0.25Dとし、攪拌部材3と本体ケーシング1内周とのクリアランスを3.0mmとした。

上記した装置構成で、トナー粒子1の100質量部と、表2に示す小粒径シリカ微粒子1(疎水化処理時には1次処理に使った処理剤は25における動粘度50 cStのジメチルポリシロキサンであり、2次処理に使った処理剤はヘキサメチルジシラザン。シリコーンオイルの炭素量基準の固定化率：98%、疎水処理後のシリカ微粒子の一次粒子の個数平均粒径：8nm、疎水率：98%。また、)の0.50質量部と表2に示す大粒径シリカ微粒子1(1次粒子の個数平均粒径：60nm、疎水率：98%、疎水化処理：ヘキサメチルジシラザン)0.30重量部とを、図2に示す装置に投入した。

【0077】

トナー粒子1と小粒径シリカ微粒子1及び大粒径シリカ微粒子1を投入後、トナー粒子と小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒を均一に混合するために、プレ混合を実施した。プレ混合の条件は、駆動部8の動力を0.10 W / g (駆動部8の回転数150 rpm)とし、処理時間を1分間とした。

プレ混合終了後、外添混合処理を行った。外添混合処理条件は、駆動部8の動力を0.60 W / g (駆動部8の回転数1400 rpm)で一定となるように、攪拌部材3の最末端部周速を調整し、処理時間を5分間とした。外添混合処理条件を表3に示す。

外添混合処理後、直径500mm、目開き75  $\mu\text{m}$ のスクリーンを設置した円形振動篩機で粗粒等を除去し、実施例用トナー1を得た。実施例用トナー1の外添条件、物性を表3に示す。

## 【 0 0 7 8 】

< 実施例用トナー 2 乃至 4 2、および、比較例用トナー 1 乃至 2 0 の製造例 >

実施例用トナー 1 の製造例において、表 2、表 3 又は表 4 に示す、小粒径シリカ微粒子及び大粒径シリカ微粒子の種類（処理剤、粒径、疎水率、オイル固定化率）及び添加部数、トナー粒子、外添装置、外添条件等へ変更した以外は同様にして、実施例用トナー 2 乃至 4 2、および、比較例用トナー 1 乃至 2 0 を製造した。表 2 に記載の動粘度は 2 5 で測定された結果である。得られた実施例用トナー 2 乃至 4 2、および、比較例用トナー 1 乃至 2 2 の外添条件、物性を表 3 または表 4 にそれぞれ示す。

ここで、外添装置としてヘンシェルミキサーを使用する場合、ヘンシェルミキサー F M 1 0 C（三井三池化工機（株））を用いた。また、一部の製造例においては、ブレ混合工程を行わなかった。

なお、図 5 として、実施例用トナー 1 乃至 4 2、及び比較例用トナー 1 乃至 2 0 の総被覆率 X 1 と拡散指数をプロットした図を示す。

## 【 0 0 7 9 】

【表 2】

	1 次粒子の個数 平均粒径 (nm)	疎水化処理に使用した処理剤の種類		物性	
		一次処理に使用した処理剤	二次処理に使用した処理剤	疎水率 (%)	シリコーン オイル固 定化率 (%)
小粒径シリカ微粒子 1	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 2	5	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 3	15	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 4	20	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 5	4	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 6	23	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 7	12	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	98
小粒径シリカ微粒子 8	8	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	98	0
小粒径シリカ微粒子 9	8	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
小粒径シリカ微粒子 10	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	—	98	87
小粒径シリカ微粒子 11	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	70
小粒径シリカ微粒子 12	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	98	60
小粒径シリカ微粒子 13	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	60	98
小粒径シリカ微粒子 14	8	ジメチルホ <sup>®</sup> リシロキサン(動粘度 50cSt)	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	70	98
大粒径シリカ微粒子 1	60	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 2	25	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 3	75	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 4	85	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 5	100	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 6	23	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—
大粒径シリカ微粒子 7	110	ヘキサメチルジ <sup>®</sup> シラザン	—	98	—

表中の疎水率とは、上記記載の疎水率の測定によって得られる疎水率である。また、一次処理とはシリカ原体に対して最初に行う疎水化処理であり、二次処理とは一次処理が終了後に行う 2 段目の疎水化処理である。

