

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-151255

(P2017-151255A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 375	2H500
	G03G 9/08 371	
	G03G 9/08 311	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-33164 (P2016-33164)	(71) 出願人	000006150 京セラドキュメントソリューションズ株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22) 出願日	平成28年2月24日 (2016.2.24)	(74) 代理人	100168583 弁理士 前井 宏之
		(72) 発明者	菊島 誠治 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラドキュメントソリューションズ株式会社内
		Fターム(参考)	2H500 AA01 AA09 AA11 CA03 CA12 CA31 CA34 CB06 CB07 CB12 EA05A EA05B EA05D EA31A EA31D EA42D EA52D EA55D EA60A

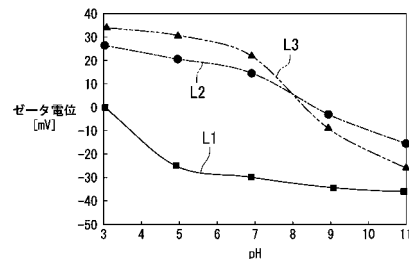
(54) 【発明の名称】 正帯電性トナー

(57) 【要約】

【課題】帯電安定性（特に、高温高湿環境における正帯電性）に優れ、連続印刷に用いられた場合でも、長期にわたって継続的にかぶりの発生を抑制して高画質の画像を形成し続けることができる正帯電性トナーを提供する。

【解決手段】正帯電性トナーが、トナー母粒子及び外添剤を備えるトナー粒子を、複数含む。外添剤はシリカ粉体を含む。トナーを0.2質量%の割合で含むトナーの分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が3mV以上である。ストレス付与される前のシリカ粉体を0.03質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が15mV以上27mV以下である。ストレス付与された後のシリカ粉体を0.03質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が28mV以上である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

トナー母粒子と、前記トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備えるトナー粒子を、複数含む正帯電性トナーであって、

前記外添剤はシリカ粉体を含み、

前記トナーを 0.2 質量%の割合で含む前記トナーの分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位が 3 mV 以上であり、

ストレス付与される前の前記シリカ粉体を 0.03 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位が 15 mV 以上 27 mV 以下であり、

ストレス付与された後の前記シリカ粉体を 0.03 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位が 28 mV 以上であり、

前記ストレス付与は、前記シリカ粉体を 3 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液 100 質量部に対して直径 1 mm のジルコニアビーズ 15 質量部を添加して評価用試料を得た後、前記評価用試料をターブラーミキサーで 30 分間混合することにより行われる、正帯電性トナー。

## 【請求項 2】

前記シリカ粉体は、シリカよりも強い正帯電性を有する材料で覆われたシリカ粒子を、複数含む、

前記シリカよりも強い正帯電性を有する前記材料で覆われた前記シリカ粒子の表面は、疎水化处理されている、請求項 1 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 3】

前記シリカよりも強い正帯電性を有する前記材料として、金属酸化物及び金属水酸化物の少なくとも一方を含む、請求項 2 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 4】

前記シリカよりも強い正帯電性を有する前記材料として、アルミナ及び水酸化アルミニウムの少なくとも一方を含み、

前記シリカ粒子を覆う前記アルミナ及び前記水酸化アルミニウムの総量は、前記シリカ粒子の質量に対して  $Al_2O_3$  換算で 10 質量%以上 25 質量%以下である、請求項 2 又は 3 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 5】

前記疎水化处理は、炭素数 8 以上のアルキル基を有するシラン化合物による疎水化处理を含む、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 6】

前記疎水化处理は、アミノ基を有するシラン化合物による疎水化处理を含む、請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 7】

前記シリカ粉体の BET 比表面積は、 $110 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 8】

前記シリカ粉体の個数平均 1 次粒子径は、10 nm 以上 25 nm 以下である、請求項 2 ~ 7 のいずれか一項に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 9】

前記トナー母粒子は、コアと、前記コアの表面を覆うシェル層とを備え、

前記シェル層は、正帯電性の電荷制御剤に由来する繰返し単位を有する熱可塑性樹脂を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の正帯電性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、正帯電性トナーに関し、特に外添剤を備えるトナー粒子を複数含む正帯電性

10

20

30

40

50

トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1に記載されたトナーでは、トナーの流動性及び帯電安定性等を改善するために、疎水化処理されたシリカアルミナ複合粒子を外添剤として使用している。このトナーでは、疎水化処理される前のシリカアルミナ複合粒子のゼータポテンシャルが $-42.0$  mV以上 $-28.0$  mV以下である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-123196号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載されたシリカアルミナ複合粒子のゼータ電位（ゼータポテンシャル）は低い。こうしたシリカアルミナ複合粒子を正帯電性トナーに適用した場合、トナーの正帯電量が不十分になり、長期にわたって高画質の画像を形成することは難しいと考えられる。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、帯電安定性（特に、高温高湿環境における正帯電性）に優れ、連続印刷に用いられた場合でも、長期にわたって継続的にかぶりの発生を抑制して高画質の画像を形成し続けることができる正帯電性トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る正帯電性トナーは、トナー母粒子及び外添剤を備えるトナー粒子を、複数含む。前記外添剤は、前記トナー母粒子の表面に付着している。前記外添剤はシリカ粉体を含む。前記トナーを $0.2$ 質量%の割合で含む前記トナーの分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が $3$  mV以上である。ストレス付与される前の前記シリカ粉体を $0.03$ 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が $15$  mV以上 $27$  mV以下である。ストレス付与された後の前記シリカ粉体を $0.03$ 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位が $28$  mV以上である。前記ストレス付与は、前記シリカ粉体を $3$ 質量%の割合で含む前記シリカ粉体の分散液 $100$ 質量部に対して直径 $1$  mmのジルコニアビーズ $15$ 質量部を添加して評価用試料を得た後、前記評価用試料をターブラーミキサーで $30$ 分間混合することにより行われる。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、帯電安定性（特に、高温高湿環境における正帯電性）に優れ、連続印刷に用いられた場合でも、長期にわたって継続的にかぶりの発生を抑制して高画質の画像を形成し続けることができる正帯電性トナーを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施形態に係る正帯電性トナーで用いられるシリカ粉体のpHとゼータ電位との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の実施形態について説明する。なお、粉体（より具体的には、トナーコア、トナー母粒子、外添剤、又はトナー等）に関する評価結果（形状又は物性などを示す値）は、何ら規定していなければ、粉体から平均的な粒子を相当数選び取って、それら平均的な粒

10

20

30

40

50

子の各々について測定した値の個数平均である。

【0010】

粉体の個数平均粒子径は、何ら規定していなければ、顕微鏡を用いて測定された1次粒子の円相当径(粒子の投影面積と同じ面積を有する円の直径)の個数平均値である。また、粉体の体積中位径( $D_{v50}$ )及び個数中位径( $D_{n50}$ )の各々の測定値は、何ら規定していなければ、ベックマン・コールター株式会社製の「コールターカウンターマルチサイザー3」を用いてコールター原理(細孔電気抵抗法)に基づき測定した値である。また、粉体の体積平均粒子径(MV: Mean Volume diameter)の測定値は、何ら規定していなければ、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(株式会社堀場製作所製「LA-750」)を用いて測定した値である。また、円形度(=粒子の投影面積と等しい円の周囲長/粒子の周囲長)の測定値は、何ら規定していなければ、フロー式粒子像分析装置(シスメックス株式会社製「FPIA(登録商標)-3000」)を用いて、相当数(例えば、3000個)の粒子について測定した値の個数平均である。また、BET比表面積の測定値は、何ら規定していなければ、一般的なBET法(窒素吸着法)により測定した値である。また、酸価及び水酸基価の各々の測定値は、何ら規定していなければ、「JIS(日本工業規格)K0070-1992」に従って測定した値である。また、数平均分子量(Mn)及び質量平均分子量(Mw)の各々の測定値は、何ら規定していなければ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した値である。また、ガラス転移点(Tg)は、何ら規定していなければ、示差走査熱量計(セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」)を用いて「JIS(日本工業規格)K7121-2012」に従って測定した値である。示差走査熱量計で測定された2回目昇温時の吸熱曲線(縦軸:熱流(DSC信号)、横軸:温度)において、比熱の変化点(ベースラインの外挿線と立ち下がりラインの外挿線との交点)の温度(オンセット温度)が、Tg(ガラス転移点)に相当する。また、軟化点(Tm)は、何ら規定していなければ、高化式フローテスター(株式会社島津製作所製「CFT-500D」)を用いて測定した値である。高化式フローテスターで測定されたS字カーブ(横軸:温度、縦軸:ストローク)において、「(ベースラインストローク値+最大ストローク値)/2」となる温度が、Tm(軟化点)に相当する。

