

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6869733号  
(P6869733)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月16日(2021.4.16)

(51) Int.Cl. F I  
G O 3 G 9 / 0 9 3 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) G O 3 G 9 / 0 9 3

請求項の数 6 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2017-11917 (P2017-11917)	(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
(22) 出願日	平成29年1月26日(2017.1.26)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(65) 公開番号	特開2017-138592 (P2017-138592A)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(43) 公開日	平成29年8月10日(2017.8.10)	(72) 発明者	吉田 沙羅 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
審査請求日	令和2年1月22日(2020.1.22)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2016-14101 (P2016-14101)		
(32) 優先日	平成28年1月28日(2016.1.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

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】

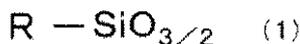
有機ケイ素重合体を含有する表面層を有するトナー粒子を有するトナーであって、前記有機ケイ素重合体は、下記式(1)および(2)で表わされる部分構造を有するシロキサン系重合体であり、

前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRの測定で得られるチャートにおいて、前記有機ケイ素重合体の下記式(1)の構造に帰属されるピークの面積RT3と、下記式(2)の構造に帰属されるピークの面積RfT3が、下記式(3)

$$0.300 > (RfT3 / RT3) \geq 0.010 \quad (3)$$

を満たすことを特徴とするトナー。

【化1】



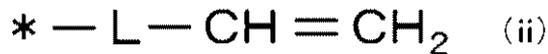
(式(1)中のRは、炭素数が1以上6以下のアルキル基又はフェニル基を表す。)

【化2】



(式(2)中のRfは、下記式(i)あるいは(ii)で表される構造を表す。式(i)および(ii)中の\*は、ケイ素原子との結合部を表し、式(ii)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す。)

【化3】



【請求項2】

前記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析において、前記トナー粒子の表面の、炭素原子の濃度dC、酸素原子の濃度dO、及びケイ素原子の濃度dSiの合計を100.0 atomic%としたときに、前記ケイ素原子の濃度dSiが、2.5 atomic%以上28.6 atomic%未満である請求項1に記載のトナー。

10

【請求項3】

前記ケイ素原子の濃度dSiが、9.0 atomic%以上28.6 atomic%未満である請求項2に記載のトナー。

【請求項4】

前記トナー粒子は、下記式(4)

$$0.200 > (RfT3 / RT3) \quad 0.050 \quad (4)$$

を満たす請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

20

【請求項5】

前記RfT3/RT3が、0.051以上0.122以下である請求項4に記載のトナー。

【請求項6】

前記トナー粒子は、前記有機ケイ素重合体を2.40質量%以上9.80質量%以下含有する請求項1乃至5のいずれか1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。

30

【背景技術】

【0002】

トナーを使用する電子写真方式の代表機器として、レーザープリンターや複写機が挙げられる。近年は急激にカラー化が進み、一層の高画質化が求められているため、安定した高画質を得るための帯電性・流動性の制御を達成すべく種々の検討がなされている。特許文献1においては、特定炭素含有量のシリカ粒子および複合酸化物粒子をトナー粒子に外添することで、トナーの帯電性の低下を抑制する技術が開示されている。

また、近年、カートリッジに充填するトナー量を最低限まで減らし、カートリッジ交換の時点ではトナーが使い切られるような設計が行われている。このような設計では、カートリッジ交換が迫ったタイミングにおいては、同一のトナーの粒子が、現像に供され、現像されずに戻り、再度、現像に供されるというサイクルを繰り返す頻度が高まり、トナーは機械的なストレスを繰り返し受けることとなる。そのため、トナーには、より高い現像耐久性が求められる。尚、トナーカートリッジ内のトナーの量が少ない状態で、帯電量・流動性の低下が生じた場合には、良好なベタ画像を得ることが困難となる。

40

特許文献1に記載されているようなトナー粒子表面に微小な粒子を付着させて各種性能を向上させる手法では、耐久が進むにつれて微小粒子の外れや埋め込みなどが生じてしまう。そのため、上記のようなサイクルを経た場合には、所望の帯電性・流動性を高いレベルで維持するのが困難になる。

そこで、特許文献2においては、現像耐久性を高める技術が提案されている。特許文献

50

2においては、エチレン性不飽和結合を含むケイ素化合物を反応させてトナー粒子表面を覆い、その上から無機粒子を外添することで、帯電安定性を改善して、現像耐久性を改善することが試みられている。しかしながら、無機粒子の埋め込みの影響を無視できるものではなく、現像耐久性に関しては未だ改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-142605号公報

【特許文献2】特開2010-181439号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、現像耐久性に優れており、トナーが機械的なストレスを受け続けた後であっても、良好なベタ画像を得ることができるトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表面層を有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記有機ケイ素重合体は、下記式(1)および(2)で表わされる部分構造を有するシロキサン系重合体であり、

20

前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRの測定で得られるチャートにおいて、前記有機ケイ素重合体の下記式(1)の構造に帰属されるピークの面積RT3と、下記式(2)の構造に帰属されるピークの面積RfT3が、下記式(3)

$$0.300 > (RfT3 / RT3) \geq 0.010 \quad (3)$$

を満たすことを特徴とするトナーに関する。

【0006】

【化1】



(式(1)中のRは、炭素数が1以上6以下のアルキル基又はフェニル基を表す。)

30

【0007】

【化2】



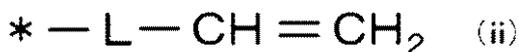
(式(2)中のRfは、下記式(i)あるいは(ii)で表されるいずれかの構造を表す。式(i)および(ii)中の\*は、ケイ素原子との結合部を表し、式(ii)中のLは、メチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表す。)

【0008】

【化3】



40



【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、現像耐久性に優れており、トナーが機械的なストレスを受け続けた後であっても、良好なベタ画像を得ることができるトナーを提供できる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明のトナー粒子の $^{29}\text{Si}$ -NMRにより測定されたチャートであり、(a)は測定結果のピーク、(b)は分割ピーク、(c)は(a)測定結果から(b)分割ピークを引いた差分である。

【図2】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】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

10

本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表面層を有するトナー粒子を有するトナーであって、前記有機ケイ素重合体は、下記式(1)および(2)で表わされる部分構造を含むシロキサン系重合体であり、前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定で得られるチャートにおいて、前記有機ケイ素重合体の下記式(1)の構造に帰属されるピーク面積 $R_{T3}$ と、下記式(2)の構造に帰属されるピーク面積 $R_{fT3}$ が、下記式(3)

$$0.300 > (R_{fT3} / R_{T3}) \quad 0.010 \quad (3)$$

を満たすことを特徴とする。

【0013】

【化4】

20



(式(1)中のRは、炭素数が1以上6以下のアルキル基又はフェニル基を表す。)

【0014】

【化5】

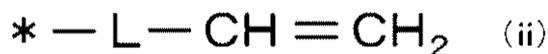


(式(2)中の $R_f$ は、下記式(i)あるいは(ii)で表される構造を表す。式(i)および(ii)中の\*は、ケイ素原子との結合部を表し、式(ii)中のLは、メチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表す。)

30

【0015】

【化6】



【0016】

40

本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表面層を有するトナー粒子を有するトナーであって、前記有機ケイ素重合体は、上記式(1)および(2)で表わされる部分構造を有するシロキサン系重合体である。 $-\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン系重合体部の架橋構造により、同一のトナーが現像部を繰り返し通過するようなトナーの少ない状況でも、トナーの劣化が抑制される。その結果、トナーの流動性や帯電性を耐久後半まで維持することができる。

【0017】

また、 $-\text{SiO}_{3/2}$ を含むシロキサン系重合体部を表層に有することで、トナー粒子表面の疎水性を向上させることができ、帯電性や流動性の環境安定性が向上する。さらに、式(1)で表される部分構造中の“R”の存在と、式(2)で表される部分構造中の“R

50

f”の存在によって、さらに疎水性が向上する。そのため、より環境安定性に優れたトナー粒子を得ることができる。

【0018】

前記シロキサン系重合体部の存在は、前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRの測定によって確認できる。また、前記“R”および“Rf”の存在は、前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>13</sup>C-NMRの測定によって確認できる。

【0019】

本発明では、前記トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRの測定で得られるチャートにおいて、前記有機ケイ素重合体の式(1)の構造に帰属されるピークの面積RT3と、式(2)の構造に帰属されるピークの面積RfT3の比率が、下記の式(3)を満たすことが必須である。

$$0.300 > (RfT3 / RT3) > 0.010 \quad (3)$$

【0020】

式(2)の構造において、Rfは、式(i)および(ii)で表される構造であり、ビニル基を含む構造を表す。式(i)および(ii)中の\*は、ケイ素原子との結合部を表すため、ビニル基を含む構造がシロキサン重合体部-SiO<sub>3/2</sub>と隣り合うことになる。本発明者らは鋭意検討の結果、このビニル基を含む構造が、トナー量が少ないような状態において、良好なベタ画像を維持するために必要であることを見出した。メカニズムは定かではないが、シロキサン重合体部につながる炭素間二重結合の存在が、トナー粒子の電荷密度を適正化することで、帯電量の高安定化および高流動性を実現し、ベタ画像の安定した形成につながると考えている。尚、ベタ画像を安定して形成できるという性質を“ベタ追従性”と称する。

【0021】

本発明では、“Rf”を含む式(2)の構造が存在しているだけでなく、“R”を含む式(1)の構造に対して、特定の存在比率で存在していることが重要である。具体的には、式(3)を満たすことで、はじめて本発明の効果を発揮する。“Rf”が“R”に対し多すぎても少なすぎても、トナー量が少量になった際における良好なベタ画像の形成が困難となる。つまり、ビニル基を含む構造の存在頻度には、本発明の効果を発揮できる適正值が存在する。

【0022】

面積RT3と面積RfT3とは、下記式(4)

$$0.200 > (RfT3 / RT3) > 0.050 \quad (4)$$

を満たすことがより好ましい。式(4)を満たすと、トナー間の相互作用や電荷密度のバランスが適正化され、流動性や帯電性がより良化する。それにより、ベタ追従性を良好に改善することができる。