## 【 0 0 8 0 】

【 表 3 】

実施例用トナー	トナー粒子	小粒径シリカ 力部数 (M質量部)	大粒径シリカ微粒子	大粒径シリカ微粒子 力部数 (N質量部)	M+N	N/M	外添装置	ブレ混合工程	外添工程	被覆率×1 (面積%)	拡散指 数(-)	拡散指 数下限 (-)
実施例用トナー1	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子1	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー2	トナー粒子1	0.35	大粒径シリカ微粒子1	0.20	0.6	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	40	0.53	0.45
実施例用トナー3	トナー粒子1	0.72	大粒径シリカ微粒子1	0.43	1.2	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	65	0.42	0.35
実施例用トナー4	トナー粒子1	0.98	大粒径シリカ微粒子1	0.56	1.5	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.35	0.31
実施例用トナー5	トナー粒子1	0.80	大粒径シリカ微粒子1	0.60	1.2	1.0	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	56	0.41	0.38
実施例用トナー6	トナー粒子1	0.35	大粒径シリカ微粒子2	0.35	0.7	1.0	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	55	0.45	0.39
実施例用トナー7	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子1	0.20	0.7	0.4	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.45	0.42
実施例用トナー8	トナー粒子1	0.81	大粒径シリカ微粒子1	0.34	1.2	0.4	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	62	0.36	0.36
実施例用トナー9	トナー粒子1	0.51	大粒径シリカ微粒子1	0.68	1.2	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	50	0.42	0.41
実施例用トナー10	トナー粒子1	0.30	大粒径シリカ微粒子2	0.40	0.7	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	53	0.50	0.40
実施例用トナー11	トナー粒子1	0.56	大粒径シリカ微粒子1	0.13	0.7	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	53	0.46	0.40
実施例用トナー12	トナー粒子1	1.00	大粒径シリカ微粒子1	0.24	1.2	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.36	0.31
実施例用トナー13	トナー粒子1	0.75	大粒径シリカ微粒子1	0.75	1.5	1.0	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	66	0.39	0.34
実施例用トナー14	トナー粒子1	0.30	大粒径シリカ微粒子2	0.30	0.6	1.0	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	53	0.51	0.40
実施例用トナー15	トナー粒子1	0.41	大粒径シリカ微粒子1	0.17	0.8	0.4	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	43	0.50	0.44
実施例用トナー16	トナー粒子1	1.06	大粒径シリカ微粒子1	0.39	1.5	0.4	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	72	0.32	0.32
実施例用トナー17	トナー粒子1	0.85	大粒径シリカ微粒子1	0.85	1.5	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	60	0.39	0.37
実施例用トナー18	トナー粒子1	0.26	大粒径シリカ微粒子2	0.34	0.6	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	50	0.54	0.41
実施例用トナー19	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子1	0.10	0.6	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.47	0.42
実施例用トナー20	トナー粒子1	1.19	大粒径シリカ微粒子1	0.27	1.5	0.2	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.31	0.31
実施例用トナー21	トナー粒子1	0.32	大粒径シリカ微粒子2	0.30	0.6	0.9	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	55	0.50	0.39
実施例用トナー22	トナー粒子1	1.02	大粒径シリカ微粒子1	0.30	1.3	0.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	55	0.47	0.39
実施例用トナー23	トナー粒子1	1.26	大粒径シリカ微粒子4	0.20	1.5	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	55	0.52	0.39
実施例用トナー24	トナー粒子1	0.47	大粒径シリカ微粒子2	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	49	0.43	0.41
実施例用トナー25	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子3	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.45	0.42
実施例用トナー26	トナー粒子1	0.80	大粒径シリカ微粒子4	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.45	0.42
実施例用トナー27	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子5	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.46	0.42
実施例用トナー28	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子1	0.10	0.6	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	66	0.40	0.34
実施例用トナー29	トナー粒子1	0.80	大粒径シリカ微粒子2	0.10	0.6	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.45	0.42
実施例用トナー30	トナー粒子1	0.65	大粒径シリカ微粒子5	0.85	1.5	1.3	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	60	0.42	0.37
実施例用トナー31	トナー粒子1	0.40	大粒径シリカ微粒子1	0.30	0.7	0.8	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	40	0.45	0.45
実施例用トナー32	トナー粒子1	0.65	大粒径シリカ微粒子1	0.10	0.8	0.2	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	53	0.40	0.40
実施例用トナー33	トナー粒子1	0.81	大粒径シリカ微粒子1	0.34	1.2	0.4	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	62	0.36	0.36
実施例用トナー34	トナー粒子1	1.19	大粒径シリカ微粒子1	0.27	1.5	0.2	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.31	0.31
実施例用トナー35	トナー粒子2	0.80	大粒径シリカ微粒子1	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	43	0.47	0.44
実施例用トナー36	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子8	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー37	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子9	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー38	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子10	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー39	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子11	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー40	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子12	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー41	トナー粒子1	0.80	大粒径シリカ微粒子13	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42
実施例用トナー42	トナー粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子14	0.30	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.44	0.42

