

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6061673号
(P6061673)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017.1.18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)G03G 9/08
G03G 9/083 1 1
3 2 1

請求項の数 8 (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2012-288237 (P2012-288237)
 (22) 出願日 平成24年12月28日 (2012.12.28)
 (65) 公開番号 特開2014-130242 (P2014-130242A)
 (43) 公開日 平成26年7月10日 (2014.7.10)
 審査請求日 平成27年12月25日 (2015.12.25)

(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 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 川口 新太郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 野中 克之
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

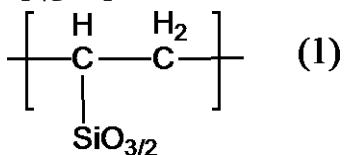
(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【特許請求の範囲】

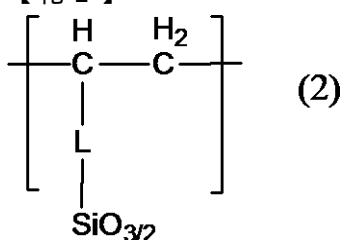
【請求項 1】

有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであり、
 前記有機ケイ素重合体は、下記式(1)または(2)

【化1】



【化2】



(式(2)中のLはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)

で表わされるユニットを有し、

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた前記トナー粒子の断面の観察によって測定される前記表層の平均厚みD_{av}が5.0nm以上150.0nm以下であり、

前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析（ESCA）を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素濃度が2.5atoomic%以上であり、

前記トナーの形状係数S_F-2が140以上260以下であり、

前記トナーの平均円形度が0.970以上0.990以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた前記トナー粒子の断面の観察において、前記トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点を通り、前記断面を横断する直線を、長軸Lを基準として、前記中点における交差角が均等（交差角は11.25°）になるように16本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの32本の線分をR_{An}（n=1乃至32）、各線分の長さをA_{rn}（n=1乃至32）、前記A_{rn}の平均値をA_{rv}としたとき、

前記R_{An}のうち、前記A_{rn}がA_{rv}×0.90以下である線分を隣り合わない位置に2本以上有する、請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

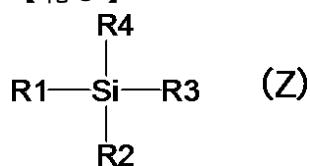
透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた前記トナー粒子の断面の観察において、前記トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点を通り、前記断面を横断する直線を、長軸Lを基準として、前記中点における交差角が均等（交差角は11.25°）になるように16本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの32本の線分をR_{An}（n=1乃至32）、各線分の長さをA_{rn}（n=1乃至32）、前記線分R_{An}上の前記表層の厚みをF_{An}（n=1乃至32）としたとき、

前記F_{An}のうち、厚みが5.0nm以下の表層の割合が20.0%以下である、請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記有機ケイ素重合体は、下記式（Z）

【化3】



（式（Z）中のR₁は、（i）CH₂=CH-または（ii）CH₂=CH-L-（式（i）中、Lはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を示す）であり、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基である。）

で表わされる構造を有する化合物に由来する部分構造を有する重合体である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項5】

前記式（Z）中のR₁はビニル基またはアリル基である、請求項4に記載のトナー

【請求項6】

前記式（Z）中のR₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立してアルコキシ基である、請求項4または5に記載のトナー。

【請求項7】

前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析（ESCA）を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素濃度が5.0atoomic%以上である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項8】

10

20

30

40

50

前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析(ESCA)を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素濃度が10.0 at omic%以上である、請求項1乃至6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、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法に用いられる静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。

10

【0003】

また、複写またはプリントを多く行うようなオフィスでの使用においては、多数枚の複写またはプリントによっても画質低下のない高耐久性が求められている。一方で、スマートオフィスや家庭での使用においては、高画質な画像を得ると共に、省スペース・省エネルギー・軽量化の観点から装置の小型化が求められている。上記要求に対応するために、環境安定性、部材汚染、低温定着性、現像耐久性、長期保存性及びクリーニング性といったトナー性能のさらなる向上が必要となる。

【0004】

20

特にフルカラーの場合は、カラートナーを重ね合わせ画像を形成しているが、各々の色のカラートナーが同じように現像されなければ色再現に劣り、色ムラが生じてしまう。トナーの着色剤として用いられている顔料や染料がトナー粒子の表面に析出した場合、現像性に影響が出てしまい、色ムラが生じてしまうことがある。

【0005】

さらに、フルカラー画像においては定着時の定着性及び混色性が重要である。例えば、要望されている高速化を達成するためには低温定着性にふさわしい結着樹脂が選択されるが、この結着樹脂の現像性及び耐久性に与える影響も大きい。

【0006】

30

さらに、温度及び湿度が異なるような様々な環境において、長期使用可能な高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。このような要望に対応するためには、温度及び湿度といった使用環境の違いによって生じるトナーの帯電量の変化やトナー表面性の変化、また、現像ローラ、帯電ローラ、規制ブレード及び感光ドラムの如き部材への汚染といった課題を解決する必要がある。よって、広範な環境に長期保存しても安定した帯電性や部材汚染が生じない安定した現像耐久性を有するトナーの開発が求められている。

【0007】

温度及び湿度によるトナーの保存安定性や帯電量の変動の原因の一つとして、トナーの離型剤や樹脂成分が、トナーの内部から表面に染み出す現象(以下、この現象をブリード(bleed)ともいう)が生じ、トナーの表面性を変化させることが挙げられる。

【0008】

40

このような課題を解決する手段の一つとしてトナー粒子の表面を樹脂で覆う方法がある。

【0009】

特許文献1では、高温保存性及び印刷時の常温常湿環境下や高温高湿環境下における印字耐久性に優れたトナーとして、無機微粒子を表面に強く固着させたトナーが開示されている。しかしながら、無機微粒子をトナー粒子に強く固着させたとしても、無機微粒子同士の隙間から離型剤や樹脂成分によるブリードの発生や、耐久劣化による無機微粒子の遊離による過酷環境における耐久性及び部材汚染に対しては更なる改善が必要となっている。

【0010】

50

また、特許文献 2 では、着色剤や極性物質がトナー表面に露出することなく、狭い帯電量分布を有し、帯電量の湿度依存性が極めて少ないトナーを得るために、反応系にシランカップリング剤を添加することを特徴とする重合トナーの製造方法が開示されている。しかしながら、このような方法では、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、環境安定性及び現像耐久性に対しては更なる改善が必要となっている。

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献 3 では、トナーの帯電量制御を行い、温度、湿度の環境に左右されず良質な印刷画像を形成する手段として、シランを用いてトナー表面を覆っている重合トナーが開示されている。しかしながら、有機官能基の極性が大きく、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化やトナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対しては更なる改善が必要となっている。

【 0 0 1 2 】

さらに、特許文献 4 では、流動性、流動化剤の遊離、低温定着性、プロッキング性を改善するトナーとして、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着された被覆層を有する重合トナーが開示されている。しかしながら、ケイ素化合物を含む粒子塊の隙間から離型剤や樹脂成分が染み出すブリードの発生、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であることによって発生する高温高湿下における帯電性変化による画像濃度変化、トナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対して更なる改善が必要となっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 1 4 6 0 5 6 号公報

【特許文献 2】特開平 0 3 - 0 8 9 3 6 1 号公報

【特許文献 3】特開平 0 8 - 0 9 5 2 8 4 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 7 5 3 0 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記課題を解決したトナーを提供する。より詳しくは、環境安定性、低温定着性、現像耐久性及び保存安定性に優れた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】

【 0 0 1 5 】

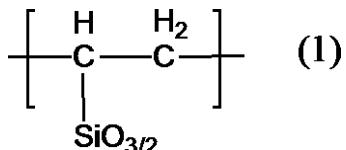
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記の構成にすることで上記課題を解決することができる見いだし、本発明に至った。

【 0 0 1 6 】

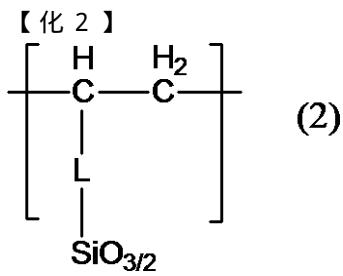
すなわち、本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであり、該有機ケイ素重合体は、下記式(1)または式(2)

【 0 0 1 7 】

【化 1】



【 0 0 1 8 】



【 0 0 1 9 】

(式(2)中のLはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)で表わされるユニットを有し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた前記トナー粒子の断面の観察によって測定される前記表層の平均厚みDav.が5.0nm以上150.0nm以下であり、前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析(ESCA)を用いた測定において、ケイ素元素、酸素元素、および炭素元素の合計の濃度におけるケイ素元素濃度が2.5at%以上であり、前記トナーの形状係数SF-2が140以上260以下であり、前記トナーの平均円形度が0.970以上0.990以下であることを特徴とするトナーに関する。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、環境安定性、低温定着性、現像耐久性及び保存安定性に優れたトナーを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図1】TEMによって観測された本発明のトナー粒子の断面画像の一例を示す図である。

【図2】本発明のトナーの示差走査熱量計(DSC)により測定によって得られたリバーシングフロー曲線の一例を示す図である。

【図3】本発明で使用する画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

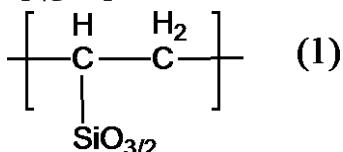
30

【 0 0 2 3 】

本発明のトナーは、有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子を有するトナーであり、該有機ケイ素重合体は、下記式(1)または式(2)

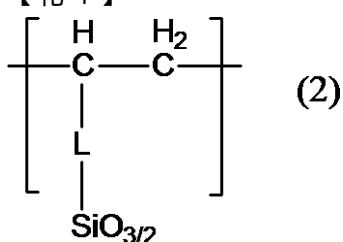
【 0 0 2 4 】

【化 3】



【 0 0 2 5 】

【化 4】



【 0 0 2 6 】

(式(2)中のLはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)で表わされるユニットを有し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた該トナー粒子の断面の観察によ

40

50

って測定される該表層の平均厚み D a v . が 5 . 0 nm 以上 1 5 0 . 0 nm 以下であり、トナー粒子の表面の X 線光電子分光分析 (E S C A) を用いた測定において、トナーに対するケイ素元素の濃度が 2 . 5 a t o m i c % 以上であり、該トナーの形状係数 S F - 2 が 1 4 0 以上 2 6 0 以下であり、該トナーの平均円形度が 0 . 9 7 0 以上 0 . 9 9 0 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

< 有機ケイ素重合体 >

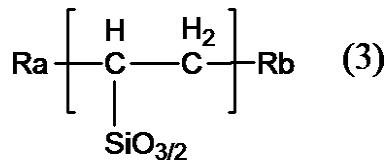
トナー粒子は、式 (1) または式 (2) で表わされるユニットを有する有機ケイ素重合体を含有する表層を有することにより、トナー粒子の表面の疎水性を向上させることができ、環境安定性に優れたトナー得ることができる。また、式 (1) または式 (2) のようなユニットはユニット中における有機構造とケイ素原子との結合エネルギーが強いため、そのような有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子は、良好な現像耐久性を有することが可能である。

【 0 0 2 8 】

上記式 (1) または (2) で表わされるユニットを有する有機ケイ素重合体としては、下記式 (3) または (4) が好ましい。

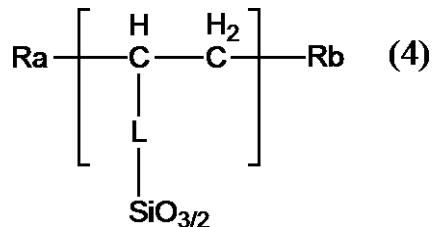
【 0 0 2 9 】

【 化 5 】



【 0 0 3 0 】

【 化 6 】

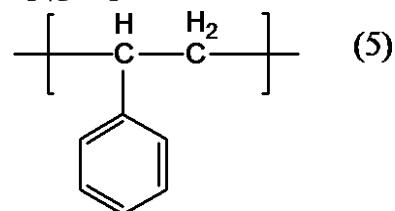


【 0 0 3 1 】

(式 (3) 及び (4) 中、 L はメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わし、 R a 及び R b はそれぞれ独立して、下記式 (5) または (6)

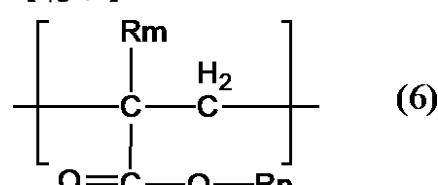
【 0 0 3 2 】

【 化 7 】



【 0 0 3 3 】

【 化 8 】



【 0 0 3 4 】

(式 (6) 中の R n は、水素原子または炭素数 1 乃至 2 2 の脂肪族アルキルを表し、 R m

10

20

30

40

50

は水素原子またはメチル基を表す。) のユニットを表わす。)

上記式(3)または式(4)で表わされる構造を有する有機ケイ素重合体であることによつて、環境安定性及び低温定着性がさらに良好になる。

【0035】

上記式(6)中のR_mは水素原子またはメチル基であることにより環境安定性が向上するため好ましい。上記式(6)中のR_nは水素原子または炭素数1乃至22であることにより低温定着性と現像耐久性が向上するため好ましい。

【0036】

<トナー粒子の表面のケイ素元素の濃度>

本発明のトナーは、トナー粒子の表面のX線光電子分光分析(E S C A : E l e c t r o n S p e c t r o s c o p y f o r C h e m i c a l A n a l y s i s)を用いた測定において、炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dO及びケイ素元素濃度dSiの合計(dC+dO+dSi)に対するケイ素元素の濃度が2.5 a t o m i c %以上であることが重要である。また、該ケイ素元素の濃度は、5.0 a t o m i c %以上であることが好ましく、より好ましくは10.0 a t o m i c %である。E S C Aは数nmの最表面の元素分析を行うものであり、トナー粒子の最表層にケイ素元素の濃度が2.5 a t o m i c %以上あることで最表層の表面自由エネルギーを小さくすることができる。ケイ素元素の濃度を2.5 a t o m i c %以上に調整することによって、流動性がさらに向上し、部材汚染やカブリの発生をより抑制することができる。

【0037】

トナー粒子の最表層のケイ素元素の濃度は、有機ケイ素重合体の親水性基と疎水性基の割合、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。なお、本発明において最表層部とはトナー粒子の表面からトナー粒子の中心(長軸の中点)に向かって0.0nm以上10.0nm以下のことである。

【0038】

<トナーの形状係数S F - 2>

トナーの形状係数S F - 2の値が140~260であることにより、トナー表面に凹凸が存在し、クリーニング性に優れたトナーを得ることができる。より好ましくは180以上である。S F - 2の値は、有機ケイ素重合体の含有量によって制御することができる。