10

20

【0011】

帯電性は、何ら規定していなければ、摩擦帯電における帯電性を意味する。摩擦帯電における正帯電性の強さ(又は負帯電性の強さ)は、周知の帯電列などで確認できる。

30

【0012】

以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、アクリル及びメタクリルを包括的に「(メタ)アクリル」と総称する場合がある。

【0013】

本実施形態に係るトナーは、正帯電性トナーであり、例えば静電潜像の現像に好適に用いることができる。本実施形態のトナーは、複数のトナー粒子(それぞれ後述する構成を有する粒子)を含む粉体である。トナーは、1成分現像剤として使用してもよい。また、混合装置(より具体的には、ボールミル等)を用いてトナーとキャリアとを混合して2成分現像剤を調製してもよい。高画質の画像を形成するためには、キャリアとしてフェライトキャリアを使用することが好ましい。また、長期にわたって高画質の画像を形成するためには、キャリアコアと、キャリアコアを被覆する樹脂層とを備える磁性キャリア粒子を使用することが好ましい。キャリア粒子に磁性を付与するためには、磁性材料でキャリア粒子を形成してもよいし、磁性粒子を分散させた樹脂でキャリア粒子を形成してもよい。また、キャリアコアを被覆する樹脂層中に磁性粒子を分散させてもよい。高画質の画像を形成するためには、2成分現像剤におけるトナーの量は、キャリア100質量部に対して、5質量部以上15質量部以下であることが好ましい。なお、2成分現像剤に含まれる正帯電性トナーは、キャリアとの摩擦により正に帯電する。

40

【0014】

50

本実施形態に係るトナーは、例えば電子写真装置（画像形成装置）において画像の形成に用いることができる。以下、電子写真装置による画像形成方法の一例について説明する。

#### 【0015】

まず、画像データに基づいて感光体（例えば、感光体ドラムの表層部）に静電潜像を形成する。次に、形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤を用いて現像する。現像工程では、感光体の近傍に配置された現像スリーブ（例えば、現像装置内の現像ローラーの表層部）上のトナー（例えば、キャリア又はブレードとの摩擦により帯電したトナー）を静電潜像に付着させて、感光体上にトナー像を形成する。そして、続く転写工程では、感光体上のトナー像を中間転写体（例えば、転写ベルト）に転写した後、さらに中間転写体上のトナー像を記録媒体（例えば、紙）に転写する。その後、トナーを加熱して、記録媒体にトナーを定着させる。その結果、記録媒体に画像が形成される。例えば、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの4色のトナー像を重ね合わせることで、フルカラー画像を形成することができる。

10

#### 【0016】

本実施形態に係るトナーは、次に示す構成（以下、基本構成と記載する）を有する正帯電性トナーである。

#### 【0017】

（トナーの基本構成）

正帯電性トナーが、トナー母粒子及び外添剤を備えるトナー粒子を複数含む。外添剤は、トナー母粒子の表面に付着している。外添剤はシリカ粉体を含む。トナーを0.2質量%の割合で含むトナーの分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位（以下、ゼータ電位  $T$  と記載する）が3mV以上である。ストレス付与される前のシリカ粉体を0.03質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位（以下、ゼータ電位  $S_1$  と記載する）が15mV以上27mV以下である。ストレス付与された後のシリカ粉体を0.03質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液についてpH5の条件で測定されたゼータ電位（以下、ゼータ電位  $S_2$  と記載する）が28mV以上である。シリカ粉体へのストレス付与は、シリカ粉体を3質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液100質量部に対して直径1mmのジルコニアビーズ15質量部を添加して評価用試料を得た後、評価用試料をターブラーミキサーで30分間混合することにより行われる。なお、トナーを0.2質量%の割合で含むトナーの分散液は、分散媒99.8gとトナー0.2gとを混合することで、調製できる。分散媒は界面活性剤を含んでいてもよい。

20

30

#### 【0018】

上記基本構成を有するトナーでは、ゼータ電位  $T$  が3mV以上である。このため、上記基本構成を有するトナーは正帯電し易く、正帯電性トナーとして好適に使用できる。なお、トナーが過剰に正帯電することを抑制するためには、ゼータ電位  $T$  が25mV以下であることが好ましい。

#### 【0019】

また、上記基本構成において、シリカ粉体のゼータ電位は、ストレス付与前よりもストレス付与後のほうが高い（ $S_2 > S_1$ ）。詳しくは、ストレス付与前のゼータ電位  $S_1$  が15mV以上27mV以下であり、ストレス付与後のゼータ電位  $S_2$  が28mV以上である。

40

#### 【0020】

発明者は、上記基本構成を有するトナーを連続印刷に用いた場合、長期にわたって継続的にかぶりの発生を抑制して高画質の画像を形成し続けることができることを見出した。ゼータ電位  $S_1$  が低過ぎると、高温高湿環境においてトナーが十分に正帯電しなくなる傾向がある。ゼータ電位  $S_1$  が高過ぎると、トナーの帯電安定性が悪くなり、連続印刷により現像装置内のトナーにストレスがかかった場合にトナーの帯電能力が低下し易くなる。ストレスにより現像装置内のトナーが劣化してトナーの帯電能力が低下すると、現像

50

装置内で、劣化したトナー（帯電能力が低いトナー）と、新たに補給されたトナーとの摩擦により、逆帯電トナーが発生して、かぶりが生じ易くなる傾向がある。ゼータ電位  $S_2$  が低過ぎると、トナーを用いて連続印刷を行った場合に現像装置内のトナーの帯電能力が不十分になり、かぶりが生じ易くなる傾向がある。なお、トナーが過剰に正帯電することを抑制するためには、ゼータ電位  $S_2$  が 35 mV 以下であることが好ましい。

#### 【0021】

トナーが上記基本構成を有するためには、トナーが次に示す構成（以下、好適な構成と記載する）を有することが好ましい。

（トナーの好適な構成）

シリカ粉体が、シリカよりも強い正帯電性を有する材料（以下、正帯電化材料と記載する）で覆われたシリカ粒子（以下、正帯電化シリカ粒子と記載する）を、複数含む。また、正帯電化シリカ粒子の表面は、疎水化処理されている。正帯電化シリカ粒子の表面は、1種類の疎水化剤で疎水化処理されていてもよいし、2種以上の疎水化剤で疎水化処理されていてもよい。

10

#### 【0022】

シリカ ( $SiO_2$ ) は比較的強い負帯電性を有する。正帯電性トナーにおいて、シリカ粉体を外添剤として使用するためには、シリカ粒子を正帯電化することが好ましい。また、シリカ粒子の帯電安定性を向上させるためには、シリカ粒子の表面を疎水化剤（例えば、シランカップリング剤）で処理することが好ましい。こうしたシリカ粒子の表面処理（疎水化処理）に、正帯電性の強い疎水化剤を使用することも考えられる。しかし、そのよ

20

#### 【0023】

これに対し、上記好適な構成を有するトナーでは、疎水化剤とは別に正帯電化材料（シリカよりも強い正帯電性を有する材料）を使用している。このため、シリカ粒子の表面に十分な正帯電性を確保し易くなり、前述の基本構成に規定されるゼータ電位  $T$  及び  $S_2$  の要件を満たし易くなる。また、トナーが上記好適な構成を有する場合、前述の基本構成に規定されるゼータ電位の関係「 $S_2 > S_1$ 」を満たし易くなる。これは、正帯電化シリカ粒子にストレスが加わることで、下地（正帯電化材料）の帯電性（正帯電性）の影響が強くなるためであると考えられる。

30

#### 【0024】

上記好適な構成において、シリカ粉体の BET 比表面積は、 $110 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。シリカ粉体の BET 比表面積が小さ過ぎる場合には、ゼータ電位  $S_1$  とゼータ電位  $S_2$  とが略同じになる傾向がある。ゼータ電位  $S_1$  とゼータ電位  $S_2$  とが略同じになると、前述のような、かぶりを抑制する効果が得られなくなる。

#### 【0025】

図 1 に、上記好適な構成で規定されるシリカ粉体の一例（詳しくは、疎水化処理された正帯電化シリカ粒子を複数含む BET 比表面積  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉体）について測定した pH とゼータ電位との関係を示す。図 1 中の L1 は、正帯電化も疎水化もされていないシリカ粒子（シリカ基材）の特性を示している。図 1 中の L2 は、ストレス付与される前のシリカ粉体の特性を示している。図 1 中の L3 は、ストレス付与されるた後シリカ粉体の特性を示している。

40

#### 【0026】

図 1 のグラフから、ゼータ電位  $S_1$  (pH 5) が 15 mV 以上 27 mV 以下であり、ゼータ電位  $S_2$  (pH 5) が 28 mV 以上であることが分かる。