【0023】

また、有機ケイ素重合体において、“R”および“Rf”の炭素数は少ないことが好ましい。“R”および“Rf”の炭素数が3以上になると、有機ケイ素重合体の表面析出性の低下が起こり、それに伴ってトナー粒子の被覆性低下が起こる。被覆性が低下すると、ビニル基を含む構造を有するトナー表面層を確保できなくなるため、本発明の十分な効果を発揮させるのが難しくなる。また、炭素数が多く、疎水性が大きいと様々な環境において帯電量変動が大きくなる傾向がある。さらに、“R”および“Rf”の炭素数が6を超えると、トナー粒子の表面上にトナー粒子の重量平均粒径(μm)の1/10以下である凝集体を形成しやすい傾向がある。すなわち移行性ケイ素重合体が発生してしまい、部材汚染に不利になる。環境安定性および部材汚染の観点からも、“R”および“Rf”の炭素数が少ないことが好ましい。具体的には、式(1)で表される部分構造のうち、Rがメチル基またはエチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。また、式(2)で表される部分構造のうち、Rfが、式(i)で表される構造、または式(ii)で表される部分構造であり、かつLがメチレン基であることが好ましい。より好ましくは式(1)で表される部分構造である。

## 【0024】

式(2)で表される部分構造のうち、Rfが式(i i)で表される部分構造の場合、Lが炭化水素基であることも必要である。例えばエステル基を含む場合には、エステル結合の結合力が弱いことため現像耐久性が低下しやすい傾向にあり、本発明の効果を得ることが難しい。

## 【0025】

式(1)および(2)で表わされる部分構造が $-SiO_{3/2}$ を有していることも、本発明においては重要である。ケイ素原子と2つの酸素原子が結合する構造( $-SiO_{2/2}$ )である場合、現像耐久性の確保が難しくなる。これは、ケイ素原子がより多くの酸素原子と結合することで無機のネットワーク構造を構築し、 $SiO_2$ で表される硬いシリカ構造に近くなるためである。仮に、トナー表面層に含有されるシロキサン系重合体部のほとんどが $-SiO_{2/2}$ である場合、直鎖の構造となるため、トナー表面は柔らかい樹脂的な性質が支配的になる。すなわち現像耐久性の低下が起こり、トナーが少量の状態における、ベタ追従性の改善が困難となる。一方、前記シロキサン系重合体部が $-SiO_{4/2}$ である場合、すなわち $SiO_2$ で表される硬いシリカ構造である場合には、式(1)で表される部分構造のうち、疎水性を確保するためのRが存在しない。そのため、有機ケイ素重合体の疎水性が弱くなり、トナーの帯電安定性が低下してしまうため、本発明の効果を得ることができない。

10

## 【0026】

前記ピークの面積の割合は、主に有機ケイ素重合体のモノマー種や量比で制御できる。そのほか、有機ケイ素重合体形成時の反応温度、反応時間、反応溶媒及びpH、開始剤の種類や量によっても制御が可能である。

20

## 【0027】

本発明のトナー粒子の表面のX線光電子分光分析において、前記トナー粒子の表面の、炭素原子の濃度dC、酸素原子の濃度dO、及びケイ素原子の濃度dSiの合計を100.0 atomic%としたときに、前記ケイ素原子の濃度dSiが、2.5 atomic%以上28.6 atomic%未満であることが、本発明のトナーとしてより好ましい構成である。

## 【0028】

X線光電子分光分析は数nmの最表面の元素分析を行うものであり、前記ケイ素原子の濃度dSiが高いほど、トナー粒子表面に本発明の有機ケイ素重合体が多く存在することになる。dSiが2.5 atomic%以上であると、トナー粒子表面に十分な量の前記有機ケイ素重合体が存在し、表層の表面エネルギーを小さくすることができる。それにより流動性が良化し、トナー量が少量であっても、より安定してベタ画像を形成できるようになる。また、環境安定性も向上する。

30

## 【0029】

前記ケイ素原子の濃度dSiは、より好ましくは9.0 atomic%以上である。

## 【0030】

また、前記dSiは、有機ケイ素重合体形成時におけるトナー粒子の製造方法、有機ケイ素重合体形成時の反応温度、反応時間、反応溶媒及びpH、有機ケイ素重合体のモノマー種や量によっても制御することができる。

40

## 【0031】

また本発明のトナー粒子は、前記有機ケイ素重合体を2.40質量%以上9.80質量%以下含有していることが好ましい。有機ケイ素重合体の含有量が上記の範囲内であれば、環境によらず現像耐久性を改善でき、トナーが少量の状態でも良好なベタ画像を形成できる。さらに、部材汚染の抑制も可能である。より好ましくは、3.10質量%以上6.90質量%以下である。

## 【0032】

本発明における、有機ケイ素重合体を含有する表面層を有するトナー粒子は、例えば、下記の工程(i)~(iv)を含む製造方法で製造することができる。尚、下記式(5)

50

で表される有機ケイ素化合物を「有機ケイ素化合物 A」と称し、下記式(6)あるいは(7)で表される有機ケイ素化合物を「有機ケイ素化合物 B」と称する。

(i) 有機ケイ素化合物 A とトナー粒子前駆体とを水系媒体の中に共存させる工程 A 1。

(ii) 工程 A 1 の後、有機ケイ素化合物 A の少なくとも一部を加水分解させた後に、縮合させる工程 B 1。

(iii) 工程 B 1 の後、工程 B 1 を経た水系媒体と、有機ケイ素化合物 B とを混合する工程 C 1。

(iv) 工程 C 1 の後、有機ケイ素化合物 B の少なくとも一部を加水分解させた後に、縮合させる工程 D 1。

【0033】

10

また、有機ケイ素化合物 A と有機ケイ素化合物 B を加える順番を逆にした製造方法であってもかまわない。具体的には、以下のような工程となる。

(i) 有機ケイ素化合物 B とトナー粒子前駆体とを水系媒体の中に共存させる工程 A 2。

(ii) 工程 A 2 の後、有機ケイ素化合物 B の少なくとも一部を加水分解させた後に、縮合させる工程 B 2。

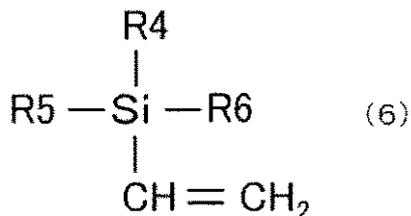
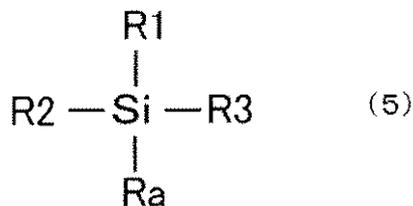
(iii) 工程 B 2 の後、工程 B 2 を経た水系媒体と、有機ケイ素化合物 A とを混合する工程 C 2。

(iv) 工程 C 2 の後、有機ケイ素化合物 A の少なくとも一部を加水分解させた後に、縮合させる工程 D 2。

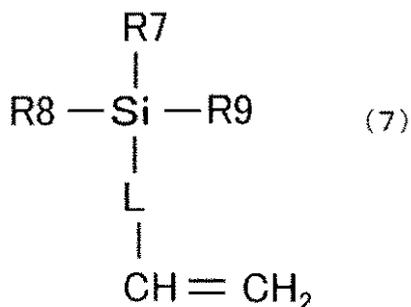
【0034】

20

【化7】



30



40

(式(5)~(7)中、Ra は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基又はフェニル基を表し、R1~R9 は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、L は、メチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表す。)

【0035】

上記の製法では、先に水系媒体中に存在する少なくとも一部が縮合した有機ケイ素化合物 A あるいは B を核として、後から水系媒体中に存在させた有機ケイ素化合物 B あるいは

50

Aの成長反応が起こる。それにより、本発明の有機ケイ素重合体をトナー粒子表面に効果的に固着させることができる。その結果、現像耐久性を高めることができる。

【0036】

なお、本明細書におけるトナー粒子前駆体とは、トナー粒子の原材料が混合、造粒されて液滴の状態となったものや、前記液滴中の原材料が一部重合や凝集することによって樹脂粒子となったものを指す。

【0037】

工程A1あるいはA2において、前記トナー粒子前駆体と有機ケイ素化合物とを水系媒体の中に共存させる代表的な手法としては、以下の方法が挙げられる。

(1) トナー粒子前駆体となる原材料に有機ケイ素化合物を混合した状態で水系媒体中に投入し、造粒してトナー粒子前駆体とする手法。

(2) トナー粒子前駆体が水系媒体中に形成された状態で、この水系媒体中に有機ケイ素化合物を投入する手法。

(3) トナー粒子前駆体が形成された水系媒体と、有機ケイ素化合物が投入された別の水系媒体とを混合する手法。

【0038】

また、工程C1あるいはC2において、前記水系媒体と有機ケイ素化合物とを混合させる手法としては、以下の方法が挙げられる。

(1) 前記水系媒体中に有機ケイ素化合物を投入する手法。

(2) 前記水系媒体と、有機ケイ素化合物が投入された別の水系媒体とを混合する手法。

【0039】

本製造方法では、工程B1およびB2において、先に水系媒体中に存在させる有機ケイ素化合物を、一部縮合させておくことが重要である。有機ケイ素化合物を水系媒体で縮合させるには、通常、加水分解性の官能基を持った有機ケイ素化合物を使用し、加水分解後に形成されるシラノール基による脱水縮合を利用する。