【0039】

<トナーの平均円形度>

さらに、トナーの平均円形度が0.970~0.990であることにより、多数枚印刷の耐久による画像濃度の変化が小さくなる。さらに好ましくは0.980以上である。トナーの平均円形度が上記範囲内であることによって、耐久後の画像濃度を向上させることができる。

【0040】

<トナー粒子の表層の平均厚みD a v .、隣り合わない位置にあるA r a v . × 0.90以下である線分の本数、及び、表層の厚みF A r nのうち、厚みが5.0nm以下である表層の割合>

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚みD a v .が5.0nm以上150.0nm以下であることが重要である。これにより、離型剤や樹脂成分によるブリードの発生が抑えられ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。保存安定性の観点から、トナー粒子の表層の平均厚みD a v .は10.0nm以上150.0nm以下であることが好ましく、より好ましくは10.0nm以上125.0nm以下であり、さらに好ましくは15.0nm以上100.0nm以下である。

【0041】

有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚みD a v .は、有機ケイ素重合体の親水性基と疎水性基の割合、加水分解、付加重合及び縮合重合の反応温度、反応時間

10

20

30

40

50

、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。

【0042】

特に、トナー粒子表層の平均厚みDav.(nm)を大きくするには、有機ケイ素重合体の疎水性基の割合を少なくすることが好ましい。

【0043】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、前記トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点を通り、前記断面を横断する直線を、長軸Lを基準として、前記中点における交差角が均等(交差角は11.25°)になるように16本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの32本の線分をRAn($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さをArn($n = 1$ 乃至 32)、前記Arnの平均値をArav.としたとき、前記RAnのうち、前記ArnがArav.×0.90以下である線分を隣り合わない位置に2本以上有することが好ましい。これによりトナー粒子にへこみが2箇所以上存在しクリーニング性に優れる。また、この値は、有機ケイ素含有量で制御することができる。10

【0044】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、前記トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点を通り、前記断面を横断する直線を、長軸Lを基準として、前記中点における交差角が均等(交差角は11.25°)になるように16本ひくことにより形成される、中点からのトナー粒子表面までの32本の線分をRAn($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さをArn($n = 1$ 乃至 32)、前記線分RAn上の前記表層の厚みをFArn($n = 1$ 乃至 32)としたとき、前記FArnのうち、5.0nm以下の表層の割合が20.0%以下であることで、広範な環境においてもカブリや画像濃度安定性に優れたトナーを得ることができる。20

【0045】

トナー粒子の表層の平均厚みDav.及び厚みが5.0nm以下である表層の割合は、温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の含有量によっても制御することができる。

【0046】

<有機ケイ素重合体の製造方法>

本発明の有機ケイ素重合体の代表的な製造例としては、ゾルゲル法と呼ばれる方法が挙げられる。ゾルゲル法は、金属アルコキシドM(OR)_n(M:金属、O:酸素、R:炭化水素、n:金属の酸化数)を出発原料に用いて、溶媒中で加水分解及び縮合重合させ、ゾル状態を経て、ゲル化する方法であり、ガラス、セラミックス、有機-無機ハイブリット、ナノコンポジットの合成に用いられる。この製造方法によれば、纖維、バルク体、微粒子といった種々の形状の機能性材料を液相から低温で作製することができる。30

【0047】

トナー粒子の表層は、具体的には、アルコキシランに代表されるケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成される。この表層をトナー粒子の表面に均一に設けることによって、従来のトナーで行なわれているような無機微粒子の固着や付着を行わなくても、環境安定性が向上し、かつ、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、保存安定性に優れたトナーが得られる。40

【0048】

さらに、ゾルゲル法は、溶液から出発し、その溶液をゲル化することによって材料を形成しているため、様々な微細構造及び形状をつくることができる。特に、トナー粒子が水系媒体中で製造される場合には、有機ケイ素化合物のシラノール基の如き親水基による親水性によってトナー粒子表面に存在させやすい。しかし、有機ケイ素化合物の疎水性が大きい場合(例えば、有機ケイ素化合物が疎水性の高い官能基を有する場合)、トナー粒子の表層に有機ケイ素化合物を析出させにくくなるため、その結果、トナー粒子は有機ケイ素重合体を含有する表層を形成しにくくなる。一方で、有機ケイ素化合物の疎水性が小さ50

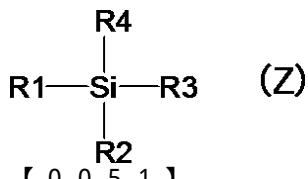
い場合、トナーの帯電安定性が低下する傾向がある。微細構造及び形状は反応温度、反応時間、反応溶媒、pHや有機ケイ素化合物の種類及び添加量などによって調整することができる。

【0049】

前記有機ケイ素重合体を得るには、下記式(Z)

【0050】

【化9】



10

【0051】

(式(Z)中のR1は、上記式(i)CH₂=CH-または(ii)CH₂=CH-L-(式(ii)中、Lはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を示す)であり、R2、R3及びR4は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基である。)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性单量体を重合して得られる重合体であることが好ましい。トナー粒子が、上記式(Z)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性单量体を重合して得られた有機ケイ素重合体を表層に有することにより、トナー粒子の表面の疎水性を向上させることができ、その結果、トナーの環境安定性をさらに向上させることが可能となる。この有機ケイ素重合体を表層に含有させやすくするために、R1の炭素数は5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2以下である。また、トナー粒子の表層の被覆性、トナーの帯電性及び耐久性の観点から、R1はビニル基またはアリル基であることが好ましく、より好ましくはビニル基である。

20

【0052】

R2、R3及びR4は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基である(以下反応基ともいう)。これらの反応基が加水分解、付加重合または縮合重合することにより架橋構造を形成する。トナー粒子の表面がこのような架橋構造を有することによって、現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。その中でも、加水分解性が室温でゆっくりと進み、有機ケイ素重合体のトナー粒子表面の析出性とトナー粒子表面に対する被覆性の観点から、それぞれ独立してアルコキシ基であることが好ましく、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。なお、R2、R3及びR4の加水分解、付加重合または縮合重合は、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

30

【0053】

前記式(Z)で表わされる構造を有する有機ケイ素化合物(以下、三官能性シランともいう)としては以下のものが挙げられる。

【0054】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジエトキシメトキシシラン、ビニルエトキシジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメトキシジクロロシラン、ビニルエトキシジクロロシラン、ビニルジメトキシクロロシラン、ビニルメトキシエトキシクロロシラン、ビニルジエトキシクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジアセトキシメトキシシラン、ビニルジアセトキシエトキシシラン、ビニルアセトキシジメトキシシラン、ビニルアセトキシメトキシシラン、ビニルジエトキシシラン、ビニルジエトキシメトキシシラン、ビニルエトキシメトキシシラン、ビニルジメトキシヒドロキシシラン、ビニルエトキシメトキシヒドロキシシラン、ビニルジメトキシヒドロキシシランの如き三官能性のビニルシラン；アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジエトキシメトキシシラン、アリルエトキシジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメトキシジクロロシラン、アリルエトキシジクロロシラン、アリルジメトキシクロロシラン

40

50

ン、アリルメトキシエトキシクロロシラン、アリルジエトキシクロロシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルジアセトキシメトキシシラン、アリルジアセトキシエトキシシラン、アリルアセトキシジメトキシシラン、アリルアセトキシメトキシエトキシシラン、アリルアセトキシジエトキシシラン、アリルトリヒドロキシシラン、アリルメトキシジヒドロキシシラン、アリルエトキシジヒドロキシシラン、アリルジメトキシヒドロキシシラン、アリルエトキシメトキシヒドロキシシラン、アリルジエトキシヒドロキシシランの如きの如き三官能性のアリルシラン。

【0055】

有機ケイ素化合物は単独で用いても、或いは2種類以上を複合して用いてよい。

【0056】

前記式(Z)を満たす有機ケイ素化合物の含有量は、有機ケイ素重合体中の50モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上である。前記式(Z)を満たす有機ケイ素化合物含有量を50モル%以上とすることによって、更にトナーの環境安定性を向上させることができる。

【0057】

また、前記式(Z)の構造を有する有機ケイ素化合物と共に、一分子中に3つの反応基を有する有機ケイ素化合物(三官能性シラン)、一分子中に2つの反応基を有する有機ケイ素化合物(二官能性シラン)または1つの反応基を有する有機ケイ素化合物(一官能性シラン)を併用して得られた有機ケイ素重合体を用いてよい。併用してもよい有機ケイ素化合物としては以下のようなものが挙げられる。

【0058】

ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン、ビニルトリイソシアネートシラン。

【0059】

一般的に、ゾルゲル反応では、反応媒体の酸性度によって生成するシロキサン結合の結合状態が異なることが知られている。具体的には、反応媒体が酸性である場合には、水素イオンが一つの反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素に親電子的に付加する。次に、水分子中の酸素原子がケイ素原子に配位して、置換反応によってヒドロシリル基になる。水が十分に存在している場合には、H+ひとつで反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素をひとつ攻撃するため、媒体中のH+の含有率が少ないとときには、ヒドロキシ基への置換反応が遅くなる。よって、シランに付いた反応基のすべてが加水分解する前に重縮合反応が生じ、比較的容易に、一次元的な線状高分子や二次元的な高分子が生成し易い。

【0060】

一方、反応媒体がアルカリ性の場合には、水酸化物イオンがケイ素に付加して5配位中間体を経由する。そのため全ての反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))が脱離しやすくなり、容易にシラノール基に置換される。特に、同一シランに3個以上の反応基を有するケイ素化合物を用いた場合には、加水分解及び重縮合が3次元的に生じて、3次元の

10

20

30

40

50

架橋結合の多い有機ケイ素重合体が形成される。また、反応も短時間で終了する。

【0061】

従って、有機ケイ素重合体を形成するには、反応媒体がアルカリ性の状態でゾルゲル反応を進めることができが好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、pH 8.0 以上であることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れた有機ケイ素重合体を形成することができる。また、ゾルゲル反応は、反応温度 90 ℃ 以上、かつ、反応時間 5 時間以上で行うことができる。このゾルゲル反応を上記反応温度及び反応時間で行うことによって、トナー粒子表面のゾルやゲルの状態のシラン化合物同士が結合した合一粒子の形成を抑制することができる。

更に、有機ケイ素化合物と共に、有機チタン化合物や有機アルミ化合物を用いてもよい。
。

【0062】

有機チタン化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0063】

O - アリルオキシ (ポリエチレンオキシド) トリイソプロポキシチタネート、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラノルマルブロポキシド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンジn-ブトキシド (ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート)、チタンクロライドジエトキシド、チタンジイソプロポキシド (ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス (テトラメチルヘプタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス (エチルアセトアセテート)、チタンテトラエトキシド、チタン 2 - エチルヘキシオキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンラクテート、チタンメタクリレートイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、(2 - メタクリルオキシエトキシ) トリイソプロポキシチタネート、チタンテトラメトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンメチルフェノキシド、チタンn-ノニルオキシド、チタンオキシドビス (ペンタンジオネート)、チタンn-プロポキシド、チタンステアリルオキシド、チタンテトラキス (ビス 2, 2 - (アリルオキシメチル) ブトキシド)、チタントリイソステアロリルイソプロポキシド、チタンメタクリレートメトキシエトキシド、テトラキス (トリメチルシリコキシ) チタン、チタントリス (ドデシルベンゼンスルフォネート) イソプロポキシド、チタノセンジフェノキシド。

【0064】

有機アルミ化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0065】

アルミニウム (III)n-ブトキサイド、アルミニウム (III)s-ブトキサイド、アルミニウム (III)s-ブトキサイドビス (エチルアセトアセテート)、アルミニウム (III)t-ブトキサイド、アルミニウム (III)ジ-s-ブトキサイドエチルアセトアセテート、アルミニウム (III)ジイソプロポキサイドエチルアセトアセテート、アルミニウム (III)エトキサイド、アルミニウム (III)エトキシエトキシエトキサイド、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム (III)3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロネート、アルミニウム (III)イソプロポキサイド、アルミニウム - 9 - オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキサイド、アルミニウム (III)2, 4 - ペンタンジオネート、アルミニウムフェノキサイド、アルミニウム (III)2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート。

【0066】

尚、これらの有機チタン化合物及び有機アルミ化合物は単独で用いても、複数種用いてもよい。これらの化合物を適宜に組み合わせたり、添加量を変えたりすることで、帯電量を調節することができる。

【0067】

10

20

30

40

50

また、有機ケイ素重合体は、上記式(Z)で表わされる構造を有する化合物と上記ビニル系重合性单量体とが重合することによって得られたものであってもよい。

【 0 0 6 8 】

<トナー粒子の製造方法>

次に、本発明におけるトナー粒子の製造方法について説明する。

【 0 0 6 9 】

以下、本発明の有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層に含有させる具体的な態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【 0 0 7 0 】

第一製法としては、重合性单量体、着色剤及び有機ケイ素化合物を含有する重合性单量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性单量体を重合することによってトナー粒子を得る態様(以下、懸濁重合法とも称する)である。 10

【 0 0 7 1 】

なお、この第一製法における重合性单量体の重合中にR2、R3及びR4のハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基の脱離により、トナー粒子の体積が減少する。しかし、トナー粒子の表面は体積変化の少ない有機ケイ素化合物が均一に析出しているため、脱離基を系外に留去することによりトナー粒子に体積減少分のへこみが生じる。これによってトナーのクリーニング性が良好となる。

【 0 0 7 2 】

第二製法としては、先にトナー母体を得た後、前記トナー母体を水系媒体中に投入して、水系媒体中で前記トナー母体に有機ケイ素重合体の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎することによって得られたものであっても良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合することによって得られたものであってもよく、また、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去することによって得られたものであってもよい。 20

【 0 0 7 3 】

第三製法としては、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去してトナー粒子を得る態様である。第四製法としては、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子、ゾルまたはゲル状態の有機ケイ素化合物含有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合してトナー粒子を形成する態様である。 30

【 0 0 7 4 】

第五製法としては、トナー母体の表面に有機ケイ素化合物を有する溶媒をスプレードライ法によりトナー母体表面に噴射し、熱風及び冷却により表面を重合又は乾燥させて、有機ケイ素化合物含有の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎して得ても良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合して得ても良く、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去して得ても良い。 40

【 0 0 7 5 】

これらの製造方法によって製造されたトナー粒子は、有機ケイ素重合体を含有する表層が形成されるため、環境安定性(特に、過酷環境下での帯電性)が良好となる。また、過酷環境下においてもトナー内部の離型剤や樹脂のブリードによるトナー粒子の表面状態の変化が抑制される。

【 0 0 7 6 】

また、上記の製造方法によって得られたトナー粒子またはトナーを熱風を用いて表面処理してもよい。熱風を用いてトナー粒子またはトナーの表面処理を行うことによって、トナー粒子の表面近傍の有機ケイ素重合体の縮重合を促進して、環境安定性と現像耐久性能を向上させることができる。 50