#### 【0027】

また、上記好適な構成においてシリカ粉体の個数平均 1 次粒子径が 10 nm 以上 25 nm

50

m以下である場合にトナーが前述の基本構成を有し易いことが、発明者によって確認されている。

【0028】

上記基本構成を有するトナーの好適な例としては、次に示す構成を有するトナー（以下、好適な例と記載する）が挙げられる。

【0029】

（トナーの好適な例）

シリカ粉体が、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）及び水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）の少なくとも一方で覆われたシリカ粒子を複数含む。シリカ粒子を覆うアルミナ及び水酸化アルミニウムの総量（以下、Al被覆量と記載する）は、シリカ粒子の質量に対して $Al_2O_3$ 換算で10質量%以上25質量%以下である。なお、Al被覆量に関する要件の成否は、シリカ粒子の表面がアルミナ及び水酸化アルミニウムの一方のみで覆われている場合には、そのアルミナ又は水酸化アルミニウムの量がシリカ粒子の質量に対して $Al_2O_3$ 換算で10質量%以上25質量%以下であるか否かに基づいて判断される。

10

【0030】

シリカ粒子の表面に十分な正帯電性を確保するためには、正帯電化シリカ粒子が正帯電化材料としてアルミナ（ $Al_2O_3$ ）及び水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）の少なくとも一方を含むことが好ましい。また、前述の基本構成に規定されるゼータ電位  $T$ 、 $S_1$ 、及び  $S_2$ の要件を満たすためには、正帯電化材料の被覆量（Al被覆量）が、上記範囲（10質量%以上25質量%以下）にあることが好ましい。

20

【0031】

トナーに含まれるトナー粒子は、シェル層を備えないトナー粒子（以下、非カプセルトナー粒子と記載する）であってもよいし、シェル層を備えるトナー粒子（以下、カプセルトナー粒子と記載する）であってもよい。ただし、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、トナーに含まれるトナー粒子がカプセルトナー粒子であることが好ましい。以下、トナーに含まれるトナー粒子がカプセルトナー粒子である実施形態について説明する。

【0032】

本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子（カプセルトナー粒子）は、コア（以下、トナーコアと記載する）と、トナーコアの表面を覆うシェル層（カプセル層）とを備える。シェル層は、実質的に樹脂から構成される。外添剤は、シェル層の表面（又は、シェル層で覆われていないトナーコアの表面領域）に付着する。シェル層は、トナーコアの表面全体を覆っていてもよいし、トナーコアの表面を部分的に覆っていてもよい。また、トナーコアの表面に複数のシェル層が積層されてもよい。以下、外添剤が付着する前のトナー粒子を、トナー母粒子と記載する。非カプセルトナー粒子においては、後述するカプセルトナー粒子におけるトナーコアをトナー母粒子として使用できる。

30

【0033】

トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、シェル層が、トナーコアの表面領域のうち、50%以上99%以下の面積を覆っていることが好ましく、70%以上95%以下の面積を覆っていることがより好ましい。トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、シェル層の最大厚さが1nm以上100nm以下であることが好ましい。

40

【0034】

トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るためには、トナーの体積中位径（ $D_{v50}$ ）が1 $\mu m$ 以上10 $\mu m$ 未満であることが好ましい。

【0035】

次に、トナーコアを形成するための材料（以下、トナーコア材料と記載する）と、シェル層を形成するための材料（以下、シェル材料と記載する）とについて説明する。トナー粒子を形成するために適した樹脂は、以下のとおりである。

【0036】

50

< 好適な熱可塑性樹脂 >

トナー粒子（特に、トナーコア及びシェル層）を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル酸系樹脂（より具体的には、アクリル酸エステル重合体又はメタクリル酸エステル重合体等）、オレフィン系樹脂（より具体的には、ポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂等）、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルエーテル樹脂、N-ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、又はウレタン樹脂を好適に使用できる。また、これら各樹脂の共重合体、すなわち上記樹脂中に任意の繰返し単位が導入された共重合体（より具体的には、スチレン-アクリル酸系樹脂又はスチレン-ブタジエン系樹脂等）も、トナー粒子を構成する熱可塑性樹脂として好適に使用できる。

【0037】

熱可塑性樹脂は、1種以上の熱可塑性モノマーを、付加重合、共重合、又は縮重合させることで得られる。なお、熱可塑性モノマーは、単独重合により熱可塑性樹脂になるモノマー（より具体的には、アクリル酸系モノマー又はスチレン系モノマー等）、又は縮重合により熱可塑性樹脂になるモノマー（例えば、縮重合によりポリエステル樹脂になる多価アルコール及び多価カルボン酸の組合せ）である。

【0038】

スチレン-アクリル酸系樹脂は、1種以上のスチレン系モノマーと1種以上のアクリル酸系モノマーとの共重合体である。スチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためには、例えば以下に示すような、スチレン系モノマー及びアクリル酸系モノマーを好適に使用できる。カルボキシル基を有するアクリル酸系モノマーを用いることで、スチレン-アクリル酸系樹脂にカルボキシル基を導入できる。また、水酸基を有するモノマー（より具体的には、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、又は（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等）を用いることで、スチレン-アクリル酸系樹脂に水酸基を導入できる。

【0039】

スチレン系モノマーの好適な例としては、スチレン、アルキルスチレン（より具体的には、*n*-メチルスチレン、p-エチルスチレン、又は4-tert-ブチルスチレン等）、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン、*n*-クロロスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、又はp-クロロスチレンが挙げられる。

【0040】

アクリル酸系モノマーの好適な例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、又は（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好適な例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸*iso*-プロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*iso*-ブチル、又は（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの好適な例としては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、又は（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチルが挙げられる。

【0041】

ポリエステル樹脂は、1種以上の多価アルコールと1種以上の多価カルボン酸とを縮重合させることで得られる。ポリエステル樹脂を合成するためのアルコールとしては、例えば以下に示すような、2価アルコール（より具体的には、ジオール類又はビスフェノール類等）又は3価以上のアルコールを好適に使用できる。ポリエステル樹脂を合成するためのカルボン酸としては、例えば以下に示すような、2価カルボン酸又は3価以上のカルボン酸を好適に使用できる。

【0042】

ジオール類の好適な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブ

10

20

30

40

50

タンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジ1,2-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリ1,2-プロパンジオール、又はポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

【0043】

ビスフェノール類の好適な例としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、又はビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

【0044】

3価以上のアルコールの好適な例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントテロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、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、又は1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

10

【0045】

2価カルボン酸の好適な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、コハク酸、アルキルコハク酸（より具体的には、n-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、又はイソドデシルコハク酸等）、又はアルケニルコハク酸（より具体的には、n-ブテニルコハク酸、イソブテニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸等）が挙げられる。

20

【0046】

3価以上のカルボン酸の好適な例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、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-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、又はエンポール三量体酸が挙げられる。

30

【0047】

以下、トナーコア（結着樹脂及び内添剤）、シェル層、及び外添剤について、順に説明する。トナーの用途に応じて必要のない成分（例えば、内添剤）を割愛してもよい。

【0048】

[トナーコア]

（結着樹脂）

トナーコアでは、一般的に、成分の大部分（例えば、85質量%以上）を結着樹脂が占める。このため、結着樹脂の性質がトナーコア全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。結着樹脂として複数種の樹脂を組み合わせることで、結着樹脂の性質（より具体的には、水酸基価、酸価、Tg、又はTm等）を調整することができる。例えば、結着樹脂がエステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナーコアはアニオン性になる傾向が強くなり、結着樹脂がアミノ基又はアミド基を有する場合には、トナーコアはカチオン性になる傾向が強くなる。トナーコアとシェル層との結合性（反応性）を高めるためには、結着樹脂の水酸基価及び酸価の少なくとも一方が10mg KOH/g以上であることが好ましい。

40

【0049】

結着樹脂としては、エステル基、水酸基、エーテル基、酸基、及びメチル基からなる群より選択される1種以上の基を有する樹脂が好ましい。このような官能基を有する結着樹脂は、シェル材料と反応して化学的に結合し易い。こうした化学的な結合が生じると、ト

50

ナーコアとシェル層との結合が強固になる。また、結着樹脂としては、活性水素を含む官能基を分子中に有する樹脂も好ましい。

【0050】

高速定着時におけるトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）が、20以上55以下であることが好ましい。高速定着時におけるトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂の軟化点（ $T_m$ ）が、100以下であることがより好ましい。樹脂の成分（モノマー）の種類又は量を変更することで、樹脂の $T_g$ 及び/又は $T_m$ を調整することができる。