【0040】

有機ケイ素化合物AおよびBは、水系媒体に投入された瞬間から、確率論・速度論的に加水分解が始まる。一般的に、加水分解は酸性あるいはアルカリ性の条件下で進行しやすい。また、水系媒体の温度を上げることによっても進行する。具体的には、pHが6以下あるいは8以上であるか、水系媒体の温度が70以上であると、有機ケイ素化合物AあるいはBの加水分解が容易に起こる。加水分解するとシラノール基-SiOHが生じるが、一般的にシラノール基は反応性が高いため、シラノール基同士が接触すると脱水縮合を起こし、シロキサン結合Si-O-Siを形成しやすい。よって、有機ケイ素化合物由来の加水分解物の発生量を測定することで、工程B1およびB2における有機ケイ素化合物の縮合を、定性的にとらえることができる。本製造方法における工程B1およびB2の目安は、有機ケイ素化合物が持つ加水分解性官能基がすべて加水分解した場合に発生する加水分解物の量を100mol%としたときに、前記加水分解物が1mol%以上発生とする。あるいは、水系媒体中に存在する有機ケイ素化合物由来の縮合生成物の分子量を測定することによっても、工程B1およびB2における有機ケイ素化合物の縮合をとらえられる。本製造方法における工程B1およびB2での縮合の目安は、前記縮合生成物の分子量が、有機ケイ素化合物の二量体以上の分子量であることとする。

【0041】

ここで、本製造方法が、本発明の有機ケイ素重合体をトナー粒子表面に効果的に固着させるメカニズムについて考察する。加水分解前の有機ケイ素化合物AおよびBは疎水性であるが、加水分解してシラノール基になると、親水性が一気に強まる。よって、水系媒体中のトナー粒子前駆体表面に有機ケイ素化合物AおよびBの加水分解物が局在して、さらには脱水縮合もトナー粒子前駆体表面で進むことができる。すなわち、シロキサン系重合体部による無機ネットワークを、トナー粒子前駆体表面に形成することができる。

【0042】

一方、有機ケイ素化合物Bに関しては、上記のようなシロキサン結合の形成のみならず

10

20

30

40

50

、式(6)および(7)で表されるビニル系官能基の付加重合による有機ネットワークの形成も発生する場合がある。それらビニル系官能基の付加重合は、有機ケイ素化合物B同士でも、トナー粒子前駆体の組成によってはトナー粒子前駆体と有機ケイ素化合物Bとの間でも起こり得る。付加重合を促すためには、追加開始剤を添加する、あらかじめ開始剤と有機ケイ素化合物Bとを混合するといった手段が用いられる。

【0043】

有機ケイ素化合物AあるいはBの少なくとも一部を縮合させると、トナー粒子前駆体の表面に有機ケイ素化合物AあるいはB由来の化合物が局在化した状態になる。その後から水系媒体に投入された有機ケイ素化合物BあるいはAは、疎水性相互作用と、構造の類似性に起因する高い親和性の影響で、トナー粒子前駆体表面に存在する有機ケイ素化合物AあるいはB由来の化合物に吸収される。このとき、先に水系媒体中に存在させた有機ケイ素化合物AあるいはBの少なくとも一部が縮合していることで、前記有機ケイ素化合物AあるいはB由来の化合物内部へ、後から投入した有機ケイ素化合物BあるいはAが拡散しにくくなる。そのため、後から投入した有機ケイ素化合物BあるいはAは、先にトナー粒子前駆体表面に局在化した有機ケイ素化合物AあるいはB由来の化合物表面に高濃度で留まり、それらの化合物を核として、シラノール基の脱水縮合が進行する。

10

【0044】

このように、有機ケイ素化合物Aと有機ケイ素化合物Bを、分割して水系媒体に投入、縮合させることで、少なくとも一部が縮合した有機ケイ素化合物AあるいはBを核として、後から投入された有機ケイ素化合物BあるいはAの成長反応が生じる。つまり、有機ケイ素化合物AおよびBを水系媒体へ同時に共存させる場合に比べて、本発明の有機ケイ素重合体のトナー粒子表面への固着率を上げることができる。すなわち、式(3)を満たした有機ケイ素重合体がもつベタ追従性維持の効果を、良好に発揮することができる。さらに、有機ケイ素化合物Aと有機ケイ素化合物Bを分割して投入、縮合させると、有機ケイ素化合物Aと有機ケイ素化合物Bがランダムに縮合するのを防ぎ、それぞれの化合物に由来する重合体部ができやすくなる。それにより、有機ケイ素化合物Bが有するビニル基同士が会う頻度が増し、トナー粒子表面に局在化する。メカニズムは定かではないが、シロキサン重合体部につながる炭素間二重結合の電子同士が相互作用することで、広範な環境においてもベタ追従性の安定性が増すと考えている。それらの結果、本発明の効果であるトナーが少量の状態におけるベタ追従性の維持を、様々な環境においてより安定的なものにすることができる。

20

30

【0045】

上記の方法でトナーを製造する場合において、有機ケイ素化合物Aおよび有機ケイ素化合物Bを水系媒体中に投入、縮合させる順序は、上記したとおりいずれでもよい。ただし、トナー粒子前駆体がビニル系官能基を有する場合、低温定着性の観点からは、有機ケイ素化合物Aを先に水系媒体中に投入、縮合させ、後から有機ケイ素化合物Bを投入、縮合させる方法(工程A1~D1)が好ましい。分析上特定するのは難しいが、有機ケイ素化合物A由来の化合物を覆うようにして、有機ケイ素化合物B由来の化合物ができやすくなると考えている。それにより、有機ケイ素化合物Bとトナー粒子前駆体との架橋度を適正化することができ、低温定着性に効果を発揮することができる。

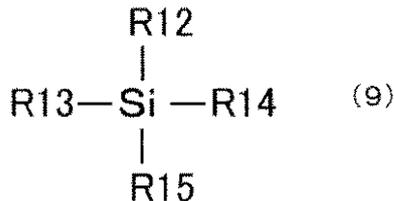
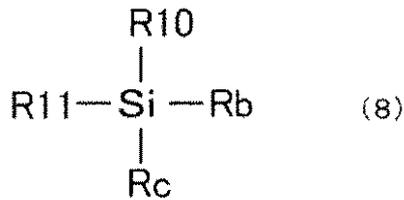
40

【0046】

なお、有機ケイ素化合物Aは、式(5)で表される化合物と併せて、下記式(8)、(9)で表される化合物を含んでも良い。

【0047】

【化 8】



10

(式(8)、(9)中、Rb、Rcは、炭素数1以上6以下のアルキル基又はフェニル基を表し、R10～R15は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表す。)

【0048】

式(5)～(9)中のR1～R15は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基である(以下、反応基と表現する)。これら反応基が、加水分解、付加重合及び縮合重合することで、シロキサン結合(Si-O-Si)による架橋構造を形成する。重合条件のコントロール性とシロキサン構造の形成し易さから、R1乃至R15の反応基は、加水分解性が室温で穏やかなアルコキシ基が好ましい。さらに、有機ケイ素重合体のトナー粒子表面への析出性と被覆性の観点から、メトキシ基やエトキシ基がより好ましい。なお、反応基の加水分解、付加重合及び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。

20

【0049】

前記トナー粒子前駆体が、

(a) 着色剤及び重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒することによって得られたものである、あるいは、

30

(b) 造粒後、前記重合性単量体の少なくとも一部を重合したものである、ことが好ましい。

【0050】

また、重合性単量体を含有するトナー粒子前駆体を用いる場合においては、前記工程C1あるいはA2における重合転化率が90%以上であることが、製造安定性の観点から好ましい。この条件であると、トナー粒子前駆体中の重合性単量体と有機ケイ素重合体Bとの重合の過剰な進行を抑えることができる。それにより、RfT3の値が低下し、式(3)を満たすようなトナーが安定的に得られやすくなる。

【0051】

一方、前記工程C1あるいはA2におけるトナー粒子前駆体中の重合性単量体の重合転化率は99%未満であることが好ましい。重合転化率が99%未満であれば、トナー粒子前駆体中の重合性単量体と有機ケイ素重合体Bとの重合が適度に進む。それにより、トナー粒子の内部と表層との接着性がより強固なものとなり、移行性の有機ケイ素重合体が減少するため、部材汚染に対して有利になる。

40

【0052】

なお、トナー粒子を水系媒体中で製造する場合には、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、有機ケイ素化合物をトナー粒子表面に存在させやすくなる。そのため、有機ケイ素重合体が表層を形成するというコアシェル構造の制御が容易である。

【0053】

50

トナー粒子前駆体が、着色剤及び結着樹脂を有機溶媒に溶解あるいは分散させ、水系媒体中で造粒することによって得られたものであってもよい。この場合も、トナー粒子表面に、容易に有機ケイ素化合物を存在させることができる。それにより、トナー粒子表面に効率的に有機ケイ素重合体を形成することができる。

【0054】

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製造方法が挙げられる。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、表層、繊維、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。

10

【0055】

上記した製造方法でトナーを製造した場合には、トナー粒子の表層は、具体的には、アルコキシシランに代表される有機ケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成される。

【0056】

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すぎる場合(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すぎる場合、トナー粒子の表層に有機ケイ素重合体が含有されていたとしても、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。

20

【0057】

縮合することによって、前記式(1)又は(2)で表わされる構造を生じる化合物(前記有機ケイ素化合物AおよびB)としては以下のものが挙げられる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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エトキシシラン、ビニルアセトキシジエトキシシラン、ビニルトリヒドロキシシラン、ビニルメトキシジヒドロキシシラン、ビニルエトキシジヒドロキシシラン、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、ビニルジエ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、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、の如き三官能性のアリルシラン;  $p$ -スチリルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルメトキシジクロロシラン、メチルエトキシジクロロシラン、メチルジメトキシクロロシラン、メチルメトキシエトキシクロロシラン、メチルジエト

30

40

50

キシクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルジアセトキシメトキシシラン、メチルジアセトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジメトキシシラン、メチルアセトキシメトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジエトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、メチルメトキシジヒドロキシシラン、メチルエトキシジヒドロキシシラン、メチルジメトキシヒドロキシシラン、メチルエトキシメトキシヒドロキシシラン、メチルジエトキシヒドロキシシラン、の如き三官能性のメチルシラン；エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリヒドロキシシラン、の如き三官能性のエチルシラン；プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリアセトキシシラン、プロピルトリヒドロキシシラン、の如き三官能性のプロピルシラン；ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリアセトキシシラン、ブチルトリヒドロキシシラン、の如き三官能性のブチルシラン；ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、ヘキシルトリヒドロキシシラン、の如き三官能性のヘキシルシラン；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリヒドロキシシランの如き三官能性のフェニルシラン。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もよい。