【0077】

上記熱風を用いた表面処理としては、熱風でトナー粒子またはトナーの表面を処理することができ、かつ、熱風で処理されたトナー粒子またはトナーを冷風で冷却できる方式を採用できる手段であればどのようなものであってもよい。熱風を用いた表面処理を行う装置としては、ハイブリティゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフージョンシステム（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）、メテオレインボーモード（日本ニューマチック社製）が挙げられる。

【0078】

上記の製造方法において水系媒体とは、以下のものが挙げられる。

【0079】

水、メタノール、エタノール及びプロパノールの如きアルコール類、並びに、これらの混合溶媒。

10

【0080】

トナー粒子の製造方法として、上述した製造方法の中でも、第一製法である懸濁重合法が好ましい。懸濁重合法では有機ケイ素重合体がトナー粒子の表面に均一に析出しやすく、トナー粒子の表層と内部との接着性に優れ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性が良好になる。以下、懸濁重合法についてさらに説明する。

【0081】

上記重合性単量体組成物には、必要に応じて離型剤、極性樹脂及び低分子量樹脂を添加してもよい。また、重合工程終了後は、生成した粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥してトナー粒子を得る。なお、上記重合工程の後半に昇温してもよい。更に未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、重合工程後半又は重合工程終了後に一部分散媒体を反応系から留去することも可能である。

20

【0082】

(低分子量樹脂)

上記低分子量樹脂として、本発明の効果に影響を与えない範囲で、以下の樹脂を用いることができる。

【0083】

ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリ酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。

30

【0084】

上記樹脂は単独或いは混合して使用できる。

【0085】

本発明のトナーにおいては、高温時におけるトナーの粘度変化の改良を目的として、樹脂が重合性官能基を有していてもよい。重合性官能基としては、ビニル基、イソシアナート基、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、水酸基が挙げられる。

【0086】

なお、GPCにより求められる低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量(Mw)

40

50

は、2000乃至6000であることが好ましい。

【0087】

(極性樹脂)

上記極性樹脂としては、飽和又は不飽和のポリエステル系樹脂が好ましい。

【0088】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合したものを用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、及び、トリメリット酸が挙げられる。

【0089】

アルコール成分単量体としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、及び、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【0090】

(離型剤)

上記離型剤としては、以下のものが挙げられる。

【0091】

パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロブッシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコーン。

【0092】

なお、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0093】

(重合性単量体)

上記懸濁重合法における重合性単量体として、上記式(2)で表わされる構造を有する化合物の他に、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。

【0094】

スチレン； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 2 , 4 -ジメチルスチレン、 p -n -ブチルスチレン、 p -tert -ブチルスチレン、 p -n -ヘキシルスチレン、 p -n -オクチル、 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、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n -プロピルアクリレート、iso -プロピルアクリレート、n -ブチルアクリレート、iso -ブチルアクリレート、tert -ブチルアクリレート、n -アミルアクリレート、n -ヘキシルアクリレート、2 -エチルヘキシルアクリレート、n -オクチルアクリレート、n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 -ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n -プロピルメタクリレート、iso -プロピルメタクリレート、n -ブチルメタクリレート、iso -ブチルメタクリレート、tert -ブチルメタクリレート、n -アミルメタクリレート、n -ヘキシルメタクリレート、2 -エチルヘキシルメタクリレート、n -オクチルメタクリレート、n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエ

10

20

30

40

50

ステル；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；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロピルケトン。

【0095】

これらのビニル系重合体の中でも、スチレン重合体、スチレン-アクリル共重合体またはスチレン-メタクリル共重合体が好ましい。また、有機ケイ素重合体との接着性が良好になり、保存安定性と現像耐久性が良化する。

【0096】

(その他の添加剤)

重合性单量体の重合に際して、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、以下のが挙げられる。

10

【0097】

2,2'-アゾビス-(2,4-ジバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネット、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤。

【0098】

20

これらの重合開始剤の添加量は、重合性单量体に対して0.5乃至30.0質量%であることが好ましい。また、重合開始剤は複数使用してもよい。

【0099】

また、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性单量体の重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の添加量としては、重合性单量体の0.001乃至15.000質量%であることが好ましい。

【0100】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性单量体の重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

30

【0101】

ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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-ヘキサン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、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの。

【0102】

40

多官能の架橋剤としては以下のものが挙げられる。

【0103】

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そのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート。

【0104】

架橋剤の添加量としては、重合性单量体に対して0.001乃至15.000質量%

50

あることが好ましい。

【0105】

(結着樹脂)

トナー粒子を構成する結着樹脂はビニル系樹脂であることが好ましい。ビニル系樹脂は前述したビニル系重合性単量体の重合により生成される。ビニル系樹脂は、環境安定性に優れている。また、ビニル系樹脂は、前記式(Z)で表わされる構造を有する化合物を含む重合性単量体を重合して得られる有機ケイ素重合体をトナー粒子表面への析出性、表面均一性に優れているため、好ましい。

【0106】

(分散安定剤)

上記重合性単量体の重合の際に用いられる媒体が水系媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として以下のものを使用することができる。

【0107】

リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

【0108】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。このような界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。

【0109】

ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0110】

また、難水溶性無機分散安定剤を用いて水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の添加量は重合性単量体 100.0 質量部に対して、0.2 乃至 2.0 質量部であることが好ましい。また、重合性単量体組成物 100.0 質量部に対して 300.0 乃至 3,000.0 質量部の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0111】

上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤そのまま用いてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤を得るためにには、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散剤を生成させてもよい。具体的には、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

(着色剤)

トナーに用いられる着色剤としては、特に限定されず、以下に示す公知のものを使用することができる。

【0112】

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエロー・レーキ、パーマネントイエロー NCG、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、アリルアミド化合物が用いられる。具体的には以下のものが挙げられる。

【0113】

C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、C. I. ピグメントイエロー 14、C. I. ピグメントイエロー 15、C. I. ピグメントイエロー 17

10

20

30

40

50

、C.I.ピグメントイエロー-62、C.I.ピグメントイエロー-74、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-94、C.I.ピグメントイエロー-95、C.I.ピグメントイエロー-109、C.I.ピグメントイエロー-110、C.I.ピグメントイエロー-111、C.I.ピグメントイエロー-128、C.I.ピグメントイエロー-129、C.I.ピグメントイエロー-147、C.I.ピグメントイエロー-155、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-180。

【0114】

橙色顔料としては以下のものが挙げられる。

【0115】

パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK。

【0116】

赤色顔料としては、ベンガラ、パーマントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドC、レーキッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリラントカーミン3B、エオキシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。

【0117】

C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド48:4、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254。

【0118】

青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBGなどの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。

【0119】

C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー66。

【0120】

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【0121】

緑色顔料としては、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGが挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0122】

黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイト、上記黄色系着色剤、赤色系着色剤及び青色系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【0123】

また、トナーの製造方法によっては、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

10

【0124】

染料を処理する好ましい方法として、予め染料の存在下に重合性单量体を重合し、得られた着色重合体を重合性单量体組成物に添加する方法が挙げられる。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【0125】

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性单量体 100.0 質量部に対して 3.0 乃至 15.0 質量部であることが好ましい。

【0126】

（荷電制御剤）
20

トナーは、荷電制御剤を有していてもよい。前記荷電制御剤としては、公知のものが使用できる。特に帶電スピードが速く、かつ、一定の帶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でない荷電制御剤が特に好ましい。

【0127】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。

【0128】

有機金属化合物及びキレート化合物として、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類も含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーンが挙げられる。

30

【0129】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0130】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルフオン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き 4 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の如き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、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

40

【0131】

これら荷電制御剤は単独で或いは 2 種類以上組み合わせて含有することができる。

【0132】

これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5

50

-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【0133】

また、荷電制御樹脂としては、スルホン酸系官能基を有する重合体が好ましい。スルホン酸系官能基を有する重合体とはスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体である。

【0134】

スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体としては、側鎖にスルホン酸基を有する高分子型化合物が挙げられる。高湿下での帯電安定性が向上するという点から、特にスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上、好ましくは5質量%以上含有し、且つガラス転移温度(T_g)が40乃至90のスチレン及び/又はスチレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体である高分子型化合物が好ましい。高湿下での帯電安定性が良化する。

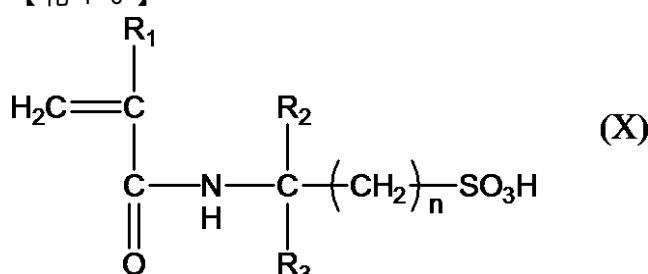
10

【0135】

上記のスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、下記一般式(2)で表せるものが好ましく、具体的には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸や2-メタクリルアミド-2-メチルプロパン酸が挙げられる。

【0136】

【化10】



20

【0137】

[上記一般式(X)中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_1 と R_3 は、それぞれ独立して水素原子、 C_1 乃至 C_{10} のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 n は1乃至10の整数を示す。]

スルホン酸基を有する重合体は、トナー粒子中に結着樹脂100質量部に対して0.1乃至10質量部含有させることにより、水溶性開始剤との併用によって、トナーの帯電状態を一層良好なものとすることができます。これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合性単量体100.0質量部に対して、0.01乃至10.00質量部であることが好ましい。

30

(有機微粉体、無機微粉体)

本発明のトナーは、各種特性付与を目的として、トナー粒子に各種有機微粉末又は無機微粉体を外添し、トナーとすることができます。該有機不微粉末又は無機微粉体は、トナー粒子に添加した時の耐久性から、トナー粒子の重量平均粒径の1/10以下の粒径であることが好ましい。

【0138】

40

有機又は無機微粉体としては、以下のようなものが用いられる。

(1) 流動性付与剤：シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック及びフッ化カーボン。

(2) 研磨剤：チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物(、窒化ケイ素の如き窒化物、炭化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩)。

(3) 滑剤：フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩。

(4) 荷電制御性粒子：酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナの如き金属酸化物、カーボンブラック。

50

【0139】

有機微粉体又は無機微粉体は、トナーの流動性の改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子の表面を処理する。有機微粉体又は無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電性の調整、高湿環境下での帯電特性の向上を達成することができるるので、疎水化処理された有機微粉体又は無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された有機微粉体又は無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電性が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0140】

有機微粉体又は無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独であるいは併用してもよい。10

【0141】

その中でも、シリコーンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時にあるいは処理した後に、シリコーンオイルより処理されたものである。シリコーンオイルで処理された疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナーの帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上で好ましい。

【0142】

これら有機微粉体又は無機微粉体の添加量は、トナー粒子 100.0 質量部に対し、0.01 乃至 10.00 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.02 乃至 1.00 質量部、さらに好ましくは 0.03 乃至 1.00 質量部である。有機微粉体または無機微粉体のトナー粒子への埋め込みや遊離による部材汚染が良化する。これら有機微粉体又は無機微粉体は、単独で用いても、又、複数併用してもよい。20

【0143】

ここで、有機微粉体又は無機微粉体の BET 比表面積は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0144】

有機微粉体又は無機微粉体の比表面積 BET は、BET 法（好ましくは BET 多点法）に従って、動的定圧法による低温ガス吸着法により求めることができる。例えば、比表面積測定装置「ジェミニ 2375 Ver. 5.0」（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET 多点法を用いて測定することにより、BET 比表面積 (m^2 / g) を算出することができる。30

【0145】

有機微粉体又は無機微粉体はトナー粒子表面に強固に固着や付着させてもよい。本発明のトナー粒子表面に強固に固着又は付着させるには、ヘンシェルミキサー、メカノフュージョン、サイクロミックス、タービュライザ、フレキソミックス、ハイブリタイゼーション、メカノハイブリット、ノビルタが挙げられる。

【0146】

また、回転周速を早めたり、処理時間を長めにしたりすることで有機微粉体又は無機微粉体を強く固着や付着することができる。40

【0147】

<トナーの物性>

以下に、トナーの物性について説明する。

(80 粘度)

トナーの、定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された 80 粘度は、 $1,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $40,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。この 80 粘度が 1000 乃至 40000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であることで、トナーは低温定着性に優れる。80 粘度は、より好ましくは $2,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 乃至 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。なお、本発明において、上記 80 粘度は、低分子量樹脂の添加量や結着樹脂製造時の単量体種、50

開始剂量、反応温度及び反応時間により調整することができる。

【0148】

トナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された 80 粘度の値は以下の方法により求めることができる。

【0149】

装置としては、例えばフロー・テスター CFT-500D（株式会社島津製作所製）を用い、下記の条件で測定を行う。

・サンプル : 約 1.0 g のトナーを秤量し、これを 100 kg/cm² の荷重で 1 分間加圧成型器を用いて成型してサンプルとする。

・ダイ穴径 : 1.0 mm

10

・ダイ長さ : 1.0 mm

・シリンドラ压力 : 9.807 × 10⁵ (Pa)

・測定モード : 昇温法

・昇温速度 : 4.0 / min

上記の方法により、30乃至200におけるトナーの粘度 (Pa·s) を測定し、80の粘度 (Pa·s) を求める。当該値をトナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された 80 粘度とする。

【0150】

(重量平均粒径 (D4))

トナーの重量平均粒径 (D4) は、4.0乃至9.0 μm であることが好ましく、より好ましくは 5.0 至 8.0 μm であり、さらに好ましくは 5.0 至 7.0 μm である。

【0151】

(ガラス転移温度 (Tg))

トナーのガラス転移温度 (Tg) は 35 至 100 であることが好ましく、より好ましくは 35 至 80 であり、さらに好ましくは 45 至 70 である。上記範囲にあることによって、耐ブロッキング性、耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透過性をさらに向上させることができる。

【0152】

(THF 不溶分の含有量)

20

トナーのテトラヒドロフラン (THF) 不溶分の含有量は、トナーの着色剤及び無機微粉体以外のトナー成分に対して 50.0 質量 % 未満であることが好ましく、より好ましくは 0.0 質量 % 以上 45.0 質量 % 未満であり、さらに好ましくは 5.0 質量 % 以上 40.0 質量 % 未満である。THF 不溶分の含有量を 50.0 質量 % 未満とすることによって、低温定着性を向上させることができる。

【0153】

上記トナーの THF 不溶分の含有量とは、THF 溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を意味する。本発明において、トナーの THF 不溶分の含有量とは、以下のように測定された値である。