表中、拡散指数下限は、式4における、(－0.0042×X1＋0.62)の値を指す。

【表 4】

比較例用トナー	トナー粒子	小粒径シリカ微粒子	小粒径シリカ微粒子 リカ部数 (M質量部)	大粒径シリカ微粒子	大粒径シリカ微粒子 リカ部数 (N質量部)	M+N (質量部)	N/M	外添装置	ブレ混合工程	外添工程	被覆率X1 (面積%)	拡散指数 (-)	拡散指数 下限(-)
比較例用トナー1	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子2	0.22	大粒径シリカ微粒子1	0.28	0.5	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	46	0.59	0.43
比較例用トナー2	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子2	0.25	大粒径シリカ微粒子1	0.36	0.6	1.4	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	49	0.55	0.41
比較例用トナー3	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子7	1.36	大粒径シリカ微粒子1	0.14	1.5	0.1	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.40	0.31
比較例用トナー4	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子7	1.33	大粒径シリカ微粒子1	0.27	1.6	0.2	図2の装置	0.06W/g(50rpm)	0.60W/g(1400rpm)	75	0.41	0.31
比較例用トナー5	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.70	大粒径シリカ微粒子1	0.90	1.6	1.3	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	64	0.39	0.35
比較例用トナー6	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.63	大粒径シリカ微粒子1	0.88	1.5	1.4	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	60	0.40	0.37
比較例用トナー7	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.42	大粒径シリカ微粒子1	0.08	0.5	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	43	0.50	0.44
比較例用トナー8	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.55	大粒径シリカ微粒子1	0.06	0.6	0.1	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	52	0.47	0.40
比較例用トナー9	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子5	0.32	大粒径シリカ微粒子1	0.3	0.6	0.9	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	59	0.43	0.37
比較例用トナー10	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子6	1.26	大粒径シリカ微粒子1	0.2	1.5	0.2	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.51	0.42
比較例用トナー11	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.90	大粒径シリカ微粒子6	0.3	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	50	0.41	0.41
比較例用トナー12	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.90	大粒径シリカ微粒子7	0.3	0.8	0.6	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	48	0.46	0.42
比較例用トナー13	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.65	大粒径シリカ微粒子1	0.39	1.0	0.6	ベンジェリミキサー	なし	4000rpm	40	0.34	0.42
比較例用トナー14	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.90	大粒径シリカ微粒子1	0.30	0.8	0.6	ベンジェリミキサー	なし	4000rpm	40	0.37	0.45
比較例用トナー15	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.91	大粒径シリカ微粒子1	0.52	1.4	0.6	ベンジェリミキサー	なし	4000rpm	65	0.33	0.35
比較例用トナー16	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	1.27	大粒径シリカ微粒子1	0.20	1.5	0.2	ベンジェリミキサー	なし	4000rpm	75	0.29	0.31
比較例用トナー17	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	1.02	大粒径シリカ微粒子1	0.48	1.5	0.5	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	76	0.35	0.30
比較例用トナー18	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.30	大粒径シリカ微粒子1	0.25	0.6	0.8	図2の装置	0.10W/g(150rpm)	0.60W/g(1400rpm)	39	0.57	0.46
比較例用トナー19	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子7	0.90	大粒径シリカ微粒子5	1.8	2.3	3.6	図2の装置	なし	0.60W/g(1400rpm)	35	0.44	0.47
比較例用トナー20	トナー粒子1	小粒径シリカ微粒子1	0.50	大粒径シリカ微粒子1	0.3	0.8	0.6	図2の装置	なし	0.60W/g(1400rpm)	43	0.40	0.44