【0058】

加水分解重縮合の結果、前記式(3)又は(4)を満たす有機ケイ素化合物に由来するユニットの割合は、有機ケイ素重合体を構成する全ユニット中の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。

【0059】

また、加水分解重縮合によって、前記式(1)又は(2)の構造を生じる有機ケイ素化合物と共に、一分子中に4つの反応基を有する有機ケイ素化合物(四官能性シラン)、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)を併用してもよい。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。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-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、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トキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロ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、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、t-ブチルジメチルシリルクロライド、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミド、トリメチルシリルトリフロロメタンスルホネート、1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトライソプロピルジシロキサン、トリメチルシリルアセチレン、ヘキサメチルジシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリエチルイソシアネートシラン、ビニルトリエチルイソシアネートシラン。

## 【0060】

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）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キシ基になる。水が十分に存在している場合には、水素イオンひとつが反応基（例えばアルコキシ基）の酸素ひとつと反応するため、反応の進行に伴って媒体中の水素イオンの含有率および反応基が少なくなると、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。

10

## 【0061】

一方、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配位中間体を經由する。そのため全ての反応基（例えばアルコキシ基）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。

## 【0062】

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好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、pH8.0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85以上、かつ、反応時間5時間以上で行うことが好ましい。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。

20

## 【0063】

ついで、トナーが含有する成分について記載する。本発明において、表面層を有するトナー粒子は、結着樹脂、着色剤、必要に応じてその他の成分を含有するものである。

## 【0064】

## 〔結着樹脂〕

結着樹脂としては、トナー用の結着樹脂として一般的に用いられている非晶性の樹脂を用いることができる。具体的には、スチレンアクリル系樹脂（スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体等）、ポリエステル、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等を用いることができる。

30

## 【0065】

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

## 【0066】

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、メチン化合物、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。C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、155、168、180。

40

## 【0067】

橙色顔料としては以下のものが挙げられる。パーマントオレンジGTR、ピラゾンオレンジ、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。

## 【0068】

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、ピラゾン

50

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、プリラントカーミン3B、エオシンレーキ、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。C・I・ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254。

【0069】

青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ピ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。C・I・ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66。

10

【0070】

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。

【0071】

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。

20

【0072】

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できる。

【0073】

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体100質量部に対して3.0質量部以上15.0質量部以下であることが好ましい。

30

【0074】

トナーは、離型剤を含有していてもよい。離型剤としては、以下のものが挙げられる。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、フィッシュアトロプ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、シリコン樹脂。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体、グラフト変性物を含む。単独或いは混合して使用できる。

40

【0075】

トナーは、荷電制御剤を含有していてもよく、公知のものが使用できる。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質量部に対して、0.01質量部以上10.00質量部以下であることが好ましい。

【0076】

本発明で規定されるような表層を有するトナーは、有機微粒子や無機微粒子の固着や付着を行わなくても、優れた現像耐久性を得ることができる。ただし、無機微粒子の固着や付着を行うことを排除するものではない。該有機微粒子や無機微粒子は、トナーとしての耐久性の観点から、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

50

い。

【0077】

有機微粒子、無機微粒子としては、例えば、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：金属酸化物（例えば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）、窒化物（例えば窒化ケイ素）、炭化物（例えば炭化ケイ素）、金属塩（例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）。

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

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

【0078】

有機微粒子又は無機微粒子は、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こともできる。有機微粒子又は無機微粒子の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、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用いられても良い。

【0079】

以下、トナーの具体的な製造方法について説明するが、これらに限定されるわけではない。

【0080】

第一製法としては、重合性単量体、着色剤、樹脂及び有機ケイ素化合物を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性単量体を重合することによって本発明のトナー粒子を得る方法（以下、懸濁重合法とも称する）である。このトナー粒子は、トナー表面近傍に有機ケイ素化合物がトナー表面に析出した状態で重合されるため、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体を含む層を形成させることができる。また、有機ケイ素化合物が均一に析出し易い利点が挙げられる。このような懸濁重合法は、トナー粒子表面の有機ケイ素重合体を含む層の均一性の観点から、最も好ましい製法である。

【0081】

第二製法としては、トナー母体を得てから水系媒体中で有機ケイ素重合体の表層を形成する方法である。トナー母体は、結着樹脂及び着色剤を熔融混練し、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、会合して得ても良い。また、結着樹脂及び着色剤を、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、重合した後有機溶媒を除去して得ても良い。

【0082】

第三製法としては、結着樹脂、有機ケイ素化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解/分散し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後有機溶媒を除去してトナー粒子を得る方法である。この方法においても、トナー粒子表面近傍に有機ケイ素化合物がトナー表面に析出した状態で重合される。

【0083】

第四製法としては、結着樹脂粒子、着色剤粒子、及び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方法である。

【0084】

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方法である。トナー母体は、結着樹脂及び着色剤を熔融混練し、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、会合して得ても良い。また、結着樹脂及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有

10

20

30

40

50

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。

【0085】

本発明において好ましい水系媒体とは、以下のものが挙げられる。水、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、これらの混合溶媒が挙げられる。

【0086】

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易く、トナー粒子の表層と内部との接着性に優れ、環境安定性、帯電量反転成分抑制効果、及びそれらの耐久持続性が良好になる。以下、懸濁重合法についてさらに説明する。

【0087】

上記重合性単量体組成物には、必要に応じて離型剤、その他の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良い。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除去することも可能である。

【0088】

上記その他の樹脂として、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。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-メタクリル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-イソプレン共重合体、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、ポリプロピレン、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。単独或いは混合して使用できる。

【0089】

上記懸濁重合法における重合性単量体として、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*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

10

20

30

40

50

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；メチ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、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン。

【0090】

これらのビニル重合体の中でも、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。

【0091】

また、重合性単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、以下のものが挙げられる。2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルジバロニトリル)、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、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、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。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5質量%以上30.0質量%以下の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

【0092】

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、重合性単量体の重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体の0.001質量%以上15.000質量%以下である。

【0093】

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、重合性単量体の重合に際して、架橋性単量体を添加してもよい。架橋性単量体としては、以下のものが挙げられる。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。

【0094】

多官能の架橋性単量体としては以下のものが挙げられる。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。好ましい添加量としては、重合性単量体に対して0.001質量%以上15.000質量%以下である。

【0095】

上記懸濁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。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、ペントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤と

10

20

30

40

50

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。

【0096】

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。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、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0097】

以下、本発明に係る各種測定方法を述べる。

10

【0098】

<トナー粒子表面に存在するケイ素原子の濃度 (atomic %) >

本発明におけるトナー粒子表面に存在するケイ素原子の濃度 (atomic %) は、X線光電子分光分析 (ESCA) により表面組成分析を行い算出した。

【0099】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：ULVAC - PHI社製 Quantum 2000

X線光電子分光装置測定条件： X線源 Al K

X線：100 μm 25 W 15 kV

レーザー：300 μm × 200 μm

Pass Energy：58.70 eV Step Size：0.125 eV

中和電子銃：20 μA、1 V Arイオン銃：7 mA、10 V

Sweep数：Si 15回、C 10回

20

【0100】

本発明では、測定された各原子のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度 (atomic %) を算出した。

【0101】

<トナー粒子の重量平均粒径 (D4) の測定方法 >

トナー粒子の重量平均粒径 (D4) は、100 μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)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。

30

【0102】

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。

【0103】

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。

40

【0104】

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。

【0105】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm以上60 μm以下に設定する。

50

## 【0106】

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質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約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 Tetora150」(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、トナー粒子約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粒子を分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

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

## 【0107】

<式(1)、(2)で表わされる部分構造の確認方法>

本発明において、式(1)、(2)で表わされる部分構造のうち、ケイ素原子に結合する炭化水素基のユニットについては、 $^{13}\text{C}$ -NMR(固体)測定により確認した。以下に測定条件及び試料調製方法を示す。

## 【0108】

「 $^{13}\text{C}$ -NMR(固体)の測定条件」

装置：JEOL RESONANCE製 JNM-ECX500II

試料管：3.2mm

試料：NMR測定用のトナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分(調製方法は以下)150mg

測定温度：室温

パルスモード：CP/MAS

測定核周波数：123.25MHz( $^{13}\text{C}$ )

基準物質：アダマンタン(外部標準：29.5ppm)

試料回転数：20kHz

コンタクト時間：2ms

遅延時間：2s

積算回数：1024回

## 【0109】

「試料調製方法」

測定試料の調製：トナー粒子10.0gを秤量し、円筒濾紙(東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてテトラヒドロフラン200mlを用い

10

20

30

40

50

て20時間抽出し、円筒濾紙中のろ物を40で数時間真空乾燥して得られたものをNMR測定用のサンプルとする。

【0110】

なお、本発明において、トナーに有機微粉体又は無機微粉体が外添されている場合は、下記方法によって、有機微粉体又は無機微粉体を除去したものを試料として用いる。

【0111】

イオン交換水100mLにスクロース(キシダ化学製)160gを加え、湯せんをしながら溶解させ、ショ糖濃厚液を調製する。遠心分離用チューブに、上記ショ糖濃厚液を31gと、コンタミノンN(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)を6mL入れる。ここにトナー1.0gを添加し、スパチュラなどでトナーのかたまりをほぐす。

10

【0112】

遠心分離用チューブをシェイカーにて350spm(strokes per min)、20minで振とうする。振とう後、溶液をシングローター用ガラスチューブ(50mL)に入れ替えて、遠心分離機にて3500rpm、30minの条件で分離する。この操作により、トナーの母粒子と外添剤とが分離される。トナーと水溶液が十分に分離されていることを目視で確認し、最上層に分離したトナーをスパチュラ等で採取する。採取したトナーを減圧濾過器で濾過した後、乾燥機で1時間以上乾燥し、測定用試料を得る。この操作を複数回実施して、必要量を確保する。