【0154】

30

トナー 1.0 g を秤量し (W1 g)、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製 No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として THF 200 ml を用いて 20 時間抽出する。溶媒によって抽出された可溶成分を濃縮した後、40 で数時間真空乾燥し、THF 可溶樹脂成分量を秤量する (W2 g)。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を (W3 g) とする。THF 不溶分の含有量は、下記式から求められる。

$$\text{THF 不溶分の含有量 (質量\%)} = (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) \times 100$$

トナーの THF 不溶分の含有量は、結着樹脂の重合度、架橋度によって調整することができる。

(重量平均分子量 (Mw)、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn))

50

【0155】

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーシヨンクロマトグラフィー(GPC)により測定された重量平均分子量(M_w)(以下、トナーの重量平均分子量ともいう)は、5,000乃至50,000であることが好ましい。トナーの重量平均分子量(M_w)が上記範囲内であることによって、耐ブロッキング性及び現像耐久性と、低温定着性及び画像のグロスとの両立をさせることができる。なお、本発明において、トナーの重量平均分子量(M_w)は、低分子樹脂の添加量及び重量平均分子量(M_w)やトナー製造時の反応温度、反応時間、開始剤量、連鎖移動剤量及び架橋剤量により調整することができる。

【0156】

10

また、本発明において、トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比[M_w/M_n]は、5.0乃至100.0であることが好ましく、より好ましくは5.0乃至30.0である。[M_w/M_n]が上記範囲内であることによつて、定着可能領域を広くすることができる。

【0157】

<トナー粒子またはトナーの物性の測定方法及び評価方法>

本発明のトナー粒子またはトナーの物性の測定方法及び評価方法について以下説明する。

【0158】

20

(有機ケイ素重合体の構造の測定方法)

{トナー粒子のTHF不溶分の調整法}

本発明のトナー粒子のテトラヒドロフラン(THF)不溶分は、以下のように調整した。

【0159】

トナー10.0gを秤量し、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて20時間抽出し、円筒濾紙中のろ物を40度数時間真空乾燥して得られたものをNMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分とした。

【0160】

30

{式(1)及び式(2)で表わされるユニットの存在の確認方法}

式(1)及び式(2)で表わされるユニットの存在の確認方法は、式(1)のケイ素原子に結合しているメチル基(>CH-Si)の有無または式(2)のケイ素原子に結合しているメチレン基(-CH₂-Si)の有無を¹³C-NMRにより確認した。

「¹³C-NMR(固体)の測定条件」

装置: BRUKER製 AVANCE III 500

プローブ: 4mm MAS BB/1H

測定温度: 室温

試料回転数: 6kHz

試料: 測定試料(NMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分)150mgを直径4mmのサンプルチューブに入れる。

40

測定核周波数: 125.77MHz

基準物質: Glycine(外部標準: 176.03ppm)

観測幅: 37.88kHz

測定法: CP/MAS

コンタクト時間: 1.75ms

繰り返し時間: 4s

積算回数: 2048回

LB値: 50Hz

式(1)で表わされるユニットの場合、式(1)のケイ素原子に結合しているメチル基

50

(> C H - S i) に起因するシグナルの有無により、式(1)で表わされるユニットの存在を確認した。

【0161】

式(2)で表わされるユニットの場合、式(2)のケイ素原子に結合しているメチレン基(-C H₂-S i)に起因するシグナルの有無により、式(2)で表わされるユニットの存在を確認した。

(トナー粒子表面に存在するケイ素元素の濃度(a t o m i c %))

本発明におけるトナー粒子表面に存在する炭素元素濃度d C、酸素元素濃度d O、ケイ素元素濃度d S iの合計(d C + d O + d S i)に対するケイ素元素の濃度(a t o m i c %)は、E S C A(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行い算出した。 10

【0162】

本発明では、E S C Aの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置: U L V A C - P H I 社製 Quantum 2 0 0 0

X線光電子分光装置測定条件: X線源 A l K

X線: 1 0 0 μm 2 5 W 1 5 kV

ラスター: 3 0 0 μm × 2 0 0 μm

P a s s E n e r g y : 5 8 . 7 0 e V S t e p S i z e : 0 . 1 2 5 e V

中和電子銃: 2 0 μA、1 V Arイオン銃: 7 mA、1 0 V

S w e e p 数: S i 1 5 回、C 1 0 回、O 5 回

本発明では、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%)を算出した。 20

【0163】

(トナーの形状係数SF-2の測定法)

トナーの形状係数SF-2の測定には、まずクロスセクションポリッシャー「S M - 0 9 0 1 0」(J E O L 社製)を用いて後述のようにトナーの断面を作製する。シリコンウエハ上にM o メッシュ(径: 3 mm / 厚み: 3 0 μm)をのせたものにコロイダルグラファイトを塗布し、その上にトナーを付着させる。この際、顕微鏡で確認しながらトナーを1層程度付着させる。これを白金蒸着させた後、クロスセクションポリッシャーを用いて、加速電圧3 kV、加工時間10時間の条件で断面を作製した。 30

【0164】

作製した断面は、日立製作所製F E - S E M(S - 4 8 0 0)を用い1 0 0 0倍に拡大し観察した。

【0165】

これらを画像解析ソフト「a n a l y S I S P r o」(O L Y M P U S 社製)を用いて解析し、トナー断面の周囲長P E R I、断面積A R E Aを得た。得られたトナーの周囲長から、円相当径D s e m = 周囲長P E R I / πにより円相当径D s e mを求め、その値がコールターカウンターを用いる後述の方法により求めた重量平均粒径の± 1 0 % の幅に含まれるものを該当粒子とする。

【0166】

上記該当粒子を無作為に1 0 0個選び、それらの断面の周囲長の平均をP E R I a v . 及び断面積の平均をA R E A a v . とし下記式からトナーの形状係数SF-2を求めた。 40

【0167】

【数1】

$$S F - 2 = \frac{(P E R I a v.)^2}{A R E A a v.} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0168】

(トナーの平均円形度及びモード円形度の測定方法)

トナーの平均円形度の測定には、フロー式粒子像分析装置である「FPIA-3000型」（シスメックス社製）を用い、校正作業時の測定・解析条件で測定する。

【0169】

イオン交換水20mlに、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を適量加えた後、測定試料0.02gを加え、発振周波数50kHz、電気的出力150ワットの卓上型の超音波洗浄器分散機（例えは「VS-150」（ヴェルヴォクリーア社製など）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。

【0170】

測定には、標準対物レンズ（10倍）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）を使用する。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個のトナーを計測して、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1.98μm以上、1.9.92μm以下に限定し、トナーの平均円形度を求める。

【0171】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えはDuke Science Technical社製5100A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。

【0172】

また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.98乃至1.00であると、トナーの多くが真球に近い形状を有することを意味している。鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着力の低下がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなり好ましい。

【0173】

ここで、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.40以上0.41未満、0.41以上0.42未満、…0.99以上1.00未満及び1.00の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の円形度をいう。

（透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察によって測定されるトナー粒子の表層の平均厚みDav.、隣り合わない位置にあるArav.×0.90以下の線分の本数、及び、厚み5.0nm以下の表層の割合の測定）

トナー粒子の断面の観察は以下の方法により行うことができる。

【0174】

トナー粒子の断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を分散させた後、40の雰囲気下で2日間置き、エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用い、薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて1万～10万倍の倍率で拡大し、トナー粒子の断面を観察する。本発明においては、用いる結着樹脂と有機ケイ素重合体の中の原子の原子量の違いを利用して、原子量が大きいとコントラストが明るくなることを利用して確認を行っている。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四三酸化ルテニウム染色法及び四三酸化オスミウム染色法を用いてもよい。

【0175】

さらに、FEI社製電子顕微鏡Tecnai TF20XTを用い、加速電圧200kVでTEM明視野像を取得した。次にGatan社製EELS検出器GIF Tridiemを用い、Three Window法によりSi-K端(99eV)のEFマッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認した。

【0176】

なお、TEMにて、トナー粒子の表面の平均厚みのDav.、隣り合わない位置にあるArav.×0.90以下の線分の本数、及び、厚みが5.0nm以下の表層の

10

20

30

40

50

割合を決定するために用いられる測定対象のトナー粒子は、TEMの顕微鏡写真より得られるトナー粒子の断面積から円相当径 D_{tem} を求め、その値がコールターカウンターを用いる後述の方法により求めたトナーの重量平均粒径の ± 10 % の幅に含まれるものである。

【0177】

上記の測定対象のトナー粒子 1 個について、トナー粒子の断面の最大径である長軸 L の中点を通り、該断面を横断する直線を、長軸 L を基準として、該中点における交差角が均等（交差角は 11.25°）になるように 16 本ひく（図 1 参照）。こうして形成される中点からトナー粒子表面までの 32 本の線分をそれぞれ RAn ($n = 1$ 乃至 32)、各線分の長さを Arn 、前記 Arn の平均値を $Arav$ 、前記線分 RAn 上の前記表層の厚みを $FarN$ ($n = 1$ 乃至 32) とする。これらのパラメータを用いて、線分上の 32 箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚み DaV 、隣り合わない位置にある $Arav \times 0.90$ 以下である線分の本数、及び、表層の厚み $FRAn$ のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合を求める。10

【0178】

〔TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{temav} 。〕

TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{temav} は後述する方法で求めた。

【0179】

まず、1つのトナー粒子に対して、TEMの顕微鏡写真より得られるトナー粒子の断面積から求めた円相当径 D_{tem} を下記式に従って求める。20

【0180】

$$D_{tem} = (Ar_1 + Ar_2 + Ar_3 + Ar_4 + Ar_5 + Ar_6 + Ar_7 + Ar_8 + Ar_9 + Ar_{10} + Ar_{11} + Ar_{12} + Ar_{13} + Ar_{14} + Ar_{15} + Ar_{16} + Ar_{17} + Ar_{18} + Ar_{19} + Ar_{20} + Ar_{21} + Ar_{22} + Ar_{23} + Ar_{24} + Ar_{25} + Ar_{26} + Ar_{27} + Ar_{28} + Ar_{29} + Ar_{30} + Ar_{31} + Ar_{32}) / 16$$

この測定及び計算をトナー粒子 10 個に対して行う。得られた円相当径のトナー粒子 1 個あたりの平均値を計算したものを、トナー粒子の断面積から求めた円相当径 D_{temav} とする。30

【0181】

〔トナー粒子表層の平均厚み DaV 。〕

トナー粒子表層の平均厚み DaV は以下の方法で求めた。

【0182】

まず、1つのトナー粒子の表層の平均厚み $D_{(n)}$ を以下の方法で求めた。

【0183】

$$D_{(n)} = 軸上の 32 箇所の表層厚みの合計 / 32$$

この計算をトナー粒子 10 個に対して行った。得られたトナー粒子の表層の平均厚み $D_{(n)}$ ($n = 1$ 乃至 10) から、トナー粒子 1 個あたりの平均値を下記式に従って計算し、トナー粒子の表層の平均厚み DaV を求めた。40

$$DaV = \{ D_{(1)} + D_{(2)} + D_{(3)} + D_{(4)} + D_{(5)} + D_{(6)} + D_{(7)} + D_{(8)} + D_{(9)} + D_{(10)} \} / 10$$

【0184】

〔トナー粒子の表層の厚み $FarN$ のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合〕

表層の厚み $FarN$ のうち、厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合は以下の方法で求めた。

【0185】

まず、1つのトナー粒子に対して、以下の式に基づいて厚みが 5.0 nm 以下である表層の割合を求めた。50

(厚みが5.0 nm以下である表層の割合) = ((表面の厚みF Ar nが5.0 nm以下の数) / 32) × 100

この計算をトナー粒子10個に対して行った。トナー粒子10個について得られた計算結果の平均値を求め、それをトナー粒子の表層の厚みF Ar nのうち、厚みが5.0 nm以下である表層の割合とした。

【0186】

[隣り合わない位置にあるAr av. × 0.90以下である線分の本数]

トナー粒子の断面の最大径である長軸Lの中点からトナー粒子表面までの線分の長さAr nの平均値Ar av.は後述する方法で求めた。

【0187】

まず、1つのトナー粒子に対して、TEMの顕微鏡写真より得られるトナー粒子の断面積から求めたAr nの平均値Ar av.を下記式に従って求める。

【0188】

$$Ar av. = (Ar 1 + Ar 2 + Ar 3 + Ar 4 + Ar 5 + Ar 6 + Ar 7 + Ar 8 + Ar 9 + Ar 10 + Ar 11 + Ar 12 + Ar 13 + Ar 14 + Ar 15 + Ar 16 + Ar 17 + Ar 18 + Ar 19 + Ar 20 + Ar 21 + Ar 22 + Ar 23 + Ar 24 + Ar 25 + Ar 26 + Ar 27 + Ar 28 + Ar 29 + Ar 30 + Ar 31 + Ar 32) / 32$$

求めたAr av.に対して、Ar av. × 0.90以下である線分の本数を求める。このとき、Ar av. × 0.90以下である線分同士が隣り合っているもの(nが連続しているもの)を除く。

【0189】

これをTEM写真における隣り合わない位置にあるAr av. × 0.90以下である線分の本数とした。

【0190】

[表層の厚みF Ar nのうち、厚みが5.0 nm以下である表層の割合]

表層の厚みF Ar nのうち、厚みが5.0 nm以下である表層の割合は以下の方法で求めた。

【0191】

まず、1つのトナー粒子に対して、以下の式に基づいて厚みが5.0 nm以下である表層の割合を求めた。

(厚みが5.0 nm以下である表層の割合) = ((表面の厚みF R A nが5.0 nm以下の数) / 32) × 100

この計算をトナー粒子10個に対して行った。トナー粒子10個について得られた計算結果の平均値を求め、それをトナー粒子の表層の厚みF R A nのうち、厚みが5.0 nm以下である表層の割合とした。

【0192】

(トナー及び各種樹脂の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)及びメインピーカ分子量(Mp)の測定方法)

トナー及び各種樹脂の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)及びメインピーカ分子量(Mp)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、下記条件により測定される。

【0193】

[測定条件]

- ・カラム(昭和电工株式会社製) : Shodex GPC KF-801、KF-802、KF-803、KF-804、KF-805、KF-806、KF-807(直径8.0 mm、長さ30 cm)の7連
- ・溶離液: テトラヒドロフラン(THF)
- ・温度: 40
- ・流速: 0.6 ml/min

- ・検出器：R I
- ・試料濃度及び量：0.1質量%の試料を10μl

【0194】

[試料調製]

測定対象（トナー、各種樹脂）0.04gをテトラヒドロフラン20mlに分散、溶解後、24時間静置し、0.2μmフィルター[マイショリディスクH-25-2（東ソー社製）]で濾過し、その濾液を試料として用いる。

【0195】

検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製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を用いる、このとき、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。10

【0196】

GPCの分子量分布の作成において、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め、低分子量側は分子量約400まで測定する。

【0197】

(トナー及び各種樹脂のガラス転移温度(Tg)の測定方法)