表中、拡散指数下限は、式4における、 $(-0.0042 \times X1 + 0.62)$  の値を指す。

【0082】

<実施例 1>

画像形成装置として、印刷速度を16枚/分から24枚/分に改造したLBP3100を用いた。カートリッジは直径10mmである小径の現像スリーブと直径8mmである帯

10

20

30

40

50

電ローラーを搭載しており、さらに容器の容積を2倍にして、トナーの充填量を2倍にした。

#### 【0083】

##### [ 耐久性の評価 ]

この改造機を用い実施例用トナー1を使用し、高温多湿環境下(32.5 / 80%RH)にて印字率が0.5%の横線を1枚間欠モードで、1日2400枚画出しし、5日間で12000枚の画出し試験をした。このような条件で評価することにより、トナーが受けるストレスが多く蓄積されることになるため、より厳しい条件で耐久性能を評価することができる。

その結果、耐久使用試験前後で濃度が高く、非画像部へのカブリの無い均一な画像を得ることができた。

10

本発明の実施例及び比較例で行った各評価の評価方法とその判断基準について以下に述べる。

#### 【0084】

##### < 白抜けの評価 >

上記の12000枚画出し試験後に、帯電ローラーを新しく交換してから、転写紙の搬送方向に対して、無画像の縦帯(右端から100mm)とベタ画像縦帯(左端から100mm)を並べたチャートAを連続モードで10枚出力し、直後に全面ベタ画像を1枚出力する。次に出力した全面ベタ画像の濃度をマグベス反射濃度計(マクベス社製)にて測定する。このときの測定位置はチャートAで無画像位置(右端100mm)とベタ画像位置(左端100mm)が出力された画像領域を各10点ランダムに測定する。白抜けの発生が著しいトナーほど、チャートAの無画像位置にあるトナーは白抜けが発生しやすく、無画像位置(右端100mm)とベタ画像位置(左端100mm)の濃度差が大きくなる。測定から求めた濃度差について以下のランクづけを行った。

20

##### ( 評価基準 )

A : 非常に良好 ( 0.05 未満 )

B : 良好 ( 0.05 以上 0.10 未満 )

C : 本発明において許容レベル ( 0.10 以上 0.20 未満 )

D : 本発明において不可レベル ( 0.20 以上 )

なお、本評価において、実用上問題ないレベルと考えているのは、Cランク以上の画像濃度差である。

30

#### 【0085】

##### < 画像濃度 >

12000枚の耐久使用試験後に帯電ローラーを新しく交換してから、ベタ画像部を出力し、このベタ画像の濃度をマグベス反射濃度計(マクベス社製)にてランダムに20か所測定を行い、その平均値を求めた。12000枚時における、ベタ画像の反射濃度の評価の判断基準は以下の通りである。

A : 非常に良好 ( 1.40 以上 )

B : 良好 ( 1.30 以上 1.40 未満 )

C : 普通 ( 1.20 以上 1.30 未満 )

D : 劣る ( 1.20 未満 )

40

なお、本評価において、実用上問題ないレベルと考えているのは、Cランク以上の画像濃度である。

#### 【0086】

##### < 帯電ローラー汚染の評価 >

帯電ローラー汚染は、12000枚の耐久使用試験中、2000枚毎にローラー表面及びハーフトーン画像を目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