20

【0113】

上記式(1)で表される部分構造の場合、ケイ素原子に結合しているメチル基(Si-CH<sub>3</sub>)、エチル基(Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、プロピル基(Si-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、ブチル基(Si-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、ペンチル基(Si-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、ヘキシル基(Si-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)またはフェニル基(Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)に起因するシグナルの有無により、上記式(1)で表されるユニットの存在を確認した。

【0114】

<トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRにおいて測定される、式(1)、(2)の構造に帰属されるピーク面積の割合の測定方法>

本発明において、トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMR(固体)測定は、以下の測定条件で行った。

30

【0115】

「<sup>29</sup>Si-NMR(固体)の測定条件」

装置：JEOL RESONANCE製 JNM-ECX500II

試料管：3.2mm

試料：NMR測定用のトナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分(調製方法は以下)150mg

測定温度：室温

パルスモード：CP/MAS

測定核周波数：97.38MHz(<sup>29</sup>Si)

40

基準物質：DSS(外部標準：1.534ppm)

試料回転数：10kHz

コンタクト時間：10ms

遅延時間：2s

積算回数：2000~8000回

【0116】

上記測定後に、トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の、置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分をカーブフィティングにて下記X1構造、X2構造、X3構造、及びX4構造にピーク分離して、それぞれピーク面積を算出した。

式(10)で表されるX1構造：(R<sub>i</sub>)(R<sub>j</sub>)(R<sub>k</sub>)SiO<sub>1/2</sub>

50

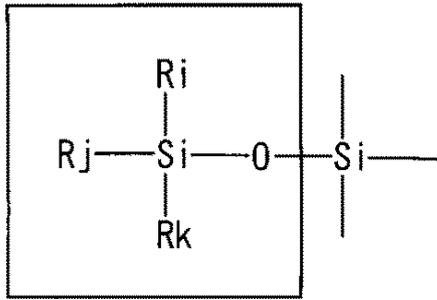
式(11)で表されるX2構造： $(Rg)(Rh)Si(O_{1/2})_2$

式(12)で表されるX3構造： $RmSi(O_{1/2})_3$

式(13)で表されるX4構造： $Si(O_{1/2})_4$

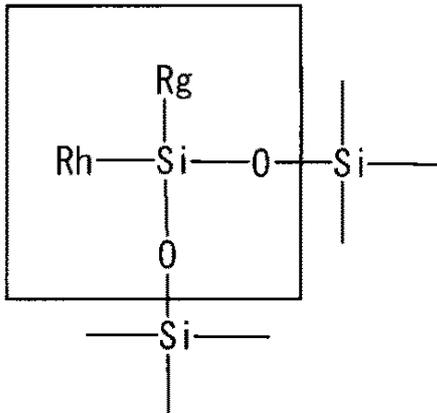
【0117】

【化9】



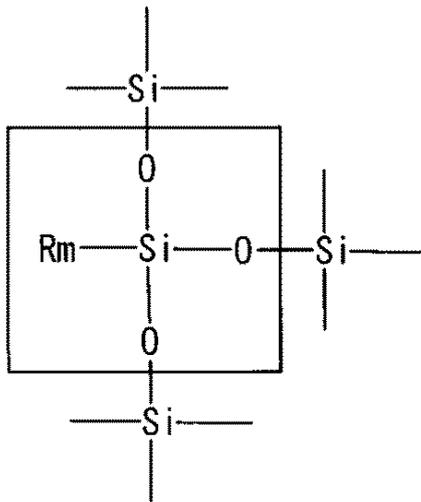
式(10)

10



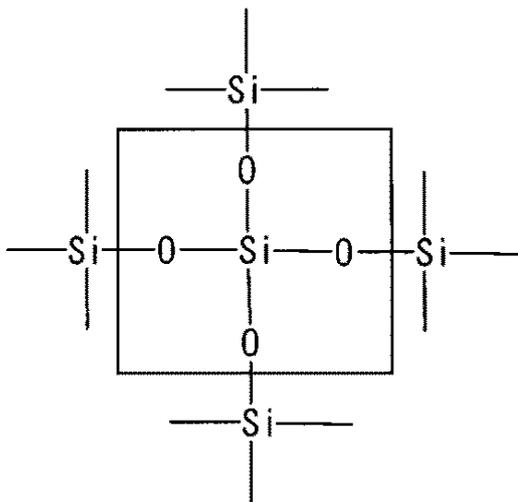
式(11)

20



式(12)

30



式(13)

40

(式(10)~(12)中のRi、Rj、Rk、Rg、Rh、Rmはケイ素原子に結合し

50

ている有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を示す。) )

【0118】

尚、式(10)~(13)において、四角形で囲まれる部分の構造がそれぞれX1構造~X4構造である。

【0119】

本発明においては、図1に示されるような、トナー粒子のテトラヒドロフラン不溶分の<sup>29</sup>Si-NMRの測定で得られるチャートにおいて、X3構造中の置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分を、化学シフト値によって特定した。それらをカーブフィッティングにてピーク分離し、ピーク面積を求めた。具体的には、式(1)の構造に帰属されるピーク面積RT3と、式(2)の構造に帰属されるピーク面積RfT3をそれぞれ求め、その面積比を算出した。

10

【0120】

なお、上記式(1)、(2)で表される部分構造をさらに詳細に確認する必要がある場合、上記<sup>13</sup>C-NMR及び<sup>29</sup>Si-NMRの測定結果と共に<sup>1</sup>H-NMRの測定結果によって同定してもよい。

【実施例】

【0121】

以下、具体的な製造例、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0122】

20

<ポリエステル(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) : 10.9 mol

上記単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215℃でTgが70℃になるまで反応を行い、ポリエステル1を得た。得られたポリエステル(1)は、重量平均分子量(Mw)7,930、数平均分子量(Mn)3,090であった。

【0123】

30

<ポリエステル(2)の製造例>

- ・ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物 725質量部
- ・フタル酸 285質量部
- ・ジブチルチンオキサイド 2.5質量部

上記材料を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、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート190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25質量部とイソホロンジアミン1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(2)を得た。得られたポリエステル(2)は、重量平均分子量(Mw)22,990、数平均分子量(Mn)3,020、ピーク分子量6,810であった。

40

【0124】

<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5つ口耐圧容器中にイオン交換水700質量部と0.1モル/リットルのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液1000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T.K.ホモミクサー(特殊機化工業社製)を用いて12,000rpmで攪拌しながら、63℃に保持した。ここに1.0モル/リットルのCaCl<sub>2</sub>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Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

【0125】

50

その後、以下の原料を用いて、重合性単量体組成物を作製した。この工程が溶解工程である。

・スチレン	76.0 質量部	
・n-ブチルアクリレート	24.0 質量部	
・ジビニルベンゼン	0.1 質量部	
・有機ケイ素化合物A(メチルトリエトキシシラン)	9.0 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	
・上記ポリエステル(2)	6.0 質量部	
・荷電制御剤	0.5 質量部	
(3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)		10
・離型剤(ベヘン酸ベヘニル)	10.0 質量部	

上記原料をアトライタ(三井三池化工機株式会社製)で3時間分散させ、重合性単量体組成物とした。次に、この重合性単量体組成物を別の容器に移し、撹拌しながら62で5分保持し、その後、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート20.0質量部(トルエン50%溶液)を添加し、撹拌しながら5分間保持した。この工程が溶解工程である(前述の「工程A1」に該当)。

#### 【0126】

次に、該重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、高速撹拌装置で撹拌しながら、10分間造粒した。この工程を造粒工程と定義する。その後、高速撹拌装置をプロペラ式撹拌器に変えて、内温を70に昇温させた。昇温に要した時間は10分間であった。さらに、ゆっくり撹拌しながら5時間反応させた。pHは5.1であった。この工程が反応1工程である(前述の「工程B1」に該当)。

#### 【0127】

反応1工程終了後、有機ケイ素化合物B(ビニルトリエトキシシラン)1.0質量部を添加した(前述の「工程C1」に該当)。有機ケイ素化合物Bを投入する直前の、重合性単量体組成物の重合転化率は91%であった。

#### 【0128】

次に、1.0モル/リットル-NaOH水溶液を加えて、NaOH水溶液の添加開始から10分以内にpH8.1に調整し、容器内の温度を85まで昇温した。昇温に要した時間は20分であった。その後、容器内を85で5.0時間維持した(前述の「工程D1」に該当)。反応1終了後からここまでが反応2工程である。

#### 【0129】

次いで、反応2工程終了後の容器内に、イオン交換水を300質量部添加した後、10%塩酸を加えて、塩酸の添加開始から10分以内にpHを5.1にした。次に、還流管を取り外し、留分を回収できる蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100になるまで昇温した。昇温に要した時間は30分であった。その後、容器内温度を100にて5.0時間維持し、残存単量体およびトルエンを取り除いた。留分を回収できる蒸留装置を取り付けてから、100での5.0時間維持が終了するまでが、反応3工程である。

#### 【0130】

蒸留終了直後、30まで冷却し、容器内に希塩酸を添加してpHを1.5まで下げて、分散安定剤を溶解させ、さらに、ろ過を行った。ろ過後、得られたケーキを取りださずに、さらにイオン交換水700質量部を加えてもう一度ろ過し、洗浄を行った。次いで、ろ過後のケーキを取り出し、30で1時間真空乾燥を行った。さらに、風力分級によって微粗粉をカットし、トナー粒子1とした。得られたトナー粒子の処方及び製造条件を表1に示し、物性を表5に示した。

#### 【0131】

<トナー粒子22の製造例>

トナー粒子1の製造例と同様にして、難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を調製した。その後、以下の原料を用いて、重合性単量体組成物を作製したが、この工程が溶解工