トナー及び各種樹脂のガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC)M-DSC(商品名:Q1000、TA-インストルメンツ社製)を用いて、下記手順にて測定する。測定する試料(トナー、各種樹脂)6mgを精秤する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20乃至200の間で、昇温速度1/分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅±0.5、周波数1/minで測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移温度(Tg:)を計算する。Tgは、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値をTg()として求めたものである。20

【0198】

DSCによって測定される昇温時の吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークのピーカ面積で表されるトナー1g当たりの熱量積分値(J/g)を測定した。トナーのDSC測定によって得られたリバーシングフロー曲線の一例を図2に示した。30

熱量積分値(J/g)は、上記の測定から得られたリバーシングフロー曲線を用いて求める。計算には解析ソフトUniversal Analysis 2000 for Windows(登録商標)2000/XP Version 4.3A(TAインストルメンツ社製)を用い、Integral Peak Linearの機能を用いて、35と135での測定点を結ぶ直線と吸熱曲線とで囲まれた領域から熱量積分値(J/g)を求める。

【0199】

(トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)の測定方法)

トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)は、100μmのア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Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「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)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。40

【0200】

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。

【0201】

50

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【0202】

前記専用ソフトの「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。

【0203】

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、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2 μm 以上60 μm 以下に設定する。

【0204】

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、解析ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、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10.0質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で3.0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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」（日科機バイオス社製）の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

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

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

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

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

【実施例】

【0205】

以下に、実施例を持って本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明がない限り、質量部を示す。

【0206】

本発明で用いる荷電制御樹脂の製造例について述べる。

【0207】

<荷電制御樹脂1の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、溶

10

20

30

40

50

媒としてメタノール 255.0 質量部、2-ブタノン 145.0 質量部及び 2-プロパンオール 100.0 質量部、单量体としてスチレン 88.0 質量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 6.2 質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.6 質量部を添加して攪拌しながら常圧の還流下で加熱した。重合開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.8 質量部を 2-ブタノン 20.0 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して 5 時間攪拌を継続した。更に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.2 質量部を 2-ブタノン 20.0 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、更に常圧の還流下で 5 時間攪拌して重合を終了した。

【0208】

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を 150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルにて 100 μm 以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を 250 メッシュの篩により分級し、60 μm 以下の粒子を分別して得た。次に該粒子を 10 % の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの 20 倍量のメタノール中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 のメタノールで洗浄し、ろ過した粒子を 35 にて 48 時間真空乾燥した。

【0209】

さらに前述の真空乾燥後の粒子を 10 % の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え再溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの 20 倍量の n-ヘキサン中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 の n-ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を 35 にて 48 時間真空乾燥した。こうして得られた荷電制御樹脂は Tg が約 82 であり、メインピーク分子量 (M_p) が 19,300、数平均分子量 (M_n) が 12,700、重量平均分子量 (M_w) が 21,100 であり、酸価は 20.4 mg KOH / g であった。得られた樹脂を荷電制御樹脂 1 とする。

【0210】

<ポリエステル系樹脂(1)の製造例>

- ・テレフタル酸 : 11.1 mol
- ・ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物 (PO-BPA) : 10.8 mol

上記单量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置をオートクレーブに装着し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って 220 で Tg が 70 になるまで反応を行い、ポリエステル系樹脂(1)を得た。重量平均分子量 (M_w) は 8,200、数平均分子量 (M_n) は 3,220 であった。

【0211】

<ポリエステル系樹脂(2)の製造例>

(イソシアネート基含有プレポリマーの合成)

- | | |
|-----------------------------|-----------|
| ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 | 720.0 質量部 |
| フタル酸 | 280.0 質量部 |
| ジブチルチタンオキサイド | 2.5 質量部 |

220 にて攪拌して 7 時間反応し、更に減圧下で 5 時間反応させた後、80 まで冷却し、酢酸エチル中にイソホロンジイソシアネート 190.0 質量部と 2 時間反応し、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を得た。イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を 26.0 質量部とイソホロンジアミン 1.0 質量部を 50 で 2 時間反応させ、ウレア基を含有するポリエステルを主成分とするポリエステル系樹脂(2)を得た。得られたポリエステル系樹脂(2)の重量平均分子量 (M_w) は 25000、数平均分子量 (M_n) は 3200、ピーク分子量は 6200 であった。

【0212】

<トナー粒子 1 の製造例>

- 還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた四つ口容器中にイオン交換水 700.0

10

20

20

30

40

50

質量部と 0.1 モル / リットルの Na_3PO_4 水溶液 1000.0 質量部と 1.0 モルリットルの HCl 水溶液 24.0 質量部を添加し、高速攪拌装置 TK - ホモミキサーを用いて 12,000 rpm で攪拌しながら、60 に保持した。ここに 1.0 モル / リットル - CaCl_2 水溶液 85 質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0213】

スチレン	70.0 質量部	
n - プチルアクリレート	30.0 質量部	
ジビニルベンゼン	0.1 質量部	
ビニルトリエトキシラン	15.0 質量部	10
銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー 15 : 3)	6.5 質量部	
ポリエステル系樹脂(1)	5.0 質量部	
荷電制御剤 1 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	0.5 質量部	
荷電制御樹脂 1	0.5 質量部	
離型剤 [ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度 72.1]	10.0 質量部	

【0214】

上記材料をアトライターで 3 時間分散させて得られた重合性单量体組成物 1 を 60 で 20 分保持した。その後、重合性单量体組成物 1 に重合開始剤である tert - ブチルパーオキシペラート 14.0 質量部(トルエン溶液 50%)を添加した重合性单量体組成物 1 を水系媒体中に投入し、高速攪拌装置の回転数を 12,000 rpm に維持しつつ 10 分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を 70 に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら 5 時間反応させた。このとき水系媒体中の pH は 5.0 であった。次に、容器内を温度 85 に昇温して 5 時間維持した。その後、イオン交換水を 300.0 質量部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が 100 の蒸留を行って、重合体スラリー 1 を得た。蒸留留分は 310.0 質量部であった。30 に冷却後の重合体スラリー 1 を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が 5.6 μm のトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子 1 とした。トナー粒子 1 の処方及び条件を表 1 に示し、物性を表 7 に示した。

【0215】

<トナー粒子 2 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシラン 15.0 質量部の代わりにアリルトリエトキシラン 15.0 質量部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 2 を得た。トナー粒子 2 の処方及び条件を表 1 に示し、物性を表 7 に示した。

【0216】

<トナー粒子 3 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた n - プチルアクリレート 30.0 質量部の代わりにブチルメタクリレート 30.0 質量部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 3 を得た。トナー粒子 3 の処方及び条件を表 1 に示し、物性を表 7 に示した。

【0217】

<トナー粒子 4 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた n - プチルアクリレート 30.0 質量部の代わりに n - プチルアクリレート 29.0 質量部及びアクリル酸 1.0 質量部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 4 を得た。トナー粒子 4 の処方及び条件を表 1 に示し、物性を表 7 に示した。

【0218】

<トナー粒子 5 の製造例>

10

20

30

40

50

トナー粒子1の製造例で用いたn-ブチルアクリレート 30.0質量部の代わりにn-ブチルアクリレート 29.0質量部及びベヘニルアクリレート1.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子5を得た。トナー粒子5の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

【0219】

<トナー粒子6の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリメトキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子6を得た。トナー粒子6の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

10

【0220】

<トナー粒子7の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリイソプロポキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子7を得た。トナー粒子7の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

【0221】

<トナー粒子8の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルジエトキシクロロシラン 15.0質量部に変更し、1.0N-NaOH水溶液を2.0質量部でpHを5.0に調整した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子8を得た。トナー粒子8の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

20

【0222】

<トナー粒子9の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 50.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子9を得た。トナー粒子9の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

【0223】

<トナー粒子10の製造例>

30

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 30.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子10を得た。トナー粒子10の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

【0224】

<トナー粒子11の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 10.5質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子11を得た。トナー粒子11の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

40

【0225】

<トナー粒子12の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 9.5質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子12を得た。トナー粒子12の処方及び条件を表1に示し、物性を表7に示した。

【0226】

<トナー粒子13の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 5.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様

50

にしてトナー粒子13を得た。トナー粒子13の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0227】

<トナー粒子14の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 4.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子14を得た。トナー粒子14の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0228】

<トナー粒子15の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアリルトリエトキシシラン 5.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子15を得た。トナー粒子15の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0229】

<トナー粒子16の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアリルトリエトキシシラン 4.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子16を得た。トナー粒子16の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0230】

<トナー粒子17の製造例>

[トナー母体17の製造]

ポリエステル系樹脂(1)	60.0質量部
ポリエステル系樹脂(2)	40.0質量部
銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー15:3)	6.5質量部
荷電性制御剤1 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	0.5質量部
荷電制御樹脂1	0.5質量部

離型剤[ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1] 10.0質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、135℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎して、更に風力分級機を用いて分級することによって、重量平均粒径5.6μmのトナー母体17を得た。

【0231】

[トナー粒子17の製造]

リービッヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水700.0質量部と0.1モル/リットルのNa₃PO₄水溶液1000.0質量部と1.0モルリットルのHCl水溶液24.0質量部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液85.0質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

次にトナー母体17 100.0質量部、ビニルトリエトキシシラン 15.0質量部をヘンシェルミキサーで混合した後、TK-ホモミキサーで5,000rpmに攪拌しながら、トナー材料を投入し5分間攪拌した。ついでこの混合液を70℃ 5時間保持した。pHは5.0であった。つぎに、85℃まで昇温して5時間保持した。その後、イオン交換水を300.0質量部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100℃の蒸留を行って重合体スラリー17を得た。蒸留分は315.0質量部であった。重合体スラリー17を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.6μmのトナー粒子が得

10

20

30

40

50

られた。このトナー粒子をトナー粒子17とした。トナー粒子17の物性を表8に示した。

【0232】

<トナー粒子18の製造例>

ポリエステル系樹脂(1)	60.0 質量部
ポリエステル系樹脂(2)	40.0 質量部
銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー15:3)	6.5 質量部
荷電性制御剤1 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	0.5 質量部

荷電制御樹脂1 0.5 質量部 10

ビニルトリエトキシシラン 15.0 質量部

離型剤〔ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1〕 10.0 質量部

上記材料を、トルエン400.0 質量部に溶解して、溶解液得た。

【0233】

リーピッヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水700.0 質量部と0.1モル/リットルのNa₃PO₄水溶液1000.0 質量部と1.0モルリットルのHCl水溶液24.0 質量部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000 rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液85.0 質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

20

【0234】

次に上記溶解液100.0 質量部をTK-ホモミキサーで12,000 rpmに攪拌しながら、投入し5分間攪拌した。ついでこの混合液を70℃に5時間保持した。pHは5.0であった。つぎに、85℃まで昇温して5時間保持した。その後、イオン交換水を300.0 質量部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行って重合体スラリー18を得た。蒸留留分は310.0 質量部であった。重合体スラリー18を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.5 μmのトナー粒子が得られた。トナー粒子18の物性を表8に示した。

【0235】

30

<トナー粒子19の製造例>

「非晶性ポリエステル樹脂(1)の合成」

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物	10 mol %
ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物	90 mol %
テレフタル酸	50 mol %
フマル酸	30 mol %
ドデセニルコハク酸	20 mol %

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えたフラスコに上記のモノマーを仕込み、1時間で190℃まで上げて、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した。

40

【0236】

これらモノマーの総重量に対してジステアリン酸スズを0.7重量%投入した。さらに生成する水を留去しながら190℃から5時間かけて245℃まで温度を上げ、245℃でさらに2時間脱水縮合反応を行った。その結果、ガラス転移温度が57.2℃、酸価が13.4 mg KOH/g、水酸基価が28.8 mg KOH/g、重量平均分子量が13,400、数平均分子量が3,900、軟化点112℃の非晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0237】

「非晶性ポリエステル樹脂(2)の合成」

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物	50 mol %
-------------------------	----------

50

(両末端換算2モル付加物)	
ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物	50 mol %
(両末端換算2モル付加物)	
テレフタル酸	65 mol %

ドデセニルコハク酸
搅拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えたフラスコに上記のモノマーを投入し、1時間で200まで上げて、反応系内が均一に搅拌されていることを確認した。これらモノマーの総重量に対してジステアリン酸スズを0.7重量%投入した。さらに生成する水を留去しながら200から5時間かけて250まで温度を上げ、250でさらに2時間脱水縮合反応を行った。次いで、温度を190まで下げ、無水トリメリット酸の7mol%を徐々に投入し、190で1時間反応を継続した。その結果、ガラス転移温度が56.2、酸価が11.8mg KOH/g、水酸基価が25.8mg KOH/g、重量平均分子量が53,200、数平均分子量が6,800、軟化点112の非晶性ポリエステル樹脂(2)を得た。

【0238】

「樹脂粒子分散液(1)の調製」	
非晶性ポリエステル樹脂(1)	100.0質量部
メチルエチルケトン	50.0質量部
イソプロピルアルコール	25.0質量部

容器にメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールを投入した。その後、上記樹脂を徐々に投入して、搅拌を行い、完全に溶解させて非晶性ポリエステル樹脂(1)溶解液を得た。この非晶性ポリエステル溶解液の入った容器を65に設定し、搅拌しながら10%アンモニア水溶液を合計で5.0質量部となるように徐々に滴下し、さらにイオン交換水230.0質量部を10ml/minの速度で徐々に滴下して転相乳化させた。さらにエバポレータで減圧して脱溶剤を行い、非晶性ポリエステル樹脂(1)の樹脂粒子分散液(1)を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、140nmであった。また、樹脂粒子固体分量はイオン交換水で調整して20%とした。

【0239】

「樹脂粒子分散液(2)の調製」	
非晶性ポリエステル樹脂(2)	100.0質量部
メチルエチルケトン	50.0質量部
イソプロピルアルコール	25.0質量部

容器にメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールを投入した。その後、上記材料を徐々に投入して、搅拌を行い、完全に溶解させて非晶性ポリエステル樹脂(2)溶解液を得た。この非晶性ポリエステル樹脂(2)溶解液の入った容器を40に設定し、搅拌しながら10%アンモニア水溶液を合計で3.5質量部となるように徐々に滴下し、さらにイオン交換水230.0質量部を10ml/minの速度で徐々に滴下して転相乳化させた。さらに減圧して脱溶剤を行い、非晶性ポリエステル樹脂(1)の樹脂粒子分散液(2)を得た。樹脂粒子の体積平均粒径は、160nmであった。また、樹脂粒子固体分量はイオン交換水で調整して20%とした。