【0051】

トナーの低温定着性を向上させるためには、トナーコアが、結着樹脂として熱可塑性樹脂（より具体的には、前述の好適な熱可塑性樹脂等）を含有することが好ましく、結着樹脂全体の85質量%以上の割合で熱可塑性樹脂を含有することがより好ましい。トナーコア中の着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体に対するトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸系樹脂又はポリエステル樹脂を用いることが好ましい。低温定着性に優れるトナーを得るためには、トナーコアに含有される樹脂のうち、80質量%以上の樹脂がポリエステル樹脂又はスチレン-アクリル酸系樹脂であることが好ましく、90質量%以上の樹脂がポリエステル樹脂又はスチレン-アクリル酸系樹脂であることがより好ましく、100質量%の樹脂がポリエステル樹脂又はスチレン-アクリル酸系樹脂であることがさらに好ましい。

10

【0052】

トナーコアの結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用する場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、ポリエステル樹脂の数平均分子量（ $M_n$ ）が1000以上2000以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の分子量分布（数平均分子量（ $M_n$ ）に対する質量平均分子量（ $M_w$ ）の比率 $M_w/M_n$ ）は9以上21以下であることが好ましい。

20

【0053】

トナーコアの結着樹脂としてスチレン-アクリル酸系樹脂を使用する場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、スチレン-アクリル酸系樹脂の数平均分子量（ $M_n$ ）が2000以上3000以下であることが好ましい。スチレン-アクリル酸系樹脂の分子量分布（数平均分子量（ $M_n$ ）に対する質量平均分子量（ $M_w$ ）の比率 $M_w/M_n$ ）は10以上20以下であることが好ましい。

30

【0054】

（着色剤）

トナーコアは、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、トナーの色に合わせて公知の顔料又は染料を用いることができる。トナーを用いて高画質の画像を形成するためには、着色剤の量が、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

【0055】

トナーコアは、黒色着色剤を含有していてもよい。黒色着色剤の例としては、カーボンブラックが挙げられる。また、黒色着色剤は、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色された着色剤であってもよい。

40

【0056】

トナーコアは、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤のようなカラー着色剤を含有していてもよい。

【0057】

イエロー着色剤としては、例えば、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、及びアリアルアミド化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。イエロー着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー（3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147

50

、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191、又は194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、又はC.I.バットイエローを好適に使用できる。

【0058】

マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、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、及びペリレン化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。マゼンタ着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントレッド(2、3、5、6、7、19、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、又は254)を好適に使用できる。

10

【0059】

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、及び塩基染料レーキ化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。シアン着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントブルー(1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、又は66)、フタロシアニンブルー、C.I.バットブルー、又はC.I.アシッドブルーを好適に使用できる。

【0060】

(離型剤)

トナーコアは、離型剤を含有していてもよい。離型剤は、例えば、トナーの定着性又は耐オフセット性を向上させる目的で使用される。トナーコアのアニオン性を強めるためには、アニオン性を有するワックスを用いてトナーコアを作製することが好ましい。トナーの定着性又は耐オフセット性を向上させるためには、離型剤の量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

20

【0061】

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、又はフィッシュアトロプシュワックスのような脂肪族炭化水素ワックス；酸化ポリエチレンワックス又はそのブロック共重合体のような脂肪族炭化水素ワックスの酸化物；キャンドリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックスのような植物性ワックス；みつろう、ラノリン、又は鯨ろうのような動物性ワックス；オゾケライト、セレシン、又はペトロラタムのような鉱物ワックス；モンタン酸エステルワックス又はカスターワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような、脂肪酸エステルの一部又は全部が脱酸化したワックスを好適に使用できる。1種類の離型剤を単独で使用してもよいし、複数種の離型剤を併用してもよい。

30

【0062】

結着樹脂と離型剤との相溶性を改善するために、相溶化剤をトナーコアに添加してもよい。

【0063】

(電荷制御剤)

トナーコアは、電荷制御剤を含有していてもよい。電荷制御剤は、例えば、トナーの帯電安定性又は帯電立ち上がり特性を向上させる目的で使用される。トナーの帯電立ち上がり特性は、短時間で所定の帯電レベルにトナーを帯電可能か否かの指標になる。

40

【0064】

トナーコアに負帯電性の電荷制御剤(より具体的には、有機金属錯体又はキレート化合物等)を含有させることで、トナーコアのアニオン性を強めることができる。また、トナーコアに正帯電性の電荷制御剤(より具体的には、ピリジン、ニグロシン、又は4級アンモニウム塩等)を含有させることで、トナーコアのカチオン性を強めることができる。ただし、トナーにおいて十分な帯電性が確保される場合には、トナーコアに電荷制御剤を

50

有させる必要はない。

【0065】

(磁性粉)

トナーコアは、磁性粉を含有していてもよい。磁性粉の材料としては、例えば、強磁性金属(より具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、又はこれら金属の1種以上を含む合金等)、強磁性金属酸化物(より具体的には、フェライト、マグネタイト、又は二酸化クロム等)、又は強磁性化処理が施された材料(より具体的には、熱処理により強磁性が付与された炭素材料等)を好適に使用できる。1種類の磁性粉を単独で使用してもよいし、複数種の磁性粉を併用してもよい。

【0066】

磁性粉からの金属イオン(例えば、鉄イオン)の溶出を抑制するためには、磁性粉を表面処理することが好ましい。酸性条件下でトナーコアの表面にシェル層を形成する場合に、トナーコアの表面に金属イオンが溶出すると、トナーコア同士が固着し易くなる。磁性粉からの金属イオンの溶出を抑制することで、トナーコア同士の固着を抑制することができると考えられる。

【0067】

[シェル層]

シェル層は、粒状感のない膜であってもよいし、粒状感のある膜であってもよい。シェル層を形成するための材料として樹脂粒子を使用した場合、材料(樹脂粒子)が完全に溶けて膜状の形態で硬化すれば、シェル層として、粒状感のない膜が形成されることが考えられる。他方、材料(樹脂粒子)が完全に溶けずに膜状の形態で硬化すれば、シェル層として、樹脂粒子が2次元的に連なった形態を有する膜(粒状感のある膜)が形成されることが考えられる。

【0068】

シェル層は、実質的に熱硬化性樹脂のみからなってもよいし、実質的に熱可塑性樹脂のみからなってもよいし、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との両方を含有していてもよい。ただし、トナーの低温定着性を向上させるためには、前述の好適な熱可塑性樹脂をシェル層が含有することが好ましく、シェル層が実質的にアクリル酸系樹脂又はその共重合体から構成されることが特に好ましい。

【0069】

トナーの帯電安定性を向上させるためには、シェル層が、帯電性樹脂(電荷制御剤を含有する樹脂)を含有することが好ましい。シェル層に電荷制御剤を含有させるためには、シェル層を構成する樹脂中に電荷制御剤に由来する繰返し単位を組み込んでよいし、シェル層を構成する樹脂中に帯電粒子を分散させてもよい。ただし、帯電性、耐熱保存性、及び低温定着性に優れるトナーを得るためには、シェル層が、正帯電性の電荷制御剤に由来する繰返し単位を組み込んだ熱可塑性樹脂(より具体的には、前述の好適な熱可塑性樹脂等)を含有することが好ましく、4級アンモニウム化合物(例えば、4級アンモニウム塩)モノマーとアクリル酸系モノマー(例えば、アクリル酸エステルモノマー)との共重合体を含有することが特に好ましい。帯電性樹脂の合成に用いられる正帯電性の電荷制御剤の好適な例を以下に示す。なお、必要に応じて、以下に示される各化合物の誘導体又は塩を使用してもよい。

【0070】

正帯電性の電荷制御剤としては、例えば、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,2-オキサジン、1,3-オキサジン、1,4-オキサジン、1,2-チアジン、1,3-チアジン、1,4-チアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-オキサジアジン、1,3,4-オキサジアジン、1,2,6-オキサジアジン、1,3,4-チアジアジン、1,3,5-チアジアジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、1,2,4,6-オキサトリアジン、1,3,4,5-オキサトリアジン、フタラジン、キナゾリン、又はキノキサリンのようなアジン化合物;アジンファストレッドFC、アジ

10

20

30

40

50

ンファストレッド 12BK、アジンバイオレット B0、アジンブラウン 3G、アジンライトブラウン GR、アジンダークグリーン BH/C、アジンディープブラック EW、又はアジンディープブラック 3RL のような直接染料；ニグロシン（より具体的には、ニグロシン BK、ニグロシン NB、又はニグロシン Z 等）のような酸性染料；ナフテン酸又は高級有機カルボン酸の金属塩類；アルコキシル化アミン；アルキルアミド；ベンジルデシルヘキシルメチルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、又は 2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライドのような 4 級アンモニウム塩を好適に使用できる。