A : ローラー表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

B : 10000枚目以降、ローラー表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。

50

C：8000枚目以降、ローラー表面に汚れが若干認められ、10000枚目以降には画像にも若干の濃度ムラが生じている。

D：8000枚目以降、ローラー表面に汚れが認められ、画像濃度ムラも目立ち始めている

E：6000枚目以降、ローラー表面の汚れが認められ、画像にも濃度ムラがはっきり生じているのが確認できる。

なお、本評価において、実用上問題ないレベルと考えているのは、Cランク以上の画像である。

【0087】

<実施例2乃至42>

10

実施例1において、実施例用トナー2乃至42を用いて、同様に評価を行った。

その結果、評価した全ての項目において、実用上問題ない画像を得ることができた。評価結果を表5に示す。

【0088】



【表 5】

実施例	トナー	12000枚時の ベタ濃度	白抜けランク	帯電ローラー 汚染ランク
実施例1	実施例用トナー1	A(1.49)	A(0.01)	A
実施例2	実施例用トナー2	B(1.36)	B(0.08)	A
実施例3	実施例用トナー3	A(1.50)	A(0.01)	A
実施例4	実施例用トナー4	A(1.49)	A(0.01)	B
実施例5	実施例用トナー5	A(1.49)	A(0.01)	A
実施例6	実施例用トナー6	A(1.44)	A(0.03)	A
実施例7	実施例用トナー7	A(1.47)	A(0.02)	A
実施例8	実施例用トナー8	A(1.42)	A(0.04)	A
実施例9	実施例用トナー9	A(1.46)	A(0.04)	B
実施例10	実施例用トナー10	A(1.44)	A(0.03)	B
実施例11	実施例用トナー11	B(1.37)	B(0.07)	A
実施例12	実施例用トナー12	B(1.39)	B(0.06)	B
実施例13	実施例用トナー13	A(1.48)	A(0.02)	B
実施例14	実施例用トナー14	B(1.36)	B(0.08)	A
実施例15	実施例用トナー15	B(1.33)	B(0.09)	A
実施例16	実施例用トナー16	A(1.42)	A(0.04)	B
実施例17	実施例用トナー17	A(1.49)	A(0.01)	C
実施例18	実施例用トナー18	B(1.31)	B(0.09)	B
実施例19	実施例用トナー19	B(1.39)	B(0.06)	A
実施例20	実施例用トナー20	B(1.38)	B(0.06)	B
実施例21	実施例用トナー21	B(1.36)	B(0.08)	A
実施例22	実施例用トナー22	B(1.30)	B(0.09)	B
実施例23	実施例用トナー23	B(1.34)	B(0.07)	B
実施例24	実施例用トナー24	A(1.45)	A(0.03)	A
実施例25	実施例用トナー25	A(1.48)	A(0.01)	A
実施例26	実施例用トナー26	A(1.44)	A(0.04)	B
実施例27	実施例用トナー27	A(1.44)	A(0.01)	B
実施例28	実施例用トナー28	B(1.36)	B(0.08)	A
実施例29	実施例用トナー29	B(1.36)	B(0.09)	A
実施例30	実施例用トナー30	A(1.48)	A(0.02)	C
実施例31	実施例用トナー31	B(1.34)	B(0.09)	A
実施例32	実施例用トナー32	B(1.31)	B(0.09)	A
実施例33	実施例用トナー33	A(1.41)	A(0.04)	A
実施例34	実施例用トナー34	B(1.35)	B(0.06)	B
実施例35	実施例用トナー35	B(1.38)	B(0.07)	A
実施例36	実施例用トナー36	C(1.28)	C(0.19)	A
実施例37	実施例用トナー37	C(1.22)	C(0.15)	A
実施例38	実施例用トナー38	C(1.27)	C(0.17)	A
実施例39	実施例用トナー39	B(1.39)	B(0.06)	A
実施例40	実施例用トナー40	B(1.34)	B(0.08)	A
実施例41	実施例用トナー41	B(1.34)	B(0.08)	A
実施例42	実施例用トナー42	B(1.38)	B(0.08)	A

【0089】

&lt; 比較例1乃至20 &gt;

実施例1において、比較例用トナー1乃至20を用いて、同様に評価を行った。その結果、全てのトナーにおいて、画像白抜けのレベルが実用上好ましくない、もしくは帯電ローラー汚染による画像弊害が発生していた。評価結果を表6に示す。