【0240】

「樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液の調製」	
樹脂粒子分散液(1) 100.0質量部(固体分20.0質量部)にビニルトリエトキシシラン20.0質量部を加えて搅拌しながら70 1時間保持した後、昇温速度20 /1hで80 で3時間保持をした。その後冷却して樹脂微粒子がゾルゲルで被覆された樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、225 nmであった。また、樹脂粒子固体分量はイオン交換水で調整して20%とした。樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液は搅拌しながら10 以下で保存し、調整後48時間以内に使用した。	40

【0241】	50
--------	----

「着色剤粒子分散液 1 の調製」	
シアノ顔料 (E C B - 3 0 8)	4 5 . 0 質量部
イオン性界面活性剤ネオゲン R K (第一工業製薬(株)製)	5 . 0 質量部
イオン交換水	1 9 0 . 0 質量部

上記成分を混合し、ホモジナイザー (IKA ウルトラタラックス) により 10 分間分散した後に、アルティマイザー (対抗衝突型湿式粉碎機: (株)スギノマシン製) を用い圧力 250 MPa で 15 分間分散処理を行い、着色剤粒子の体積平均粒径が 135 nm で、固体分量が 20 % の着色剤粒子分散液 1 を得た。

【0242】

「離型剤粒子分散液の調製」	10
オレフィンワックス (融点: 84)	6 0 . 0 質量部
イオン性界面活性剤ネオゲン R K (第一工業製薬(株)製)	2 . 0 質量部
イオン交換水	2 4 0 . 0 質量部

以上を 100 に加熱して、IKA 製ウルトラタラックス T 50 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリングホモジナイザーで 110 に加温して分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径 170 nm、固体分量 20 % の離型剤粒子分散液を得た。トナー粒子 19 の処方及び条件を表 2 に示し、物性を表 5 に示した。

【0243】

「トナー粒子 19 の作製」	20
樹脂粒子分散液 (1)	1 0 0 . 0 質量部
樹脂粒子分散液 (2)	3 0 0 . 0 質量部
樹脂粒子分散液 (1) のゾルゲル溶液	3 0 0 . 0 質量部
着色剤粒子分散液 1	5 0 . 0 質量部
離型剤粒子分散液	5 0 . 0 質量部

フラスコ中にイオン性界面活性剤ネオゲン R K を 2 . 4 質量部加えた後、以上の材料を搅拌した。次いで、1 N の硝酸水溶液を滴下して pH 3 . 8 にした後、これにポリ硫酸アルミニウム 0 . 4 質量部を加え、ウルトラタラックスで分散を行った。加熱用オイルバスでフラスコを搅拌しながら 48 まで加熱した。48 で 40 分保持した後、ここに樹脂粒子分散液 (3) ゾルゲル溶液 300 . 0 質量部の混合液を緩やかに追加した。

【0244】

その後、1 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して系内の pH を 7 . 0 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、搅拌を継続しながら徐々に 85 まで加熱し、85 で 4 時間保持した。その後、イオン性界面活性剤ネオゲン R K を 2 . 0 質量部加え、95 で 5 時間反応を行った。反応終了後、冷却、濾過を行った。40 のイオン交換水 5 L に再分散し、15 分間搅拌翼 (300 rpm) で搅拌し、ろ過を行った。

【0245】

この再分散とろ過の洗浄を繰り返し、電気伝導度 7 . 0 $\mu S / cm$ 以下となったところで、洗浄を終了し、トナー粒子 19 を得た。トナー粒子 19 の物性を表 8 に示した。

【0246】

<トナー粒子 20 の製造例>

トナー母体 17 100 . 0 質量部をヘンシェルミキサーで高速搅拌機中で搅拌しながら、トルエン 10 . 0 質量部とエタノール 5 . 0 質量部と水 5 . 0 質量部とビニルトリエトキシシラン 15 . 0 質量部を 85 で 5 時間反応させた有機ケイ素重合体溶解液を 3 . 5 質量部噴霧する。

【0247】

そして、粒子を入口温度 80 、出口温度 45 の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させて、乾燥及び重合を行った。得られた処理トナーを同様にして、処理トナー 100 . 0 質量部に対し前記有機ケイ素重合体溶解液 3 . 5 質量部をヘンシェルミキサー内で噴霧して、入口温度 80 、出口温度 45 の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させた。

【0248】

50

20

30

40

50

同様に有機ケイ素重合体溶解液の噴霧と乾燥を合計10回繰り返してトナー粒子20を得た。トナー粒子20の物性を表8に示した。

【0249】

<トナー粒子21の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたスチレンモノマー 70.0質量部の代わりにスチレンモノマー 60.0質量部、n-ブチルアクリレート 30.0質量部の代わりにn-ブチルアクリレート 40.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子21を得た。トナー粒子21の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0250】

<トナー粒子22の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いた銅フタロシアニン 6.5質量部をピグメントイエロー155(P.Y.155) 6.0質量部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子22を得た。トナー粒子22の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0251】

<トナー粒子23の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いた銅フタロシアニン 6.5質量部をピグメントレッド122(P.R.122) 8.0質量部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子23を得た。トナー粒子23の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0252】

<トナー粒子24の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いた銅フタロシアニン 6.5質量部をカーボンブラック 10.0質量部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子24を得た。トナー粒子24の処方及び条件を表2に示し、物性を表8に示した。

【0253】

<比較トナー粒子1の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 2.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子1を得た。比較トナー粒子1の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0254】

<比較トナー粒子2の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにビニルトリエトキシシラン 1.5質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子2を得た。比較トナー粒子2の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0255】

<比較トナー粒子3の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにテトラエトキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子3を得た。比較トナー粒子3の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0256】

<比較トナー粒子4の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりに3-メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン 15.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子4を得た。比較トナー粒子4の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

10

20

30

40

50

【0257】

<比較トナー粒子5の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりに3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 15.0質量部に変更した。さらに、容器内を温度85に昇温して5時間維持したところの温度85を70に変更し、5時間のところを10時間に変更し、蒸留を行わなかった以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子5を得た。比較トナー粒子5の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0258】

<比較トナー粒子6の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりに3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 15.0質量部に変更した。さらに、内温を70に昇温させのところの内温を80に変更し、次に、容器内を温度85に昇温して5時間維持したところの温度85を80に変更し、5時間のところを10時間に変更し、蒸留を行わなかった以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子6を得た。比較トナー粒子6の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0259】

<比較トナー粒子7の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりに3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 3.1質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子7を得た。比較トナー粒子7の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0260】

<比較トナー粒子8の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアリルトリエトキシシラン 2.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子8を得た。比較トナー粒子8の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0261】

<比較トナー粒子9の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアリルトリエトキシシラン 1.5質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子9を得た。比較トナー粒子9の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0262】

<比較トナー粒子10の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部の代わりにアミノプロピルトリメトキシシラン 11.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子10を得た。比較トナー粒子10の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0263】

<比較トナー粒子11の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 15.0質量部を0.0質量部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー粒子11を得た。比較トナー粒子11の処方及び条件を表3に示し、物性を表9に示した。

【0264】

<比較トナー粒子12の製造例>

高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中に、イオン交換水900.0質量部とポリビニルアルコール95.0質量部を添加し、回転数1300rpmにて攪拌しながら、55に加熱して水系分散媒とした。

10

20

30

40

50

【0265】

(モノマー分散液の組成)

スチレン	70.0 質量部
n-ブチルアクリレート	30.0 質量部
カーボンブラック	10.0 質量部
サリチル酸シラン化合物	1.0 質量部
離型剤(ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1)	10.0 質量部

上記材料をアトライターで3時間分散させた後、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート 14.0 質量部を添加してモノマー分散液を調製した。

【0266】

10

次に、得られたモノマー分散液を、上記の四つ口フラスコ内の分散媒中に投入し、上記の回転数を維持しつつ10分間の造粒を行なった。続いて、50 rpmの攪拌下において、55で1時間、次に、65で4時間、更に、80で5時間の重合を行なった。上記の重合の終了後、スラリーを冷却し、精製水で洗浄を繰り返すことにより分散剤を除去した。更に洗浄、乾燥を行なうことにより、母体となるブラックトナー粒子を得た。重量平均粒子径は5.70 μmであった。

【0267】

酢酸イソアミル2質量部とケイ素化合物としてテトラエトキシシラン3.5質量部、メチルトリエトキシシラン0.5質量部を混合した溶液に0.3質量部%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を3.0質量部投入し、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌することにより、酢酸イソアミル、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランの混合溶液Aを調整した。

20

【0268】

母体のブラックトナー粒子1.0質量部を0.3質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液30.0質量部に上記混合溶液Aを投入し、29.0質量%NH₄OH水溶液5.0質量部を混合し、室温(25)で12時間攪拌した。エタノールで洗浄後、精製水で洗浄し、粒子を濾別、乾燥することにより、比較トナー粒子12を得た。得られたトナーの重量平均粒子径は5.8 μmであった。比較トナー粒子12の物性を表9に示した。

【0269】

30

<比較トナー粒子13の製造例>

トナー粒子26の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン15.0質量部を0.0質量部に変更した以外はトナー粒子26の製造例と同様にして比較トナー粒子13を得た。比較トナー粒子13の物性を表9に示した。

【0270】

<比較トナー粒子14の製造例>

トナー粒子27の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン15.0質量部を0.0質量部に変更した以外はトナー粒子27の製造例と同様にして比較トナー粒子14を得た。比較トナー粒子14の物性を表9に示した。

【0271】

40

<トナー粒子1の表層の観察>

トナー粒子1に関し、FEI社製電子顕微鏡Technai TF20XTを用い、加速電圧200kVでTEM明視野像を取得した。取得したTEM像から、Gatan社製EELS検出器GIFTriidieを用い、Three Window法によりSi-K端(99eV)のEFマッピング像を取得した。取得したマッピング像からトナー粒子1はケイ素を有する表層で覆われていることが確認された。また、ケイ素を有する表層の厚みは上記の透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて求めた厚みと同様であることが確認された。

【0272】

<トナー粒子2乃至24の表層の観察>

50

トナー粒子1の表層の観察においてトナー粒子1をトナー粒子2乃至25に変更した以外はトナー粒子1の表層の観察と同様にしてトナー粒子2乃至24の表層の観察を行った。トナー粒子2乃至24もトナー粒子1と同様にケイ素を有する表層で覆われていることが確認された。また、ケイ素を有する表層の厚みは上記の透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて求めた厚みと同様であることが確認された。

【0273】

<比較トナー粒子1乃至14の表層の観察>

トナー粒子1の表層の観察においてトナー粒子1を比較トナー粒子1乃至14に変更した以外はトナー粒子1の表層の観察と同様にして比較トナー粒子1乃至14の表層の観察を行った。比較トナー1乃至14はケイ素を有する表層で覆われていない部分が存在することが確認された。10

【0274】

<トナー1の製造例>

トナー粒子1 100.0質量部に対し、BET法による比表面積が $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、ヘキサメチルジシラザン4質量%、100cpsのシリコーンオイル3質量%で表面を疎水化処理された疎水性シリカ0.5質量部とBET法による比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化アルミニウム0.2質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合して得られたトナーをトナー1とする。トナー1の物性を表4に示す。

【0275】

<トナー2乃至24の製造例>

トナー1の製造例においてトナー粒子1をトナー粒子2乃至24に変更した以外はトナー1の製造例と同様にしてトナー2乃至24を得た。トナー2乃至24の物性を表4及び5に示す。20

【0276】

<比較トナー1乃至14の製造例>

トナー1の製造例においてトナー粒子1を比較トナー粒子1乃至14に変更した以外はトナー1の製造例と同様にして比較トナー1乃至14を得た。比較トナー1乃至14の物性を表6に示す。

【0277】

「トナー1乃至24、及び、比較トナー1乃至14の洗浄後の物性評価」

トナー1を1.0質量部、イオン交換水100.0質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01質量部の混合液を5分間超音波分散して、遠心分離を行った。ろ過物の上部20%を採取した。得られたろ過物を乾燥して洗浄後のトナー1の物性を測定したところ、トナー粒子1の物性の結果(表7)と同じであった。30

【0278】

また、トナー2乃至24、及び、比較トナー1乃至14についても同様の操作をし、洗浄後のトナーを得て物性を測定したところ、それぞれトナー粒子2乃至24、及び比較トナー粒子1乃至14と同様の結果であった。

【0279】

(実施例1)

トナー1を用いて以下の評価を行った。評価結果を表10に示した。40

【0280】

<環境安定性及び現像耐久性の評価>

図3に記載した構成を有するタンデム方式のレーザービームプリンタHP Color Laser Jet Enterprise CP4525dn(Hewlett Packard社製)のトナーカートリッジにトナー1を240g装填した。そして、そのトナーカートリッジを低温低湿L/L(10/15%RH)、常温常湿N/N(25/50%RH)、超高温高湿SHH(32.5/90%RH)の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後のトナーカートリッジを上記CP4525dnに取り付け、初期のベタ画像(トナー載り量0.40mg/cm²)を印刷する。その後、1.50

0 % の印字比率の画像を 20,000 枚まで印刷する。20,000 枚印刷を行った後に再度ベタ画像を出力し、初期と 20,000 枚印刷後のベタ画像の濃度とカブリ、20,000 枚印刷後の部材汚染及びクリーニング性の評価を行った。なお、転写紙は 70 g / m² の A4 サイズを用い、A4 ヨコ方向に印字した。

【0281】

(画像濃度の評価)

SPI 補助フィルターを装着した、マクベス濃度計 (RD-914; マクベス社製) を用いて、初期のベタ画像及び 20,000 枚印刷後のベタ画像の定着画像部の画像濃度を測定した。なお、画像濃度の評価基準は下記のとおりである。

- A : 1.45 以上
- B : 1.40 以上、1.45 未満
- C : 1.30 以上、1.40 未満
- D : 1.25 以上、1.30 未満
- E : 1.20 以上、1.25 未満
- F : 1.20 以下

10

【0282】

(カブリの評価)

初期の 0 % の印字比率の画像及び 20,000 枚印刷後の 0 % の印字比率の画像において、「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定した印刷画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度 (%) を算出した。そのカブリ濃度の結果を下記の基準に基づいて画像カブリを評価した。

20

- A : 1.0 % 未満
- B : 1.0 % 以上、1.5 % 未満
- C : 1.5 % 以上、2.0 % 未満
- D : 2.0 % 以上、2.5 % 未満
- E : 2.5 % 以上、3.0 % 未満
- F : 3.0 % 以上

【0283】

(部材汚染評価)

部材汚染は 20,000 枚印刷後に、印刷の前半部分がハーフトーン画像 (トナー載り量 0.25 mg / cm²) で印刷の後半部分がベタ画像 (トナー載り量 0.40 mg / cm²) である画像を印刷し、下記基準に従い評価した。

30

【0284】

A : 現像ローラ上にも、ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも排紙方向の縦スジは見られない。

B : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 1 乃至 2 本あるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジは見られない。

C : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 3 乃至 5 本あるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジがほんの少し見られる。しかし、画像処理で消せるレベル。