#### 【0071】

##### [ 外添剤 ]

本実施形態に係るトナーに含まれているトナー粒子は、前述の基本構成に規定されるゼータ電位  $S_1$  及び  $S_2$  の要件を満たすシリカ粉体（以下、本実施形態に係るシリカ粉体と記載する）を、外添剤として備える。例えば、トナー母粒子（粉体）と外添剤（粉体）とを一緒に攪拌することで、物理的な力でトナー母粒子の表面に外添剤（詳しくは、複数の外添剤粒子を含む粉体）が付着（物理的結合）する。トナーの流動性又は取扱性を向上させるためには、外添剤の量が、トナー母粒子 100 質量部に対して、0.3 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

#### 【0072】

前述の好適な構成において、シリカ粒子を覆う正帯電化材料（シリカよりも強い正帯電性を有する材料）としては、金属酸化物及び/又は金属水酸化物が好ましく、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）及び/又は水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）が特に好ましい。

#### 【0073】

前述の好適な構成において、正帯電化シリカ粒子の表面を疎水化処理するための疎水化剤としては、シリコーンオイル（より具体的には、ジメチルシリコーンオイル等）、シラザン化合物、及びシラン化合物（より具体的には、メチルトリメトキシシラン等）からなる群より選択される 1 種以上の疎水化剤が好ましい。トナーの帯電不良を抑制するためには、炭素数 8 以上のアルキル基を有するシラン化合物、又はアミノ基を有するシラン化合物で、正帯電化シリカ粒子の表面を疎水化処理することが好ましく、炭素数 8 以上のアルキル基を有するシラン化合物（より具体的には、n-オクチルトリエトキシシラン等）とアミノ基を有するシラン化合物（より具体的には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等）との両方で正帯電化シリカ粒子の表面を疎水化処理することがより好ましい。炭素数が大きいアルキルシランで正帯電化シリカ粒子の表面を疎水化処理した場合、シリカ粒子の正帯電性が低下する傾向がある。シリカ粒子の正帯電性が低下すると、ゼータ電位  $S_1$  が下がり、トナーの帯電不良が抑制される傾向がある。なお、シリカ粒子の表面を加熱処理することで、シリカ粒子の表面の水酸基（-OH）を除去してもよい。

#### 【0074】

##### [ トナーの製造方法 ]

以下、上記構成を有する本実施形態に係るトナーを製造する方法の一例について説明する。

#### 【0075】

##### ( トナーコアの準備 )

好適なトナーコアを容易に得るためには、凝集法又は粉碎法によりトナーコアを製造することが好ましい。

#### 【0076】

以下、粉碎法の一例について説明する。まず、結着樹脂と、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉の少なくとも 1 つ）とを混合する。続けて、得られた混合物を溶融混練する。続けて、得られた溶融混練物を粉碎及び分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。

#### 【0077】

以下、凝集法の一例について説明する。まず、結着樹脂、離型剤、及び着色剤の各々の

10

20

30

40

50

微粒子を含む水性媒体中で、これらの粒子を所望の粒子径になるまで凝集させる。これにより、結着樹脂、離型剤、及び着色剤を含む凝集粒子が形成される。続けて、得られた凝集粒子を加熱して、凝集粒子に含まれる成分を合一化させる。その結果、トナーコアの分散液が得られる。その後、トナーコアの分散液から、不要な物質（界面活性剤等）を除去することで、トナーコアが得られる。

**【 0 0 7 8 】**

（シェル層の形成）

まず、水性媒体（例えば、イオン交換水）を準備する。シェル層形成時におけるトナーコア成分（特に、結着樹脂及び離型剤）の溶解又は溶出を抑制するためには、水性媒体中でシェル層を形成することが好ましい。水性媒体は、水を主成分とする媒体（より具体的には、純水、又は水と極性媒体との混合液等）である。水性媒体は溶媒として機能してもよい。水性媒体中に溶質が溶けていてもよい。水性媒体は分散媒として機能してもよい。水性媒体中に分散質が分散していてもよい。水性媒体中の極性媒体としては、例えば、アルコール（より具体的には、メタノール又はエタノール等）を使用できる。

10

**【 0 0 7 9 】**

続けて、例えば塩酸を用いて水性媒体のpHを所定のpH（例えば、3.5以上5.5以下から選ばれるpH）に調整する。続けて、pHが調整された水性媒体（例えば、酸性の水性媒体）に、トナーコアと、シェル材料（例えば、樹脂粒子のサスペンション）とを添加する。

**【 0 0 8 0 】**

シェル材料は液中でトナーコアの表面に付着する。トナーコアの表面に均一にシェル材料を付着させるためには、シェル材料を含む液中にトナーコアを高度に分散させることが好ましい。液中にトナーコアを高度に分散させるために、液中に界面活性剤を含ませてもよいし、強力な攪拌装置（例えば、プライミクス株式会社製「ハイビスディスパーミックス」）を用いて液を攪拌してもよい。トナーコアがアニオン性を有する場合には、同一極性を有するアニオン界面活性剤を使用することで、トナーコアの凝集を抑制できる。界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、又は石鹼を使用できる。

20

**【 0 0 8 1 】**

続けて、上記トナーコア及びシェル材料を含む液を攪拌しながら液の温度を所定の速度（例えば、0.1 /分以上3 /分以下から選ばれる速度）で所定の保持温度（例えば、50 以上85 以下から選ばれる温度）まで上昇させる。さらに、液を攪拌しながら液の温度を上記保持温度に所定の時間（例えば、30分間以上4時間以下から選ばれる時間）保つ。その後、冷水を加えて液を急冷することで、トナー母粒子の分散液が得られる。液の温度を高温に保っている間に、トナーコアの表面にシェル材料が付着する。また、シェル材料はトナーコアと反応する。また、トナーコアの表面で樹脂粒子が2次元的に連なることで、粒状感のある膜（樹脂層）が形成されると考えられる。

30

**【 0 0 8 2 】**

（洗浄工程）

得られたトナー母粒子を洗浄してもよい。トナー母粒子の洗浄方法としては、例えば、トナー母粒子を含む分散液を固液分離して、ウェットケーキ状のトナー母粒子を回収し、回収されたウェットケーキ状のトナー母粒子を水で洗浄する方法が好ましい。また、トナー母粒子の洗浄方法としては、トナー母粒子を含む分散液中のトナー母粒子を沈降させ、上澄み液を水と置換し、置換後にトナー母粒子を水に再分散させる方法が好ましい。

40

**【 0 0 8 3 】**

（乾燥工程）

洗浄工程の後、トナー母粒子を乾燥してもよい。例えば、乾燥機（より具体的には、スプレードライヤー、流動層乾燥機、真空凍結乾燥器、又は減圧乾燥機等）を用いてトナー母粒子を乾燥することができる。乾燥中のトナー母粒子の凝集を抑制するためには、スプレードライヤーを用いてトナー母粒子を乾燥することが好ましい。スプレードライヤーを

50

用いる場合には、例えば、外添剤が分散した分散液をトナー母粒子に噴霧することで、乾燥工程と後述の外添工程とを同時に行うことが可能になる。

【0084】

(外添工程)

上記のようにして得られたトナー母粒子の表面に、外添剤を付着させる。外添剤として、本実施形態に係るシリカ粉体のみを使用してもよいし、本実施形態に係るシリカ粉体と一緒に他の外添剤(例えば、酸化チタン粉体)を使用してもよい。混合機を用いて、トナー母粒子に外添剤が埋め込まれないような条件でトナー母粒子と外添剤とを混合することで、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させることができる。

【0085】

なお、上記トナーの製造方法の内容及び順序はそれぞれ、要求されるトナーの構成又は特性等に応じて任意に変更することができる。例えば、液中で材料(例えば、シェル材料)を反応させる場合、液に材料を添加した後、所定の時間、液中で材料を反応させてもよいし、長時間かけて液に材料を添加して、液に材料を添加しながら液中で材料を反応させてもよい。また、シェル材料は、一度に液に添加されてもよいし、複数回に分けて液に添加されてもよい。外添工程の後で、トナーを篩別してもよい。また、必要のない工程は割愛してもよい。例えば、市販品をそのまま材料として用いることができる場合には、市販品を用いることで、その材料を調製する工程を割愛できる。また、液のpHを調整しなくても、シェル層を形成するための反応が良好に進行する場合には、pH調整工程を割愛してもよい。トナーコア材料とシェル材料とはそれぞれ、前述の化合物(樹脂を合成するための各種モノマー等)に限られない。例えば、必要に応じて、前述の化合物の誘導体をトナーコア材料又はシェル材料として使用してもよいし、モノマーに代えてプレポリマーを使用してもよい。また、前述の化合物を得るために、原料として、その化合物の塩、エステル、水和物、又は無水物を使用してもよい。効率的にトナーを製造するためには、多数のトナー粒子を同時に形成することが好ましい。