10

20

30

40

50

程である。

【0132】

・スチレン	76.0 質量部	
・n-ブチルアクリレート	24.0 質量部	
・ジビニルベンゼン	0.1 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	
・上記ポリエステル(2)	5.0 質量部	
・荷電制御剤	0.4 質量部	
(3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)		
・離型剤(ベヘン酸ベヘニル)	10.0 質量部	10

上記原料をアトライタ(三井三池化工機株式会社製)で3時間分散させ、重合性単量体組成物とした。次に、この重合性単量体組成物を別の容器に移し、攪拌しながら62で5分保持し、その後、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート20.0質量部(トルエン50%溶液)を添加し、攪拌しながら5分間保持した。この工程が溶解工程である。

【0133】

次に、重合開始剤を加えた重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置で攪拌しながら、10分間造粒した。この工程が造粒工程である。

【0134】

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に昇温させた。昇温に要した時間は10分間であった。さらに、ゆっくり攪拌しながら5時間反応させた。pHは5.1であった。この工程が反応1工程である。

【0135】

反応1工程終了後、有機ケイ素化合物B(ビニルトリエトキシシラン)2.5質量部を添加した(前述の「工程A2」に該当)。有機ケイ素化合物Bを投入する直前の、重合性単量体組成物の重合転化率は92%であった。

【0136】

次に、1.0モル/リットル-NaOH水溶液を加えて、NaOH水溶液の添加開始から10分以内にpH8.1に調整し、容器内の温度を85まで昇温した。昇温に要した時間は20分であった。その後、容器内を85で5.0時間維持した。この工程が反応2工程である(前述の「工程B2」に該当)。

【0137】

反応2工程終了後、有機ケイ素化合物A(メチルトリエトキシシラン)8.0質量部を添加した(前述の「工程C2」に該当)。

【0138】

次いで、反応2工程終了後の容器に、イオン交換水を300質量部添加した後、10%塩酸を加えて、塩酸の添加開始から10分以内にpHを5.1にした。次に、還流管を取り外し、留分を回収できる蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100になるまで昇温した。昇温に要した時間は30分であった。その後、容器内温度を100にて5.0時間維持し、残存単量体およびトルエンを取り除いた。留分を回収できる蒸留装置を取り付けてから、100での5.0時間維持が終了するまでが、反応3工程である(前述の「工程D2」に該当)。

【0139】

反応3工程終了後は、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。得られたトナー粒子の処方及び製造条件を表3に示し、物性を表5に示した。

【0140】

<トナー粒子2、トナー粒子4~19の製造例>

表1、表2および表3に示した処方及び製造条件に従い、それ以外は上記トナー粒子1の製造例と同様にして、トナー粒子2、トナー粒子4~19を得た。なお、減圧蒸留は、空いている口に減圧機を取り付け、留分を回収する蒸留装置側に引き込まれない程度まで

10

20

30

40

50

減圧することで行った。得られた粒子の物性を表5に示した。

【0141】

<トナー粒子3の製造例>

トナー粒子1の製造例において、反応1工程終了後、有機ケイ素化合物B（ビニルトリエトキシシラン）1.0質量部の添加と同時に、水溶性開始剤として過硫酸カリウム0.5質量部を添加した。また処方及び製造条件を表1に記載するように変更する以外は、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。得られた粒子の物性を表5に示した。

【0142】

<トナー粒子20、21、25、26の製造例>

トナー粒子1の製造例において、溶解工程で、有機ケイ素化合物Aと同時に有機ケイ素化合物Bを添加し、反応1工程終了後、有機ケイ素化合物Bを加えなかった。また、処方及び製造条件を表3に記載するように変更する以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子20、21、25、26を得た。得られた粒子の物性を表5に示した。

【0143】

<比較トナー粒子1～6の製造例>

トナー粒子1の製造例において、溶解工程で、有機ケイ素化合物Aと同時に有機ケイ素化合物Bを添加し、反応1工程終了後、有機ケイ素化合物Bを加えなかった。また、処方及び製造条件を表4に記載するように変更する以外は、トナー粒子1の製造例と同様にして、比較トナー粒子1～6を得た。得られた粒子の物性を表5に示した。

【0144】

<トナー粒子23の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた5つ口耐圧容器中にイオン交換水700質量部と0.1モル/リットルの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液1000質量部と1.0モル/リットルの $\text{HCl}$ 水溶液24.0質量部を添加し、高速攪拌装置T.K.ホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて12,000rpmで攪拌しながら、63に保持した。ここに1.0モル/リットルの $\text{CaCl}_2$ 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。

【0145】

その後、以下の原料を用いて、トナー粒子前駆体組成物を作製した。この工程が溶解工程である。

- |                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| ・上記ポリエステル(1)                    | 60.0質量部 |
| ・上記ポリエステル(2)                    | 40.0質量部 |
| ・有機ケイ素化合物A（メチルトリエトキシシラン）        | 8.0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                         | 0.5質量部  |
| （3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物） |         |
| ・離型剤（ベヘン酸ベヘニル）                  | 10.0質量部 |

上記材料を、トルエン400質量部に溶解して、63まで昇温させて、トナー粒子前駆体組成物を得た。

【0146】

次に上記組成物を水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置で12,000rpmに攪拌しながら、5分間造粒した。ここまでが造粒工程である（前述の「工程A1」に該当）。

【0147】

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に昇温させた。昇温に要した時間は10分間であった。さらに、ゆっくり攪拌しながら5時間反応させた。pHは5.1であった（前述の「工程B1」に該当）。

【0148】

次いで、有機ケイ素化合物B（ビニルトリエトキシシラン）2.0質量部を添加した（前述の「工程C1」に該当）。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 9 】

その後、1.0モル/リットル-NaOH水溶液を加えて10分以内にpH8.1に調整し、容器内の温度を85℃まで昇温した。昇温に要した時間は20分であった。その後、容器内を85℃で6.0時間維持した(前述の「工程D1」に該当)。

## 【 0 1 5 0 】

次いで、上記の工程を終了した容器に、イオン交換水を300質量部添加した後、10%塩酸を添加して、塩酸の添加開始から10分以内にpHを5.1にした。次に、還流管を取り外し、留分を回収できる蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100℃になるまで昇温した。昇温に要した時間は30分であった。その後、容器内の温度を100℃にて5.0時間維持した。

10

## 【 0 1 5 1 】

蒸留終了直後、30℃まで冷却し、容器内に希塩酸を添加してpHを1.5まで下げて、分散安定剤を溶解させ、さらに、ろ過を行った。ろ過後、得られたケーキを取りださずに、さらにイオン交換水700質量部を加えてもう一度ろ過し、洗浄を行った。次いで、ろ過後のケーキを取り出し、30℃で1時間真空乾燥を行った。さらに、風力分級によって微粗粉をカットし、トナー粒子23とした。得られたトナー粒子の物性を表5に示した。

## 【 0 1 5 2 】

<トナー粒子24の製造例>

「樹脂粒子分散液(1)の調製」

- ・上記ポリエステル(1)：100質量部
- ・メチルエチルケトン：50質量部
- ・イソプロピルアルコール：20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、ポリエステル(1)を少しずつ投入して、攪拌を行い、完全に溶解させてポリエステル(1)溶解液を得た。このポリエステル(1)溶解液の入った容器を65℃に設定し、攪拌しながら10%アンモニア水溶液を合計で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、ポリエステル(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、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して20%とした。

20

30

## 【 0 1 5 3 】

「樹脂粒子分散液(2)の調製」

- ・上記ポリエステル(2)：100質量部
- ・メチルエチルケトン：50質量部
- ・イソプロピルアルコール：20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、ポリエステル(2)を少しずつ投入して、攪拌を行い、完全に溶解させてポリエステル(2)溶解液を得た。このポリエステル(2)溶解液の入った容器を40℃に設定し、攪拌しながら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、ポリエステル(2)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、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して20%とした。

40

## 【 0 1 5 4 】

「着色剤粒子分散液1の調製」

- ・銅フタロシアニン(ピグメントブルー15:3)：45質量部
- ・荷電制御剤：0.7質量部
- (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)
- ・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬(株)製)：5質量部

50

・イオン交換水：190質量部

上記成分を混合し、ホモジナイザーにより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250MPaで20分間分散処理を行い、着色剤粒子の体積平均粒径が130nmで、固形分量が20%の着色剤粒子分散液1を得た。

【0155】

「離型剤粒子分散液の調製」

・ベヘン酸ベヘニル：60質量部

・イオン性界面活性剤ネオゲンRK（第一工業製薬（株）製）：2.0質量部

・イオン交換水：240質量部

以上を100に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで115に加熱して分散処理を1時間行い、体積平均粒径160nm、固形分量20%の離型剤粒子分散液を得た。

【0156】

「トナー粒子前駆体の作製」

・樹脂粒子分散液（1）：300質量部

・樹脂粒子分散液（2）：150質量部

・着色剤粒子分散液1：39質量部

・離型剤粒子分散液：60質量部

フラスコ中にイオン性界面活性剤ネオゲンRKを2.2質量部加えた後、以上の材料を攪拌した。次いで、1モル/リットルの硝酸水溶液を滴下してpH3.7にした後、これにポリ硫酸アルミニウム0.35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攪拌しながら50まで加熱し、40分保持した。これにより、トナー粒子前駆体を得た。

【0157】

次に、有機ケイ素化合物A（メチルトリエトキシシラン）8.0質量部を添加し（工程A1）、1.0モル/リットル-NaOH水溶液を加えて、NaOH水溶液の添加開始から10分以内にpH7.1に調整した。フラスコを密閉し、攪拌を継続しながら徐々に90まで加熱し、90で5時間保持した（前述の「工程B1」に該当）。

【0158】

その後、有機ケイ素化合物B（ビニルトリエトキシシラン）2.0質量部を添加し（前述の「工程C1」に該当）、さらに90で5時間保持した（前述の「工程D1」に該当）。

【0159】

次いで、イオン性界面活性剤ネオゲンRKを2.0質量部加え、100で5時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により85で留分を回収した。