【0090】

10

20

30

40

【表 6】

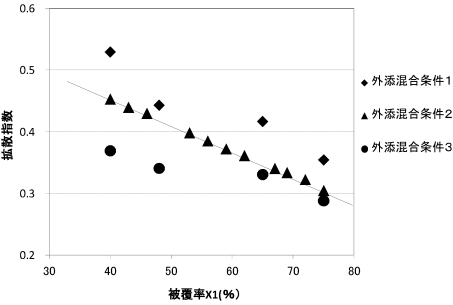
比較例	トナー	12000枚時の ベタ濃度	白抜けランク	帯電ローラー汚 染ランク
比較例1	比較例用トナー1	D(1.10)	D(0.40)	B
比較例2	比較例用トナー2	B(1.30)	C(0.19)	D
比較例3	比較例用トナー3	D(1.15)	D(0.30)	B
比較例4	比較例用トナー4	B(1.38)	C(0.12)	D
比較例5	比較例用トナー5	A(1.48)	A(0.01)	E
比較例6	比較例用トナー6	A(1.45)	A(0.03)	E
比較例7	比較例用トナー7	D(1.05)	D(0.45)	A
比較例8	比較例用トナー8	D(1.07)	D(0.43)	A
比較例9	比較例用トナー9	D(1.10)	D(0.41)	A
比較例10	比較例用トナー10	D(1.12)	D(0.37)	D
比較例11	比較例用トナー11	D(1.18)	D(0.25)	A
比較例12	比較例用トナー12	A(1.44)	A(0.03)	D
比較例13	比較例用トナー13	D(1.19)	D(0.21)	A
比較例14	比較例用トナー14	D(1.15)	D(0.27)	A
比較例15	比較例用トナー15	D(1.18)	D(0.24)	B
比較例16	比較例用トナー16	D(1.19)	D(0.23)	B
比較例17	比較例用トナー17	A(1.48)	A(0.02)	D
比較例18	比較例用トナー18	D(1.19)	D(0.32)	A
比較例19	比較例用トナー19	D(1.11)	D(0.38)	E
比較例20	比較例用トナー20	D(1.18)	D(0.24)	A

## 【符号の説明】

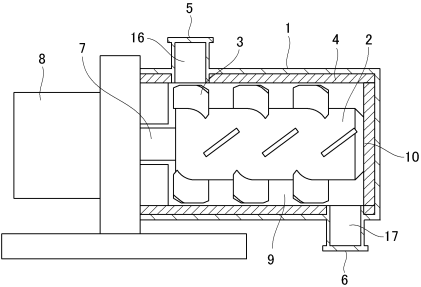
## 【0091】

1：本体ケーシング、2：回転体、3、3a、3b：攪拌部材、4：ジャケット、5：原料投入口、6：製品排出口、7：中心軸、8：駆動部、9：処理空間、10：回転体端部側面、11：回転方向、12：戻り方向、13：送り方向、16：原料投入口用インナーピース、17：製品排出口用インナーピース、d：攪拌部材の重なり部分を示す間隔、D：攪拌部材の幅、100：静電潜像担持体（感光体）、102：トナー担持体、103：現像ブレード、114：転写部材（転写帯電ローラー）、116：クリーナー容器、117：帯電部材（帯電ローラー）、121：レーザー発生装置（潜像形成手段、露光装置）、123：レーザー、124：ピックアップローラー、125：搬送ベルト、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材

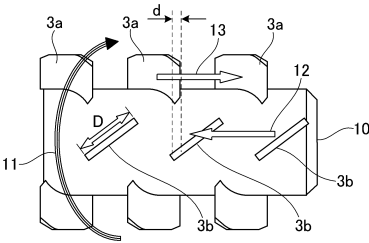
【図 1】



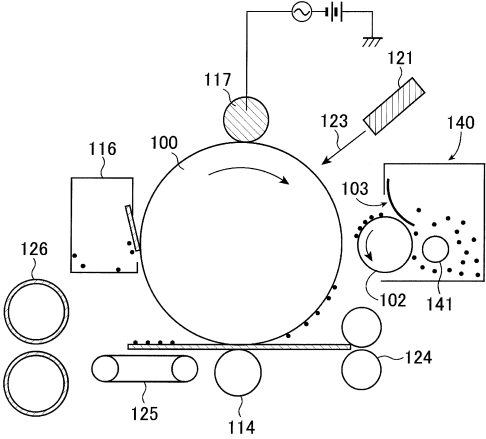
【図 2】



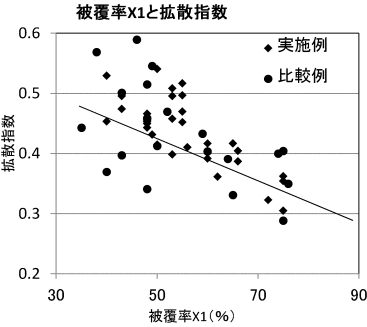
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 啓介  
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 長谷川 雄介  
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 松井 崇  
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 廣子 就一  
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 鈴木 禎崇  
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 大森 淳彦  
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

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開2003-167375(JP,A)  
特開2004-302422(JP,A)  
特開2013-047754(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00 - 9/10 ; 9/16