【実施例】

【0086】

本発明の実施例について説明する。表1に、実施例又は比較例に係るトナーTA-1~TA-9、TB-1、及びTB-2(それぞれ正帯電性トナー)を示す。

【0087】

10

20

30

【表 1】

トナー	シリカ粉体	ゼータ電位		
		トナー $\zeta T$ [mV]	シリカ $\zeta S_1$ [mV]	劣化シリカ $\zeta S_2$ [mV]
TA-1	A	4.16	23.7	30.1
TA-2	B	4.16	21.2	29.6
TA-3	C	4.16	22.1	28.6
TA-4	D	4.16	23.1	30.6
TA-5	E	4.16	26.8	30.6
TA-6	F	4.16	15.3	30.0
TA-7	G	4.16	22.2	27.5
TA-8	H	4.16	27.4	30.5
TA-9	I	4.16	14.1	30.5
TB-1	A	9.67	23.7	30.1
TB-2	A	2.87	23.7	30.1

10

20

## 【0088】

以下、トナーTA-1～TA-9、TB-1、及びTB-2の製造方法、評価方法、及び評価結果について、順に説明する。なお、誤差が生じる評価においては、誤差が十分小さくなる相当数の測定値を得て、得られた測定値の算術平均を評価値とした。

## 【0089】

トナー（トナーTA-1～TA-9、TB-1、及びTB-2）と、ストレス付与される前のシリカ粉体（以下、単にシリカ粉体と記載する場合がある）と、ストレス付与された後のシリカ粉体（以下、劣化シリカ粉体と記載する場合がある）との各々について、ゼータ電位  $T$ 、 $S_1$ 、及び  $S_2$  をそれぞれ測定した。シリカ粉体へのストレス付与の方法、及びゼータ電位の測定方法を、以下に示す。

30

## 【0090】

## &lt;ストレス付与の方法&gt;

ノニオン界面活性剤（花王株式会社製「エマルゲン（登録商標）120」、成分：ポリオキシエチレンラウリルエーテル）の濃度10質量%水溶液97質量部に対してシリカ粉体3質量部を添加して、シリカ粉体を3質量%の割合で含むシリカ粉体の分散液を調製した。続けて、得られたシリカ粉体の分散液100質量部に対して直径1mmのジルコニアビーズ15質量部を添加して、評価用試料を得た。その後、評価用試料をシェーカーミキサー（ウィリー・エ・パッコーフエン（WAB）社製「ターブラー（登録商標）ミキサーT2F」）で30分間混合することにより、評価用試料中のシリカ粉体にストレスを付与して、劣化シリカ粉体を得た。その後、遠心分離により劣化シリカ粉体を沈降させて、上澄み液を除去した。その後、劣化シリカ粉体を乾燥させて、乾燥した劣化シリカ粉体を得た。

40

## 【0091】

## &lt;ゼータ電位の測定方法&gt;

イオン交換水98gに、所定の量の試料（トナー0.2g、シリカ粉体0.03g、又は劣化シリカ粉体0.03g）と、ノニオン界面活性剤（花王株式会社製「エマルゲン1

50

20」、成分：ポリオキシエチレンラウリルエーテル)の濃度10質量%水溶液2gとを入れて、液中に試料(トナー、シリカ粉体、又は劣化シリカ粉体)を分散させた。続けて、得られた試料の分散液のpHを5に調整し、pHが調整された試料の分散液を得た。そして、pHが調整された試料の分散液を測定対象として、電気泳動法(より詳しくは、レーザードップラー方式の電気泳動法)により、試料のゼータ電位を測定した。詳しくは、温度23℃かつpH5の分散液中の試料(トナー、シリカ粉体、又は劣化シリカ粉体)のゼータ電位を、レーザードップラー方式のゼータ電位計(大塚電子株式会社製「ELS Z-1000」)を用いて測定した。

#### 【0092】

[材料の準備]

(樹脂分散液Aの調製)

数平均分子量(Mn)2800、質量平均分子量(Mw)7000、Mw/Mn(分子量分布)2.5、Tm(軟化点)94℃、Tg(ガラス転移点)53℃、酸価13.6mg KOH/g、SP値9.8のポリエステル樹脂を準備した。準備されたポリエステル樹脂1000gを、温度調節用のジャケットを備えた混合装置(プライミクス株式会社製「T.K.ハイビスディスパーミックスHM-3D-5型」)の容器に投入し、温度120℃の条件で容器内容物を溶融混練した。続けて、トリエタノールアミン80gと、アニオン界面活性剤(花王株式会社製「エマル(登録商標)0」、成分：ラウリル硫酸ナトリウム)20gと、イオン交換水60gとを、容器内に加えて、プラネタリー回転速度50rpmの条件で容器内容物を15分間混合した。続けて、温度98℃のイオン交換水2870gを50g/分の速度で容器内に投入し、ポリエステル樹脂粒子を含む樹脂分散液Aを得た。得られた樹脂分散液Aに含まれる樹脂粒子の個数平均粒子径は95nmであった。

#### 【0093】

(離型剤分散液の調製)

エステルワックス(日油株式会社製「ニッサンエレクトール(登録商標)WEP-3」、溶融温度:73℃)200gと、アニオン界面活性剤(花王株式会社製「エマル0」、成分：ラウリル硫酸ナトリウム)1gと、イオン交換水800gとを混合した。続けて、得られた混合液を100℃に加熱し、混合液中のワックスを融解させた。続けて、ワックスを含む液に対して、ホモジナイザー(IKA社製「ウルトララックスT50」)を用いて5分間の乳化処理を行った後、さらにゴーリン式ホモジナイザー(SPX社製「APVホモジナイザー15M-8TA型」)を用いて温度70℃で乳化処理を行って、離型剤粒子の分散液(離型剤分散液)を得た。得られた離型剤分散液に関して、固形分濃度は20質量%、体積平均粒子径(MV)は0.15μmであった。

#### 【0094】

(着色剤分散液の調製)

アニオン界面活性剤(花王株式会社製「エマル0」、成分：ラウリル硫酸ナトリウム)20gをイオン交換水410gに溶解させて、界面活性剤の水溶液を得た。続けて、得られた水溶液にシアン着色剤(DIC株式会社製「CTBX121」、成分：銅フタロシアン)70gを徐々に添加した。添加終了後、着色剤を含む液に対して、ホモジナイザー(IKA社製「ウルトララックスT50」)を用いて5分間の乳化処理を行った後、さらにゴーリン式ホモジナイザー(SPX社製「APVホモジナイザー15M-8TA型」)を用いて温度100℃で乳化処理を行って、着色剤粒子の分散液を得た。得られた着色剤粒子の分散液に関して、固形分濃度は14質量%、体積平均粒子径(MV)は0.19μmであった。

#### 【0095】

(樹脂分散液Bの調製)

温度計(熱電対)、窒素導入管、攪拌装置、及びコンデンサー(熱交換器)を備えた容量2Lのフラスコ内に、溶剤(イソブタノール)250gと、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル45gと、p-トルエンスルホン酸メチル45gとを入れた。続けて、

10

20

30

40

50

窒素雰囲気中、温度80 で、フラスコ内容物を1時間反応(4級化反応)させた。続けて、フラスコ内に窒素ガスを流しながら、スチレン156gと、アクリル酸ブチル72gと、過酸化重合開始剤(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート：アルケマ吉富株式会社製)12gとをさらにフラスコ内に加えた。続けて、フラスコ内容物を95(重合温度)まで昇温させて3時間攪拌した。その後、過酸化重合開始剤(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート：アルケマ吉富株式会社製)12gをさらにフラスコ内に加えて、フラスコ内容物を3時間攪拌した。続けて、高温(140)かつ減圧(10kPa)環境下でフラスコ内容物を乾燥させて、溶剤を除去した。続けて、フラスコ内容物を解砕して、粗粉碎物を得た。

**【0096】**

続けて、機械式粉碎機(フロイント・ターボ株式会社製「ターボミル T250」)を用いて、設定粒子径10 $\mu$ mの条件で粗粉碎物をさらに粉碎して、微粉碎物を得た。続けて、得られた微粉碎物100gと、カチオン界面活性剤(花王株式会社製「コータミン(登録商標)24P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド25質量%水溶液)1gと、0.1N-水酸化ナトリウム水溶液25gとを混合して、分散液を得た。続けて、得られた分散液にイオン交換水を加えて、全量400gのスラリーを調製した。