【0160】

蒸留終了直後、30まで冷却し、さらに、ろ過を行った。ろ過後、得られたケーキを取り出さずに、さらにイオン交換水700質量部を加えてもう一度ろ過し、洗浄を行った。この洗浄工程を5回繰り返した。

【0161】

次いで、ろ過後のケーキを取り出し、30で1時間真空乾燥を行った。さらに、風力分級によって微粗粉をカットし、トナー粒子24を得た。得られたトナー粒子の物性を表5に示した。

【0162】

[評価]

得られたトナー粒子1~26、比較トナー粒子1~6をそのままトナーとして用いて、以下の評価をそれぞれ行った。

【0163】

<トナーの帯電量の測定>

10

20

30

40

50

トナーの帯電量は、以下に示す方法によって求めることができる。まず評価対象のトナーと負帯電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L/L（10 / 15%RH）、常温常湿N/N（25 / 50%RH）、高温高湿H/H（32.5 / 85%RH）の各環境下で24時間放置する。放置後に、トナーの質量が5質量%となるように上記キャリアと混合し、ターブラミキサを用いて120秒間混合する。これを初期現像剤と定義する。次に初期現像剤を、底部に目開き20μmの導電性スクリーンを装着した金属製の容器に0.40g入れ、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2.5kPaとする。前記質量差、蓄電された電位、及びコンデンサの容量から、トナーの摩擦帯電量を用いて下記式から算出する。ここで得られた帯電量を、各環境初期帯電量（mC/kg）とする。

10

## 【0164】

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-01、日本画像学会製）は250メッシュを通過したものを使用する。

$$Q = C \times V / (W1 - W2)$$

Q：トナーの帯電量

C（μF）：コンデンサの容量

V（volt）：コンデンサに蓄積された電位

W1 - W2（g）：吸引前後の質量差

## 【0165】

本発明においては、帯電量を以下のようにランク付けを行った。結果を表6～9に示す。

20

ランクA：-35.0mC/kg以下

ランクB：-30.0mC/kg以下、-35.0mC/kgより高い

ランクC：-25.0mC/kg以下、-30.0mC/kgより高い

ランクD：-25.0mC/kgより高い

## 【0166】

〔画出し評価〕

図2のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLBP9510Cを改造し、シアンステーションだけでプリント可能とした。このLBP9510C用トナーカートリッジを用い、評価対象のトナー粒子を100g充填した。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）、高温高湿H/H（32.5 / 85%RH）の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後にトナーカートリッジをLBP9510Cに取り付け、1.0%の印字比率の画像をA4用紙横方向で10,000枚までプリントアウトした。初期と10,000枚出力時（耐久後）の画像濃度、ベタ追従性、部材汚染の評価を行った。結果を表6～9に示す。

30

## 【0167】

<画像濃度評価>

初期と10,000枚出力時の画像濃度の評価を行った。用紙は、XEROX BUSINESS 4200（XEROX社製、75g/m<sup>2</sup>）を用いて、ベタ画像を出力し、その濃度を測定することにより評価した。なお、画像濃度は「マクベス反射濃度計RD918」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。本発明の評価においては、以下のように画像濃度のランク付けを行った。

40

A：画像濃度1.40以上

B：画像濃度1.39～1.30

C：画像濃度1.29～1.25

D：画像濃度1.24～1.20

E：画像濃度1.19以下

50

## 【0168】

## &lt;ベタ追従性評価&gt;

ベタ追従性は、初期と10,000枚出力時にベタ画像を出力し、以下の基準に従い評価した。用紙は、XEROX BUSINESS 4200 (XEROX社製、75g/m<sup>2</sup>)を用いた。「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて所定の個所について濃度を測定し、ベタ画像先端から50mmの濃度との差分をとることで、濃度差を算出した。

A：画像の全範囲において、濃度差が0.05以下である。

B：画像後端から50mm以内の範囲において、濃度差が0.05より大きく0.15以下である箇所が存在する。但し、以下のC～Eの場合を除く。

C：画像後端から50mm以内の範囲において、濃度差が0.15より大きい箇所が存在する、あるいは、50mmを超えて130mm以内の範囲において、濃度差が0.05より大きく0.15以下である箇所が存在する。但し、以下のD、Eの場合を除く。

D：画像後端から50mmを超えて130mm以内の範囲において、濃度差が0.15より大きい箇所が存在する、あるいは、130mmを超えた範囲において、濃度差が0.05より大きく0.15以下である箇所が存在する。但し、以下のEの場合を除く。

E：画像後端から130mmを超えた範囲において、濃度差が0.15より大きい箇所が存在する。

## 【0169】

## &lt;部材汚染評価&gt;

1.0%の印字比率の画像をA4用紙横方向で10,000枚までプリントアウトした後に、印刷の前半部分をハーフトーン画像(トナー載り量0.25mg/cm<sup>2</sup>)、後半部分をベタ画像(トナー載り量0.40mg/cm<sup>2</sup>)であるミックス画像を出力した。出力された画像を用いて、下記基準に従い部材汚染の評価を行った。用紙は、XEROX BUSINESS 4200 (XEROX社製、75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

A：現像ローラ、感光ドラムのいずれにも融着物は観察されない。

B：現像ローラに周方向の細かいスジが1～2本観察される、または感光ドラム上に1～2個の融着物が観察される。

C：現像ローラに周方向の細かいスジが3～5本観察される、または感光ドラム上に3～5個の融着物が観察される。

D：現像ローラに周方向の細かいスジが6～20本、あるいは画像に表れるようなスジが観察される。または感光ドラム上に融着物が6～20個、あるいは画像に影響を与えるような融着物が観察される。

E：現像ローラに周方向の細かいスジが21本以上、あるいは画像に大きく現れるようなスジが観察される。または感光ドラム上に融着物が21個以上、あるいは画像に大きな影響を与えるような融着物が観察される。

## 【0170】

## &lt;低温定着性の評価(低温オフセット終了温度)&gt;

キヤノン製レーザービームプリンタLBP9510C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LBP9510Cを用いて、プロセススピード230mm/secで、トナー載り量0.4mg/cm<sup>2</sup>の定着画像を形成した。転写紙としては、XEROX BUSINESS 4200 (XEROX社製、75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

## 【0171】

定着性は、キムワイブ[S-200(株式会社クレシア)]用い、75g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて定着画像を10回こすり、こすりによる濃度低下率が5%未満になる最低温度を低温オフセット終了温度とした。評価は、常温常湿(25 / 50%RH)で実施した。

## 【0172】

表1～4に示した各トナー粒子に対して、画像濃度、ベタ追従性、部材汚染の評価を行

10

20

30

40

50

った。結果を表6～9に示す。

【0173】

【表1】

				け-粒子1	け-粒子2	け-粒子3	け-粒子4	け-粒子5	け-粒子6	け-粒子7	け-粒子8
単量体組成物	結着樹脂	アクリル	質量部	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
		n-ブチルアクリレート	質量部	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	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
	銅フタロシアニン顔料	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	ポリエステル	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	荷電制御剤	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	荷電制御樹脂	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	離型剤	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
開始剤	油性開始剤	質量部	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	水性開始剤	質量部	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
有機ケイ素重合体	有機ケイ素化合物A	種類		アクリルエチルシラン							
		質量部	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	14.0	8.5	9.5	
		添加タイミング	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	
	有機ケイ素化合物B	種類		ビニルエチルシラン	ビニルエチルシラン	ビニルエチルシラン	アクリルエチルシラン	ビニルエチルシラン	ビニルエチルシラン	ビニルエチルシラン	ビニルエチルシラン
		質量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	0.5	
		添加タイミング	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	
製造条件	反応1工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
		温度	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
		時間	5.0	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	反応2工程	pH	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
		温度	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
		時間	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.5	6.5	6.5	
	反応3工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
		温度	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	圧力	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	

10

20

30

【0174】

【表 2】

				トナ粒子9	トナ粒子10	トナ粒子11	トナ粒子12	トナ粒子13	トナ粒子14	トナ粒子15	トナ粒子16	トナ粒子17	
単量体組成物	結着樹脂	スチレン	質量部	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	
		n-ブチルアクリレート	質量部	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
		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
		銅フタロシアニン顔料	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		ポリエステル系樹脂	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		荷電制御剤	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		荷電制御樹脂	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		離型剤	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
開始剤		油溶性開始剤	質量部	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
		水溶性開始剤	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
有機ケイ素重合体	有機ケイ素化合物A	種類		メチルトリメチルシラン	ヘキシルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン							
		質量部	9.0	9.0	4.5	3.5	2.7	2.7	28.0	8.3	9.7		
		添加タイミング	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	
	有機ケイ素化合物B	種類		p-メチルトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン
		質量部	1.0	1.0	0.5	0.5	0.3	0.3	2.0	1.7	0.3		
		添加タイミング	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	反応1終了時	
製造条件	反応1工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	反応2工程	pH	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	
		温度	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	70.0	85.0	85.0	85.0		
		時間	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5		
	反応3工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	70.0	100.0	100.0	100.0		
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	圧力	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	減圧	常圧	常圧	常圧			