40

D : 現像ローラの両端に周方向の細いスジが 6 乃至 20 本あり、ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも細かいスジが数本見られる。画像処理でも消せない。

E : 現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に 21 本以上のスジが見られ、画像処理でも消せない。

【0285】

(トナーの摩擦帯電量の測定)

トナーの摩擦帯電量は、以下に示す方法によって求めた。まず、トナーと負帯電極性トナー用標準キャリア (商品名: N-01、日本画像学会製) を低温低湿 (10 / 15 % RH)、常温常湿 (25 / 50 % RH)、超高温高湿 SHH (32.5 / 90 % RH) の各環境下でそれぞれ 24 時間放置する。放置後にトナーと標準キャリアをトナーの質

50

量が 5 . 0 質量 % となるように各環境下でターブラミキサを用いて 1 2 0 秒間混合し、二成分系現像剤を得る。次に、この二成分系現像剤を混合後 1 分以内に常温常湿 (2 5 / 5 0 % R H) の環境下で、底部に目開き 2 0 μm の導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の質量差と、容器に接続されたコンデンサに蓄積された電位とを測定する。この際、吸引圧を 4 . 0 k P a とする。前記吸引前後の質量差、蓄電された電位及びコンデンサの容量から、下記式を用いてトナーの摩擦帯電量を算出する。

【 0 2 8 6 】

なお、測定に使用する負帯電極性トナー用標準キャリア（商品名：N - 0 1、日本画像学会製）は 2 5 0 メッシュを通過したものを使用する。

$$Q (C / \text{kg}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

Q : 荷電制御樹脂及びトナーの摩擦帯電量

C (μF) : コンデンサの容量

V (v o l t) : コンデンサに蓄積された電位

W₁ - W₂ (g) : 吸引前後の質量差

【 0 2 8 7 】

(クリーニング性の評価)

クリーニング性の評価は、2 0 , 0 0 0 枚印刷後に、各環境下で印字率 5 % のベタ画像を出力した際の、クリーニングブレードからのトナーのすり抜けの発生により評価した。さらにこの評価を行った後、0 の環境で 2 4 時間放置後し、同様の評価を行った。評価ランクは以下の通りである。

A : すり抜けなし。

B : 画像には出ないがすり抜けあり。

C : 画像には出ないが、帶電部材の汚染につながるすり抜けあり。

D : 画像に出るすり抜けあり。

E : 画像に出るすり抜けが顕著。

【 0 2 8 8 】

< 低温定着性の評価 (低温オフセット終了温度) >

H P 製レーザービームプリンタ C P 4 5 2 5 d n の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した。この改造後の C P 4 5 2 5 d n を用いて、プロセススピ - ド 2 3 0 m m / s e c で、トナー載り量が 0 . 4 m g / c m² の未定着トナー画像を受像紙にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

【 0 2 8 9 】

定着性は、キムワイプ [S - 2 0 0 (株式会社クレシア)] を用い、7 5 g / c m² の荷重をかけて定着画像を 1 0 回こすり、こすり前後の濃度低下率が 5 % 未満になる温度を低温オフセット終了温度とした。評価は、常温常湿 (2 5 / 5 0 % R H) で実施した。

【 0 2 9 0 】

< 保存安定性の評価 >

(保存性の評価)

1 0 g のトナー 1 を 1 0 0 m l ガラス瓶にいれ、温度 5 5 、湿度 2 0 % で 1 5 日間放置した後に目視で判定した。

A : 変化なし

B : 凝集体があるが、すぐにはぐれる

C : ほぐれにくい凝集体が発生

D : 流動性なし

E : 明白なケーキング

【 0 2 9 1 】

< 長期保存性の評価 >

約 1 0 g のトナーを 1 0 0 m l ガラス瓶にいれ、温度 4 5 、湿度 9 5 % で 3 力月間放置した後に目視で判定した。

10

20

30

40

50

A : 変化なし

B : 凝集体があるが、すぐにほぐれる

C : ほぐれにくい凝集体が発生

D : 流動性なし

E : 明白なケーキング

【0292】

< 実施例 2 乃至 22 >

実施例 1 のトナー 1 をトナー 2 乃至 22 に変更した以外は実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 10 及び表 11 に示した。

【0293】

10

< 比較例 1 乃至 14 >

実施例 1 の比較トナー 1 を比較用トナー 1 乃至 14 に変更した以外は実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 12 に示した。

【0294】

【表1】

【0 2 9 5】		トナー粒子	トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4	トナー粒子5	トナー粒子6	トナー粒子7	トナー粒子8	トナー粒子9	トナー粒子10	トナー粒子11	トナー粒子12
モノマー モル比 ヒニルベンゼン	スチレン	質量部	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
	-ブチルアクリルート	質量部	30.0	30.0	0.0	29.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	-ブチルメタクリルート	質量部	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	アクリル酸	質量部	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベヘンアクリルート	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ヒニルベンゼン	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	シラン1	ヒニルトリエキシ (質量部)	アリルトリエキシ (質量部)	シラン1	シラン	ヒニルトリエキシ シラン								
	シラン	添加量	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	ポリエステル系樹脂	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒剤	種類	ヘヘン触へニル 質量部	ヘヘン触へニル 100											
	触点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	吸热量(j/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剤	着色種	錫フタロシアニン 質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	負荷電性 制御剤	荷電抑制脂1 質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶浴性開 始剤	種類	-ブチルバーオ キシビハレート												
	添加量	質量部	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	保持時間 (時間)	5h												
重合条件	反応1	pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	温度	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	保持時間 (時間)	5h												
反応3	反応2	pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
反応3	保持時間 (時間)	5h												
	pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

【表2】

【 0 2 9 6 】

【表3】

		トナー粒子		比歎トナー粒子		比歎トナー粒子		比歎トナー粒子											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
モード	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0				
	「アクリルート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0				
	「チルタリート	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	アリル酸	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	ベニシアクリルート	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	ジビニルベンゼン	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
ラン	ラン1	質量部	ピニルトリエトキシラジカルエキシラン	3-メタクリロキシラジカルエキシラン															
	ラン2	添加量 (質量部)	2.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
	ラン3	添加量 (質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
ポリエスチル系樹脂	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				
	ラン	添加量 (質量部)	ニル																
	质量部	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00				
	能点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1				
着色剤	吸熱量(ルカ)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3				
	着色剤	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5				
食毒性	食毒性制御剤1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
	食毒性制御剤2	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
	食毒性制御剤3	質量部	オキシダブルーオキシダブルー																
溶溶性開始剤	添加量	質量部	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0				
	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70				
	保持時間(分钟)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h				
重合条件	反応1	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1				
	反応2	温度	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85				
	反応3	保持時間(分钟)	5h																
重合条件	反応1	pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0				
	反応2	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
重合条件	反応3	pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0				

【表4】

	トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-9	トナ-10	トナ-11	トナ-12
TH不溶分(%)	27.4	28.1	27.5	27.6	27.5	27.3	27.5	48.2	43.5	22	21.5	
平均円形度	0.983	0.983	0.983	0.983	0.983	0.982	0.983	0.981	0.983	0.974	0.974	
モル円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
重量平均分子量	33200	33200	33300	33400	33400	34000	34000	34100	34000	33400	33500	
重量平均分子量/数平均分子量	11.4	13.7	11.8	11.8	11.7	11.3	11.5	11.7	11.5	11.3	11.5	
トナ-粒子の平均直径 から寸相当径 Diameter (μm)	5.6	5.4	5.6	5.6	5.5	5.6	5.5	5.4	5.6	5.6	5.5	
重量平均粒径 (μm)	5.6	5.4	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	
数平均粒径 (μm)	5.2	5.1	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.3	5.2	5.2	5.2	
吸熱メノンピーク温度 (℃)	70.4	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	70.1	70.5	
熱容量分量 (J/g)	19.3	19.7	19.5	19.6	19.6	19.4	19.3	19.3	19.3	19.1	19.0	
ガラス転移点 (℃)	47.6	49.6	48.5	48.9	49.0	49.1	49.2	50.1	50.2	49.1	50.2	
80°C粘度 (Pa·S)	19000	19000	19000	19200	19300	18500	19000	19800	18800	18800	19600	
形状係数SS-2	180	183	178	190	188	178	195	165	215	196	177	176

【0 2 9 8】

【表5】

	トナ- 0 2 9 9	トナ-13	トナ-14	トナ-15	トナ-16	トナ-17	トナ-18	トナ-19	トナ-20	トナ-21	トナ-22	トナ-23	トナ-24
THF不溶分(%)	173	16.8	17.9	17	27.5	27.6	27.4	27.4	27.4	27.3	27.4	27.4	27.1
平均分子量	0974	0974	0972	0972	0973	0974	0972	0972	0972	0973	0973	0973	0973
モード分子量	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
重量平均分子量	34200	34100	34700	34600	62000	24600	40800	61000	32700	33000	33100	33200	
重量平均分子量 球形平均分子量	112	112	110	112	23.4	17.4	19.4	21.4	11.1	11.2	11.3	11.4	
トナー粒子の断面積 から円相当径 Diameter (μm)	5.4	5.4	5.4	5.5	5.6	5.5	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.5	
重量平均粒径 (μm)	5.6	5.6	5.6	5.7	5.6	5.5	5.5	5.6	5.5	5.5	5.6	5.5	5.6
個数平均粒径 (μm)	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
融点インピーダンス(℃)	703	70.4	70.1	70.6	70.4	70.4	70.5	70.4	70.0	70.2	70.5	70.5	70.4
熱量積分値 (J/g)	192	18.9	19.4	19.4	19.3	19.1	19.2	19.3	19.0	19.5	19.3	19.1	
ガラス転移点(℃)	50.4	50.4	50.3	50.3	51.6	51.2	51.4	51.6	40.3	48.1	48.5	47.8	
80℃剛度 (Pa/S)	18500	19000	18800	18700	19300	17400	16800	18500	18800	19000	19100		
形状係数SF-2	169	158	167	165	190	192	194	191	183	181	180	184	

【表6】

	トナ- 比較トナ-1	比較トナ-2	比較トナ-3	比較トナ-4	比較トナ-5	比較トナ-6	比較トナ-7	比較トナ-8	比較トナ-9	比較トナ-10	比較トナ-11	比較トナ-12	比較トナ-13	比較トナ-14
THF不溶分(%)	14.1	13.8	12.1	34.3	34.4	34.4	15.8	15.4	14.2	12.6	9.8	10.4	8.9	9.2
平均分子量	0.978	0.991	0.992	0.992	0.998	0.992	0.978	0.978	0.991	0.992	0.994	0.992	0.973	0.971
モード分子量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量	36500	34200	34100	37200	37400	29400	35200	34500	34200	34100	34300	34500	25200	41500
重量平均分子量/数平均分子量	11.4	10.8	10.9	11.5	11.8	9.8	10.8	11.4	10.8	11.4	12.3	11.4	11.5	18.8
トナー粒子の断面積 から円柱直径 $D_{cylinder} (\mu\text{m})$														
垂直平均粒径(μm)	5.7	5.6	5.5	5.7	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.7
垂直平均粒径(μm)	5.2	5.3	5.3	5.2	5.1	5.2	5.8	5.2	5.3	8.4	5.8	7	5.3	5.3
導熱メソインピーブル温度(℃)	70.6	70.1	70.8	70.6	70.4	70.3	70.5	70.6	70.1	70.3	70.3	70.8	70.6	70.3
熱容量分率(J/g)	192	194	193	194	193	194	198	192	194	191	191	196	193	19
ガラス転移点(℃)	50.1	50.3	49.9	50.9	50.4	50.6	50.1	50.1	50.3	50.6	50.7	50.9	50.1	50.3
80℃粘度(PaS)	19200	19400	19200	19500	19100	16000	19400	19200	19400	19300	19800	19100	18500	17900
粘度系数SS-2	148	138	125	130	133	131	129	128	126	118	119	120	118	121

【0 3 0 0】

【表7】

トナー粒子	トナー粒子 1	トナー粒子 2	トナー粒子 3	トナー粒子 4	トナー粒子 5	トナー粒子 6	トナー粒子 7	トナー粒子 8	トナー粒子 9	トナー粒子 10	トナー粒子 11	トナー粒子 12
有機ケイ素化合物	ビニルトリエトキシジラン	アリルトリエトキシジラン	ビニルトリエトキシジラン									
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基											
表層の平均厚みDav.(nm)	15.5	10.8	15.2	15.3	15.0	15.1	15.3	14.8	44.9	25.2	10.2	8.5
隣り合わない位置にある Arav. × 0.90以下である部分 の本数	2	2	2	2	2	2	3	2	3	3	2	2
トナー粒子の表面のESCAを用いた 測定における、ケイ素濃度(atomic%)	15.2	13.2	13.5	13.8	13.6	13.5	13.8	12.7	20.2	18.5	14.6	13.2
厚みが5.0nm以下の表層の割合 (%)	12.5	20.4	15.0	15.2	15.2	15	15.2	21.5	3.1	7.8	18.8	25
製造方法	第一製法											
式(1)のケイ素原子に結合している メチル基(>CH-Si)の有無	有り	無し	有り									
式(2)のケイ素原子に結合している メチレン基(-CH2-Si)の有無	無し	有り	無し									

【0301】

【表 8】

トナー粒子	トナー粒子 13	トナー粒子 14	トナー粒子 15	トナー粒子 16	トナー粒子 17	トナー粒子 18	トナー粒子 19	トナー粒子 20	トナー粒子 21	トナー粒子 22	トナー粒子 23	トナー粒子 24
有機ケイ素化合物	ビニルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン	アリルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン アリルトリエトキシラン										
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基											
表層の平均厚みDav.(nm)	6.9	5.2	10.0	7.9	14.8	14.7	15.1	14.4	15.8	15.2	15.3	15.4
隣り合わない位置にある Arav. × 0.90以下である様分 の本数	2	1	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2
トナー粒子の表面のESCAを用いた 測定における、ケイ素濃度(atomic%)	10.2	5.2	12.1	11.5	12.3	12.6	12.9	12.8	15.1	15.5	15.3	15.1
厚みが5.0nm以下の表層の割合 (%)	27.2	29.8	21.5	23.8	21.9	0	0	28.1	12.1	12.2	12.5	12
製造方法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第二製法	第三製法	第四製法	第五製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法
式(1)のケイ素原子に結合している メチル基(>CH—Si)の有無	有り	有り	有り	有り	無し	有り						
式(2)のケイ素原子に結合している メチレン基(-CH ₂ -Si)の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0302】