**【0097】**

続けて、得られたスラリーを、ステンレス製の耐圧丸底容器に投入した。続けて、高速剪断乳化装置(エム・テック株式会社製「クレアミックス(登録商標)CLM-2.2S」)を用いて、高温(140)かつ高圧(0.5MPa)環境下、ローター回転速度20000rpmの条件で、スラリーを30分間剪断分散した。その後、5/分の速度でスラリーを冷却しながら、容器内の温度が50になるまで、ローター回転速度15000rpmの条件で、スラリーを攪拌し続けた。

**【0098】**

続けて、得られた50のスラリーを容量2Lのフラスコに入れて、フラスコ内に、混合液(メタクリル酸メチル25gとアクリル酸ブチル25gとチオグリコール酸オクチル0.2gとコータミン24P(花王株式会社製)1gとの混合液にイオン交換水を加えて全量100gとした液)を30分間かけて滴下した。続けて、フラスコ内容物を95まで昇温させた。そして、フラスコ内容物を、温度95で2時間攪拌した後、冷却して、樹脂粒子の分散液(樹脂分散液B)を得た。得られた樹脂分散液Bに関して、固形分濃度は29.8質量%、体積平均粒子径(MV)は0.12 $\mu$ mであった。

**【0099】**

(シリカ粉体Aの作製)

シリカ粉体(株式会社トクヤマ製「レオロシール(登録商標)QS-10」、フュームドシリカ)を純水でリパルプした後、加温してその温度を40に調整した。続けて、温度40のシリカ粉体を攪拌しながら、シリカ粉体の質量に対してアルミナ( $Al_2O_3$ )換算で20質量%のポリ塩化アルミニウムをシリカ粉体に添加した。その後、シリカ粉体を30分間攪拌した。続けて、濃度200g/Lの水酸化ナトリウム水溶液をシリカ粉体に添加して、シリカ粉体のpHを5に調整した。その後、シリカ粉体を1時間攪拌した。続けて、濃度200g/Lの水酸化ナトリウム水溶液をシリカ粉体に添加して、シリカ粉体のpHを7に調整した。続けて、洗浄工程(水洗及びろ過)、及び乾燥機による乾燥工程(温度130、12時間)を経て、乾燥したシリカ粉体を得た。続けて、乾燥したシリカ粉体に対して、空気雰囲気中で温度600の焼成を1時間行った。その結果、水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )で被覆されたシリカ粒子を多数含むシリカ粉体(以下、被覆シリカ粉体と記載する)が得られた。

**【0100】**

続けて、得られた被覆シリカ粉体を、小型磁器鉢型播漬機(株式会社石川工場製「石川式攪拌播漬機22号」)を用いて攪拌しながら、被覆シリカ粉体の質量に対して15質量%の第1シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)を被覆シリカ粉体に添加した。その後、播漬機(石川式攪拌播漬機22号)を用いて被覆シリカ粉体を

10

20

30

40

50

30分間攪拌した。続けて、播潰機（石川式攪拌播潰機22号）を用いて被覆シリカ粉体を攪拌しながら、被覆シリカ粉体の質量（第1シランカップリング剤を付与する前の質量）に対して10質量%の第2シランカップリング剤（n-オクチルトリエトキシシラン）を被覆シリカ粉体に添加した。その後、播潰機（石川式攪拌播潰機22号）を用いて被覆シリカ粉体を30分間攪拌した。続けて、第1及び第2シランカップリング剤が付与された被覆シリカ粉体に対して、乾燥機を用いて温度90の熱処理を48時間行った。その後、熱処理された被覆シリカ粉体を解砕した。その結果、疎水化処理された被覆シリカ粉体（シリカ粉体A）が得られた。

【0101】

（シリカ粉体Bの作製）

シリカ粉体Bの作製方法は、ポリ塩化アルミニウムの添加量を20質量%から25質量%に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

10

【0102】

（シリカ粉体Cの作製）

シリカ粉体Cの作製方法は、ポリ塩化アルミニウムの添加量を20質量%から10質量%に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

【0103】

（シリカ粉体Dの作製）

シリカ粉体Dの作製方法は、被覆シリカ粉体の焼成温度を600から300に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

20

【0104】

（シリカ粉体Eの作製）

シリカ粉体Eの作製方法は、第2シランカップリング剤として、n-オクチルトリエトキシシラン（添加量：10質量%）の代わりにn-ブチルトリエトキシシラン（添加量：10質量%）を使用した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

【0105】

（シリカ粉体Fの作製）

シリカ粉体Fの作製方法は、n-オクチルトリエトキシシランの添加量を10質量%から25質量%に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

【0106】

（シリカ粉体Gの作製）

シリカ粉体Gの作製方法は、ポリ塩化アルミニウムの添加量を20質量%から9質量%に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

30

【0107】

（シリカ粉体Hの作製）

シリカ粉体Hの作製方法は、n-ブチルトリエトキシシランの添加量を10質量%から5質量%に変更した以外は、シリカ粉体Eの作製方法と同じであった。

【0108】

（シリカ粉体Iの作製）

シリカ粉体Iの作製方法は、n-オクチルトリエトキシシランの添加量を10質量%から30質量%に変更した以外は、シリカ粉体Aの作製方法と同じであった。

40

【0109】

シリカ粉体A～Iの各々のBET比表面積は、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった。シリカ粉体A～Iの各々の個数平均1次粒子径は、 $10\text{ nm}$ 以上 $25\text{ nm}$ 以下であった。

【0110】

[トナーTA-1～TA-9の製造]

（トナーコアの作製）

前述の手順で調製したトナーコア材料（詳しくは、320gの樹脂分散液A、90gの離型剤分散液、及び40gの着色剤分散液）と、アニオン界面活性剤（花王株式会社製「

40

エマルジョン、成分：ラウリル硫酸ナトリウム)の濃度25質量%水溶液50gと、蒸留水500gとを、容量2Lのステンレス製丸底フラスコに投入した。続けて、フラスコ内容物を攪拌しながらフラスコ内に1N-水酸化ナトリウム水溶液1gを添加して、フラスコ内容物のpHを8に調整した。続けて、温度25℃かつ回転速度100rpmの条件でフラスコ内容物を10分間攪拌した。

#### 【0111】

さらに、フラスコ内容物を攪拌しながら、固形分濃度50質量%の塩化マグネシウム六水和物(凝集剤)水溶液39gを5分間かけてフラスコ内に滴下した。続けて、フラスコ内容物を速度0.2/分で昇温させて、フラスコ内での粒子の凝集を促進して造粒した。凝集粒子の個数中位径( $D_{n50}$ )が4.5 $\mu\text{m}$ になるまで昇温を続けた。具体的には、約46℃で昇温を停止した。

10

#### 【0112】

続けて、攪拌の回転速度を100rpmから200rpmに上げて、フラスコ内容物を攪拌しながら速度0.2/分で55℃まで昇温させた。そして、フラスコ内容物を温度55℃で60分間攪拌して、フラスコ内の凝集粒子を合一化させた。その結果、円形度0.953のトナーコアの分散液が得られた。

#### 【0113】

##### (シェル層の形成)

続けて、上記トナーコアの分散液を含むフラスコ内に、2N-塩酸水溶液2gを添加して、フラスコ内容物のpHを4.5に調整した。続けて、フラスコ内にシェル材料(樹脂分散液B)160gを入れて、フラスコ内容物を15分間攪拌(第1の攪拌)した。続けて、フラスコ内に1N-水酸化ナトリウム水溶液を添加して、フラスコ内容物のpHを7に調整した。続けて、フラスコ内容物を速度0.2/分で60℃まで昇温させた。続けて、フラスコ内容物を温度60℃で120分間攪拌(第2の攪拌)して、トナーコアの表面に対するシェル材料(樹脂粒子)の付着、及びトナーコアの表面でのシェル層の膜化を進行させた。その後、フラスコ内容物を速度-10/分で25℃まで急冷した。その結果、トナー母粒子の分散液が得られた。

20

#### 【0114】

##### (洗浄)

上記のようにして得られたトナー母粒子の分散液を、ブフナー漏斗を用いてろ過(固液分離)した。その結果、ウェットケーキ状のトナー母粒子が得られた。その後、得られたウェットケーキ状のトナー母粒子をイオン交換水に再分散させた。さらに、分散とろ過とを5回繰り返して、トナー母粒子を洗浄した。

30

#### 【0115】

##### (乾燥)

続けて、洗浄されたウェットケーキ状のトナー母粒子を、温度35℃で48時間乾燥した。その結果、体積中位径( $D_{v50}$ )5.53 $\mu\text{m}$ 、円形度0.959のトナー母粒子が得られた。

#### 【0116】

##### (外添)

上記乾燥後、トナー母粒子に外添を行った。詳しくは、容量10LのFMミキサー(日本コークス工業株式会社製)を用いて、トナー母粒子100質量部とシリカ粉体(トナーTA-1~TA-9の各々に定められた、表1に示されるシリカ粉体A~Iのいずれか)2質量部とを5分間混合することにより、トナー母粒子の表面に外添剤(シリカ粉体)を付着させた。その後、得られた粉体を、300メッシュ(目開き48 $\mu\text{m}$ )の篩を用いて篩別した。これにより、多数のトナー粒子を含むトナー(トナーTA-1~TA-9)が得られた。

40

#### 【0117】

##### [トナーTB-1の製造]

トナーTB-1の製造方法は、シェル層の形成において、シェル材料(樹脂分散液B)

50

の添加量を160gから400gに変更し、第1の攪拌時間を15分間から30分間に変更し、第2の攪拌時間を120分間から180分間に変更した以外は、トナーTA-1の製造方法と同じであった。

【0118】

[トナーTB-2の製造]

トナーTB-2の製造方法は、シェル層の形成において、シェル材料(樹脂分散液B)の添加量を400gから80gに変更した以外は、トナーTB-1の製造方法と同じであった。

【0119】

[評価方法]

各試料(トナーTA-1~TA-9、TB-1、及びTB-2)の評価方法は、以下のとおりである。

【0120】

(評価用キャリアの作製)

ポリアミドイミド樹脂30gに水2Lを加えて樹脂溶液を調製した。続けて、得られた樹脂溶液に、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体(FEP)120gと、酸化ケイ素3gとを分散させて、キャリアコート液を得た。続けて、流動層被覆装置を用いて、ノンコートフェライトコア(パウダーテック株式会社製「EF-35B」、粒子径35 $\mu$ m)10kgを上記キャリアコート液で被覆した。その後、樹脂で被覆されたフェライト粒子を250で1時間焼成した。その結果、評価用キャリアが得られた。

【0121】

(評価用現像剤の調製)

試料(トナー)30gと、上述のようにして調製した評価用キャリア300gとを、ポリエチレン製容器に入れた状態で、シェーカーミキサー(ウィリー・エ・バッコフェン(WAB)社製「ターブラーミキサーT2F」)を用いて30分間混合して、評価用現像剤(2成分現像剤)を調製した。

【0122】

(評価機の準備)

評価機として、カラー複合機(京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「TASKalfa5500ci」)を用いた。上述のようにして調製した評価用現像剤を評価機の現像装置に投入し、試料(補給用トナー)を評価機のトナーコンテナに投入した。また、カラー画像出力を行うため、京セラドキュメントソリューションズ株式会社製の「TASKalfa5550ci」用トナーを使用して、試料以外の色(マゼンタ、イエロー、及びブラック)の現像剤及び補給用トナーを準備し、評価機に投入した。

【0123】

(かぶり濃度)

温度20かつ湿度65%RHの環境(R/R環境)下において、上記評価機を用いて、印字率2%で5000枚の紙(A4サイズの普通紙)に連続カラー画像出力を行う耐刷試験を行った。その後、上記評価機を用いて、印字率50%のパターン(ソリッド部と空白部とを含むサンプル画像)を1000枚の紙(評価用紙)に連続カラー画像出力(以下、耐刷試験後の連続カラー画像出力と記載する)した。

【0124】

耐刷試験後の連続カラー画像出力において、印刷後の各評価用紙の空白部の反射濃度を、反射濃度計(X-Rite社製「SpectroEye(登録商標)」)を用いて測定し、かぶり濃度(FD)の最大値(1000枚で最も大きいかぶり濃度)を求めた。なお、かぶり濃度(FD)は、印刷後の評価用紙の空白部の反射濃度からベースペーパー(未印刷紙)の反射濃度を引いた値に相当する。

【0125】

かぶり濃度(FD)の評価基準は次のとおりである。

(非常に良い):かぶり濃度(FD)が0.006未満であった。

10

20

30

40

50

(良い) : かぶり濃度 (FD) が 0.006 以上 0.010 未満であった。

× (悪い) : かぶり濃度 (FD) が 0.010 以上であった。

【0126】

(帯電量)

前述の手順で評価用現像剤 (2成分現像剤) を調製した後、所定の環境 (R/R環境又はH/H環境) 下で24時間静置した。R/R環境は、温度20℃かつ湿度65%RHの環境であった。H/H環境は、温度32.5℃かつ湿度80%RHの環境であった。その後、現像剤中のトナーの帯電量を測定した。

【0127】

また、R/R環境 (温度20℃かつ湿度65%RHの環境) 下において、上記評価機を用いて、印字率5%で10万枚の紙 (A4サイズの普通紙) に連続カラー画像出力を行う耐刷試験を行った。耐刷試験後、上記評価機の現像装置内のトナーの帯電量を測定した。

10

【0128】

現像剤中のトナーの帯電量は、Q/mメーター (トレック社製「MODEL 210HS-1」) を用いて、下記方法により測定した。

< 現像剤中のトナーの帯電量の測定方法 >

Q/mメーターの測定セルに現像剤 (キャリア及びトナー) 0.10gを投入し、投入された現像剤のうちトナーのみを篩 (金網) を介して10秒間吸引した。そして、式「吸引されたトナーの総電気量 (単位:  $\mu\text{C}$ ) / 吸引されたトナーの質量 (単位: g)」に基づいて、現像剤中のトナーの帯電量 (単位:  $\mu\text{C}/\text{g}$ ) を算出した。

20

【0129】

帯電量の評価基準は次のとおりである。

(非常に良い) : 帯電量が  $15\mu\text{C}/\text{g}$  以上であった。

(良い) : 帯電量が  $10\mu\text{C}/\text{g}$  以上  $15\mu\text{C}/\text{g}$  未満であった。

× (悪い) : 帯電量が  $10\mu\text{C}/\text{g}$  未満であった。

【0130】

[ 評価結果 ]

表2に、各試料 (トナーTA-1~TA-9、TB-1、及びTB-2) の評価結果をまとめて示す。

【0131】

30

【表 2】

	トナー	R/R かぶり濃度 (最大)	帯電量[ $\mu\text{C/g}$ ]		
			R/R (初期)	R/R (耐刷後)	H/H (初期)
実施例 1	TA-1	0.005	26.8	21.1	17.2
実施例 2	TA-2	0.003	25.9	20.3	17.5
実施例 3	TA-3	0.005	24.6	20.7	17.7
実施例 4	TA-4	0.002	25.1	19.5	12.9
実施例 5	TA-5	0.007	25.7	15.1	14.3
実施例 6	TA-6	0.002	17.7	18.8	11.5
実施例 7	TB-1	0.004	33.7	28.1	19.2
比較例 1	TA-7	0.013 ( $\times$ )	25.6	19.7	18.9
比較例 2	TA-8	0.011 ( $\times$ )	27.5	10.5	13.3
比較例 3	TA-9	0.003	14.5	16.1	9.5 ( $\times$ )
比較例 4	TB-2	0.006	24.4	9.4 ( $\times$ )	15.2

10

20

30

40

## 【0132】

トナー TA-1 ~ TA-6 及び TB-1 (実施例 1 ~ 7 に係るトナー) はそれぞれ、前述の基本構成を有していた。詳しくは、表 1 に示されるように、ゼータ電位 T (トナーを 0.2 質量% の割合で含むトナーの分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位) が 3 mV 以上であった。また、表 1 に示されるように、ゼータ電位  $S_1$  (ストレス付与される前のシリカ粉体を 0.03 質量% の割合で含むシリカ粉体の分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位) が 15 mV 以上 27 mV 以下であった。また、ゼータ電位  $S_2$  (ストレス付与された後のシリカ粉体を 0.03 質量% の割合で含むシリカ粉体の分散液について pH 5 の条件で測定されたゼータ電位) が 28 mV 以上であった。さらに、実施例 1 ~ 7 に係るトナーではそれぞれ、A1 被覆量が、シリカ粒子の質量に対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 10 質量% 以上 25 質量% 以下であった。なお、トナーのゼータ電位は、トナーにストレスがかかっても、ほとんど変化しなかった。

## 【0133】

表 2 に示されるように、実施例 1 ~ 7 に係るトナーはそれぞれ、帯電安定性 (特に、高温高湿環境における正帯電性) に優れていた。また、実施例 1 ~ 7 に係るトナーはそれぞれ、連続印刷に用いられた場合に、長期にわたって継続的にかぶりの発生を抑制して高画質の画像を形成し続けることができた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0134】

本発明に係る正帯電性トナーは、例えば、複写機、プリンター、又は複合機において画像を形成するために用いることができる。

50

【 図 1 】