【表9】

トナー粒子	比較トナー粒子1	比較トナー粒子2	比較トナー粒子3	比較トナー粒子4	比較トナー粒子5	比較トナー粒子6	比較トナー粒子7	比較トナー粒子8	比較トナー粒子9	比較トナー粒子10	比較トナー粒子11	比較トナー粒子12	比較トナー粒子13	比較トナー粒子14
有機ケイ素化合物	ビニルトリエトキシジラン	アリルトリエトキシジラン	なし	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシジラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシジラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシジラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシジラン	アリルトリエトキシジラン	アリルトリエトキシジラン	アミノプロピルトリエトキシジラン	-	メチルトリエトキシジラン	-	-
式(Z)中のR2, R3, R4	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基
表面の平均厚みDav.(nm)	42	4	14	3.5	24	3.7	2.2	4	3.9	24	0	24	0	0
疊り合わない位置にあるArav. × 0.9以下である部分の本数	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
トナー粒子の表面のESCAを用いた測定における、ケイ素濃度(atomic%)	42	23	25.4	8.7	42	82	3.8	38	2.1	0	0	26	0	0
重みから0nm以下の表面の割合(%)	77.5	88.7	50	94.4	100	97.2	100	78.1	93.3	0	0	96.8	0	0
製造方法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法
式(1)のケイ素原子に結合しているメチル基(>CH-Si)の有無	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
式(2)のケイ素原子に結合しているメチレン基(-CH ₂ -Si)の有無	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0303】

【表10】

		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	
保存安定性		トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-9	トナ-10	トナ-11	トナ-12	
NN	初期	保存性 (55°C/95%RH/30日) 摩擦帶電量 (μC/g)	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	長期保存性 (45°C/95%RH/30月) 摩擦帶電量 (μC/g)	-40.1	-40.4	-40.2	-40.3	-40.2	-40.1	-40	-42.8	-41.2	-40.1	-39.8	
	初期	カブリ	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.2(A)							
	初期	濃度	1.5(A)	1.49(A)	1.52(A)	1.51(A)	1.50(A)	1.49(A)	1.5(A)	1.49(A)	1.5(A)	1.48(A)	1.48(A)	
	初期	カブリ	0.4(A)	0.7(A)	0.5(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.7(A)	0.8(A)	
	初期	濃度	1.5(A)	1.48(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.5(A)	1.49(A)	1.5(A)	1.48(A)	1.48(A)	
	初期	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	クリーニング性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	0°C環境	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	クリーニング性 摩擦帶電量 (μC/g)	-43.4	-44.2	-43.3	-43.1	-41.2	-43.1	-42.7	-42.5	-42.5	-43.1	-41.2	-40.5
LL	初期	カブリ	0.4(A)	0.6(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.6(A)
	初期	濃度	1.51(A)	1.48(A)	1.47(A)									
	初期	カブリ	0.4(A)	0.7(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.6(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.6(A)
	初期	濃度	1.51(A)	1.47(A)	1.48(A)	1.47(A)								
	初期	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	クリーニング性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	0°C環境	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	クリーニング性 摩擦帶電量 (μC/g)	-37.6	-37.4	-37.4	-38.7	-38.6	-39.1	-38.7	-38.6	-41.8	-40.5	-39.8	-39.5
	初期	カブリ	0.7(A)	0.9(A)	0.2(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.5(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.2(A)	0.2(A)	0.5(A)	0.6(A)
	初期	濃度	1.5(A)	1.47(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.50(A)	1.48(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.5(A)	1.5(A)	1.48(A)	1.48(A)
SH	初期	カブリ	0.7(A)	0.9(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.3(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.7(A)	0.8(A)
	初期	濃度	1.49(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.48(A)	1.39(C)	1.47(A)	1.45(A)	1.45(A)	1.5(A)	1.5(A)	1.48(A)	1.48(A)
	初期	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
SHH	初期	クリーニング性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	初期	0°C環境	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
SHH	初期	クリーニング性 低温定着性	115	115	115	115	115	115	115	115	135	130	115	115

【表 1 1】

		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		トナ-14		トナ-15		トナ-16		トナ-17		トナ-18		トナ-19		トナ-20		トナ-21		トナ-22		実施例21		実施例23	
0 3 0 5	保存安定性	保存性 (56°C/15日) 長期保存性 (45°C/95% 3ヶ月)		A	B	A	B	A	B	C	B	C	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
		初期		-39.5	-36.8	-39.4	-39	-40	-40.1	-39.8	-40.4	-40	-40.1	-39.8	-40.4	-40.0	-40.4	-40.0	-40.4	-41.3	-38.8	-40.3	-40.3	-40.3	-40.3	-40.3	-40.3	-40.3	-40.3		
		初期		力ブリ	0.6(A)	0.7(A)	0.5(A)	0.5(A)	0.2(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)										
		初期		濃度	1.47(A)	1.47(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.46(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.49(A)	1.49(A)	1.51(A)	1.51(A)	1.51(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.50(A)	1.50(A)		
		初期		力ブリ	0.7(A)	0.8(A)	0.6(A)	0.6(A)	1.0(B)	0.3(A)	0.7(A)																				
		初期		濃度	1.46(A)	1.46(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.45(A)	1.45(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.49(A)	1.48(A)																	
		初期		部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
		初期		クリーニング性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
		初期		クリーニング性	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
		初期		摩擦帶電量	-40.1	-35.6	-39.9	-39.8	-42.5	-41.2	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-40.5	-43.5	-44.5	-40.8	-43.1	-43.1	-43.1	-43.1	-43.1	-43.1	-43.1	
SHH	環境安定性 及び 現象耐久性	初期		力ブリ	0.6(A)	0.7(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.9(A)	0.9(A)	0.3(A)	0.6(A)	0.5(A)	0.2(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)										
		初期		濃度	1.45(A)	1.45(A)	1.44(B)	1.44(B)	1.42(B)	1.42(B)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.47(A)	1.47(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.51(A)	1.50(A)							
		初期		力ブリ	0.6(A)	0.8(A)	0.6(A)	0.6(A)	1.0(B)	0.3(A)	0.7(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.5(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.3(A)											
		初期		濃度	1.44(B)	1.42(B)	1.44(B)	1.44(B)	1.41(B)	1.41(B)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.48(A)	1.47(A)																
		初期		部材汚染	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
		初期		クリーニング性	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
		初期		0°C環境	クリーニング性	B	B	B	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
		初期		摩擦帶電量	-39	-38.4	-38.9	-38.2	-38.6	-39.8	-39.5	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.4	-37.8	-38.9	-35.9	-37.1	-37.1	-37.1	-37.1	-37.1	-37.1	-37.1	
		初期		力ブリ	1.0(B)	1.2(B)	1.2(B)	1.3(B)	1.3(B)	1.3(B)	1.41(B)	1.41(B)	1.46(A)	0.9(A)	0.7(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.7(A)								
		初期		濃度	1.44(B)	1.42(B)	1.42(B)	1.43(B)																							
SHH	20,000枚 耐久後	初期		力ブリ	1.2(B)	1.6(C)	1.4(B)	1.4(B)	1.6(C)	1.6(C)	1.0(B)	1.2(B)	1.3(B)	0.7(A)																	
		初期		濃度	1.4(B)	1.39(C)	1.4(B)	1.39(C)	1.39(C)	1.39(C)	1.45(A)	1.48(A)																			
		初期		部材汚染	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
		初期		クリーニング性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
		初期		0°C環境	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
低温オフセット終了温度(°C)		115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115		

【表 1 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	
		比較トナ-1	比較トナ-2	比較トナ-3	比較トナ-4	比較トナ-5	比較トナ-6	比較トナ-7	比較トナ-8	比較トナ-9	比較トナ-10	比較トナ-11	比較トナ-12	比較トナ-13	比較トナ-14	
保存安定性 (55°C/95%3カ月)	初期	C	C	D	C	C	B	C	C	C	C	C	E	B	E	
	摩擦帶電量 (μC/g)	-38.2	-38	-45.2	-39.2	-38.2	-41.2	-41.6	-38.2	-38	-8.2	-32.1	-38	30.5	29.9	
	力アブリ	0.3(A)	0.4(A)	0.8(A)	0.5(A)	0.9(A)	0.3(A)	1.1(B)	0.3(A)	0.4(A)	0.38(F)	0.2(A)	4.8(F)	5.5(F)		
	濃度	1.42(B)	1.41(B)	1.38(C)	1.4(B)	1.38(C)	1.42(B)	1.41(B)	1.42(B)	1.41(B)	0.89(F)	0.67(F)	1.41(B)	0.71(F)	0.72(F)	
	力アブリ	0.7(A)	0.8(A)	1.2(B)	0.8(A)	1.2(B)	0.6(A)	1.5(G)	0.7(A)	0.8(A)	6.4(F)	4.3(F)	5.8(F)	6.2(F)		
	濃度	1.38(G)	1.37(C)	1.34(C)	1.31(C)	1.35(C)	1.39(G)	1.37(C)	1.38(C)	1.37(G)	0.87(F)	0.62(F)	1.37(C)	0.68(F)	0.69(F)	
	部材汚染	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	E	E	E	
	クリーニング性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	E	E	E	
	0°C環境	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	C	E	E	
	クリーニング性	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	C	E	E	
環境安定性 及く 現象耐久性	初期	摩擦帶電量 (μC/g)	-50.1	-50.5	-52.1	-41.9	-43.5	-42.5	-45.4	-50.1	-50.5	-10.4	-36.4	-49.6	34.1	33.6
	力アブリ	1.1(B)	1.5(C)	1.6(C)	0.9(A)	1.6(C)	1.6(C)	0.7(A)	1.7(C)	1.1(B)	1.5(C)	7.4(F)	6.5(F)	1.0(B)	5.2(F)	5.9(F)
	濃度	1.4(B)	1.39(C)	1.38(C)	1.38(C)	1.34(C)	1.42(B)	1.4(B)	1.42(B)	1.4(B)	1.39(G)	0.72(F)	0.54(F)	1.41(B)	0.72(F)	0.7(F)
	力アブリ	1.3(B)	1.7(G)	1.9(C)	1.1(B)	1.8(C)	0.8(A)	1.9(G)	1.3(B)	1.7(C)	7.42(F)	7.0(F)	1.2(B)	6.2(F)	6.6(F)	
	濃度	1.38(G)	1.37(C)	1.35(C)	1.36(G)	1.32(C)	1.39(C)	1.4(B)	1.38(C)	1.37(G)	0.7(F)	0.49(F)	1.39(G)	0.61(F)	0.62(F)	
	部材汚染	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	E	E	E	
	クリーニング性	B	C	B	B	C	C	C	C	C	C	C	E	B	E	
	0°C環境	D	E	D	D	E	E	E	E	E	E	E	D	E	E	
	クリーニング性	D	E	D	D	E	E	E	E	E	E	E	D	E	E	
	初期	力アブリ	1.4(B)	2.0(D)	2.1(D)	1.6(C)	1.8(C)	0.8(A)	2.1(D)	1.4(B)	2.0(D)	8.2(F)	8.6(F)	1.3(B)	6.2(F)	6.5(F)
SHH	濃度	1.34(G)	1.32(C)	1.29(D)	1.34(G)	1.32(C)	1.37(C)	1.24(E)	1.34(C)	1.32(G)	0.66(F)	0.55(F)	1.32(G)	0.69(F)	0.69(F)	
	力アブリ	1.6(C)	2.2(D)	2.4(D)	1.8(C)	2.0(D)	0.9(A)	2.3(D)	1.6(C)	2.2(D)	8.22(F)	9.1(F)	1.5(C)	7.9(F)	8.1(F)	
	濃度	1.32(G)	1.3(C)	1.26(D)	1.32(G)	1.3(C)	1.36(C)	1.22(E)	1.32(C)	1.3(C)	0.64(F)	0.5(F)	1.3(C)	0.66(F)	0.67(F)	
	部材汚染	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	E	E	E	
	クリーニング性	B	C	B	B	B	B	C	B	C	C	C	E	E	E	
	0°C環境	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	
	クリーニング性	B	C	B	B	B	B	C	B	C	C	C	B	E	E	
低温定着性	低温オフセット終了温度(°C)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115

【符号の説明】

【0306】

1 感光体

2 現像ローラ

3 トナー供給ローラ

4 規制ブレード

6 現像装置

7 レーザー光

8 電気装置

9 クリーニング装置

40

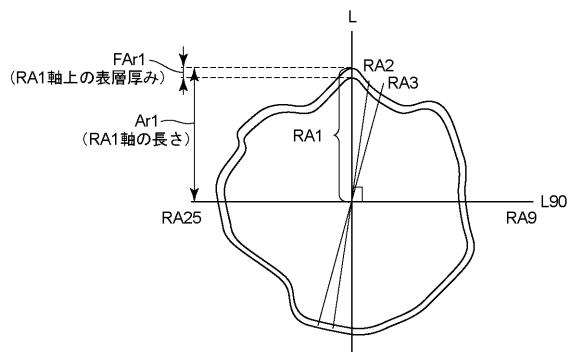
50

20

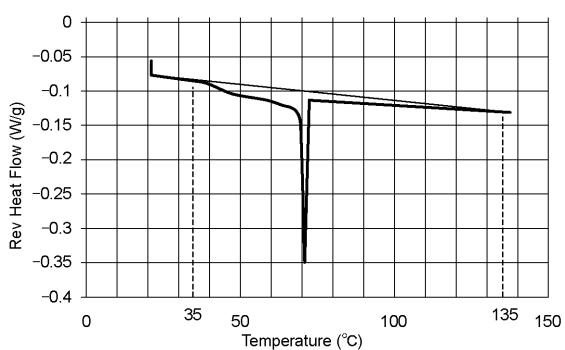
10

- 1 0 クリーニング用帶電装置
 1 1 搅拌羽根
 1 2 駆動ローラ
 1 3 転写ローラ
 1 4 バイアス電源
 1 5 テンションローラー¹⁰
 1 6 転写搬送ベルト
 1 7 従動ローラ
 1 8 紙
 1 9 給紙ローラ
 2 0 吸着ローラ
 2 1 定着装置

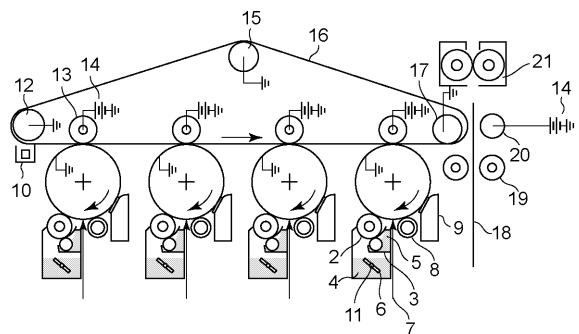
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 浩次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 磯野 直也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 照井 雄平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 桂 大侍
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 杉山 享
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2001-075304 (JP, A)
特開2001-330996 (JP, A)
特開2000-297106 (JP, A)
特開平08-095284 (JP, A)
特開平09-179341 (JP, A)
特開2007-279712 (JP, A)
特開2012-194511 (JP, A)
特開平08-248675 (JP, A)
特開昭57-124740 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 097