10

20

30

【 0 1 7 5 】

【表 3】

				μm粒子 18	μm粒子 19	μm粒子 20	μm粒子 21	μm粒子 22	μm粒子 23	μm粒子 24	μm粒子 25	μm粒子 26		
単量体組成物	結着 樹脂	スチレン	質量部	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	明細書中 に記載	明細書中 に記載	76.0	76.0		
		n-ブチル アクリレート	質量部	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0			24.0	24.0		
	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			
	銅フタロシアニン顔料	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5			6.5			
	ポリメタクリレート	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			5.0			
	荷電制御剤	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			0.4			
	荷電制御樹脂	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			0.4			
	離型剤	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0			10.0	10.0		
開始剤	油溶性開始剤	質量部	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
	水溶性開始剤	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
有機ケイ素重合体	有機ケイ素化合物A	種類		メチルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン	明細書中 に記載	明細書中 に記載	メチルトリメチルシラン	メチルトリメチルシラン		
		質量部	8.0	9.9	7.5	9.7	8.0	2.2			9.0			
		添加タイミング	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	反応2終了時	溶解工程			溶解工程			
	有機ケイ素化合物B	種類		ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン			ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン	ヒニトリメチルシラン
		質量部	2.0	0.1	2.5	0.3	2.0	0.8			3.0			
		添加タイミング	反応1終了時	反応1終了時	溶解工程	溶解工程	反応1終了時	溶解工程			溶解工程			
製造条件	反応1工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1			
		温度	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0					
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0					
	反応2工程	pH	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1			
		温度	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0					
		時間	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5					
	反応3工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1			
		温度	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0					
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0					
	圧力	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	減圧	減圧				

10

20

30

【 0 1 7 6 】

【表4】

			比較け-粒子1	比較け-粒子2	比較け-粒子3	比較け-粒子4	比較け-粒子5	比較け-粒子6	
単量体組成物	結着樹脂	スフィン	質量部	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
		n-ブチルアクリレート	質量部	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	ジヒニルベンゼン	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	銅フタロシアニン顔料	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	ポリエステル	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	荷電制御剤	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	荷電制御樹脂	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	離型剤	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
開始剤	油溶性開始剤	質量部	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	水溶性開始剤	質量部	—	—	—	—	—	—	
有機ケイ素重合体	有機ケイ素化合物A	種類		チルトリエトキシシラン	チルトリエトキシシラン	チルトリエトキシシラン	テトラエトキシシラン	ジチルトリエトキシシラン	チルトリエトキシシラン
		質量部	7.0	9.9	9.0	9.0	9.0	7.5	
		添加タイミング	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	
	有機ケイ素化合物B	種類	ヒニルトリエトキシシラン	ヒニルトリエトキシシラン	チルトキシプロピルトリエトキシシラン	ヒニルトリエトキシシラン	ヒニルトリエトキシシラン	ヒニルトリエトキシシラン	
		質量部	3.0	0.1	1.0	1.0	1.0	7.5	
		添加タイミング	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	溶解工程	
製造条件	反応1工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	反応2工程	pH	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	
		温度	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	
		時間	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	反応3工程	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
		時間	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	圧力	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧		

10

20

30

【0177】

【表5】

	重量平均粒子径D4 ( $\mu\text{m}$ )	RT3/RT3	トナ粒子表面の ケ素原子濃度dSi (atomic%)	有機ケ素重合体の 含有量 (質量%)
トナ粒子1	6.2	0.119	19.8	6.56
トナ粒子2	6.3	0.122	20.4	6.56
トナ粒子3	6.3	0.051	19.9	6.56
トナ粒子4	6.3	0.104	15.5	6.56
トナ粒子5	6.1	0.114	16.7	6.56
トナ粒子6	6.2	0.080	22.5	9.53
トナ粒子7	6.1	0.186	19.5	6.56
トナ粒子8	6.3	0.058	22.9	6.56
トナ粒子9	6.1	0.111	10.8	6.56
トナ粒子10	6.4	0.099	9.4	6.56
トナ粒子11	6.1	0.117	8.5	3.39
トナ粒子12	6.0	0.132	4.9	2.73
トナ粒子13	6.3	0.107	2.8	2.06
トナ粒子14	6.3	0.114	2.2	2.06
トナ粒子15	6.4	0.082	23.4	17.40
トナ粒子16	6.5	0.210	18.0	6.56
トナ粒子17	6.4	0.040	22.2	6.56
トナ粒子18	6.0	0.255	17.9	6.56
トナ粒子19	6.4	0.016	24.6	6.56
トナ粒子20	6.3	0.242	16.5	6.56
トナ粒子21	5.9	0.015	24.1	6.56
トナ粒子22	6.2	0.262	18.3	6.56
トナ粒子23	6.5	0.259	17.0	6.56
トナ粒子24	6.0	0.251	11.5	6.56
トナ粒子25	6.0	0.266	2.1	2.06
トナ粒子26	6.3	0.248	20.2	7.77
比較トナ粒子1	6.3	0.311	20.4	6.56
比較トナ粒子2	6.0	0.007	21.7	6.56
比較トナ粒子3	6.4	—	14.5	6.56
比較トナ粒子4	6.5	—	9.9	6.56
比較トナ粒子5	6.2	—	11.2	6.56
比較トナ粒子6	6.3	0.640	23.1	9.53

10

20

30

【0178】

40

【表6】

			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
			トナ粒子1	トナ粒子2	トナ粒子3	トナ粒子4	トナ粒子5	トナ粒子6	トナ粒子7	トナ粒子8
NN	初期	帯電量 (mC/kg)	-42.1(A)	-39.8(A)	-35.6(A)	-38.8(A)	-39.5(A)	-41.8(A)	-38.5(A)	-40.1(A)
		濃度	1.52(A)	1.47(A)	1.50(A)	1.46(A)	1.49(A)	1.48(A)	1.47(A)	1.50(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐久後	濃度	1.48(A)	1.43(A)	1.47(A)	1.44(A)	1.45(A)	1.44(A)	1.43(A)	1.44(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
		部材汚染	A	B	A	A	A	A	A	A
LL	初期	帯電量 (mC/kg)	-39.5(A)	-38.2(A)	-34.7(B)	-37.8(A)	-37.6(A)	-38.7(A)	-38.2(A)	-37.5(A)
		濃度	1.50(A)	1.50(A)	1.47(A)	1.47(A)	1.49(A)	1.47(A)	1.48(A)	1.50(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐久後	濃度	1.48(A)	1.45(A)	1.46(A)	1.44v	1.46(A)	1.45(A)	1.44(A)	1.46(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
		部材汚染	A	B	A					
HH	初期	帯電量 (mC/kg)	-40.0(A)	-38.5(A)	-35.0(A)	-38.1(A)	-38.9(A)	-40.2(A)	-38.6(A)	-38.3(A)
		濃度	1.49(A)	1.46(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.47(A)	1.45(A)	1.45(A)	1.48(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐久後	濃度	1.47(A)	1.43(A)	1.43(A)	1.43(A)	1.45(A)	1.44(A)	1.43(A)	1.44(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A
		部材汚染	A	B	A	A	A	A	A	A
低温初セット終了点			110	110	110	110	110	110	110	110

10

20

【0179】

【表7】

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
			トナ粒子9	トナ粒子10	トナ粒子11	トナ粒子12	トナ粒子13	トナ粒子14	トナ粒子15	トナ粒子16	トナ粒子17
NN	初期	帯電量 (mC/kg)	-35.5(A)	-36.7(A)	-34.8(B)	-33.6(B)	-31.1(B)	-31.3(B)	-41.2(A)	-38.1(A)	-38.5(A)
		濃度	1.48(A)	1.47(A)	1.47(A)	1.47(A)	1.45(A)	1.44(A)	1.49(A)	1.48(A)	1.50(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐久後	濃度	1.43(A)	1.45(A)	1.38(B)	1.39(B)	1.38(B)	1.36(B)	1.44(A)	1.38(B)	1.34(B)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	A	A	B	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	A	A
LL	初期	帯電量 (mC/kg)	-33.2(B)	-31.8(B)	-33.7(B)	-33.0(B)	-30.8(B)	-29.4(C)	-40.0(A)	-38.3(A)	-37.7(A)
		濃度	1.44(A)	1.43(A)	1.44(A)	1.45(A)	1.45(A)	1.41(A)	1.47(A)	1.45(A)	1.45(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	B	A	A	A
	耐久後	濃度	1.38(B)	1.37(B)	1.31(B)	1.34(B)	1.29(C)	1.26(C)	1.43(A)	1.35(B)	1.32(B)
		ハゲ追従性	B	B	B	B	C	C	A	B	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	A	A
HH	初期	帯電量 (mC/kg)	-34.7(B)	-33.9(B)	-34.0(B)	-33.8(B)	-30.8(B)	-28.1(C)	-38.4(A)	-35.1(A)	-38.0(A)
		濃度	1.47(A)	1.45(A)	1.46(A)	1.45(A)	1.45(A)	1.40(A)	1.47(A)	1.44(A)	1.47(A)
		ハゲ追従性	A	A	A	A	A	B	A	A	A
	耐久後	濃度	1.43(A)	1.42(A)	1.34(B)	1.30(B)	1.31(B)	1.30(B)	1.44(A)	1.35(B)	1.33(B)
		ハゲ追従性	A	A	A	B	B	B	A	B	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	A	A
低温初セット終了点			110	110	110	110	110	110	110	110	110

30

40

【0180】

【表 8】

			実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	
			トナ-粒子18	トナ-粒子19	トナ-粒子20	トナ-粒子21	トナ-粒子22	トナ-粒子23	トナ-粒子24	トナ-粒子25	トナ-粒子26	
NN	初期	帯電量 (mC/kg)	-35.8(A)	-39.8(A)	-35.6(A)	-39.4(A)	-41.6(A)	-35.8(A)	-31.5(B)	-28.7(C)	-36.0(A)	
		濃度	1.47(A)	1.48(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.46(A)	1.48(A)	1.47(A)	1.40(A)	1.48(A)	
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	耐久後	濃度	1.35(B)	1.33(B)	1.35(B)	1.35(B)	1.34(B)	1.35(B)	1.34(B)	1.34(B)	1.25(C)	1.34(B)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A
LL	初期	帯電量 (mC/kg)	-36.5(A)	-38.0(A)	-36.7(A)	-38.9(A)	-40.1(A)	-36.2(A)	-30.8(B)	-29.1(C)	-36.4(A)	
		濃度	1.45(A)	1.47(A)	1.45(A)	1.44(A)	1.46(A)	1.47(A)	1.45(A)	1.38(B)	1.45(A)	
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	耐久後	濃度	1.33(B)	1.32(B)	1.35(B)	1.26(C)	1.34(B)	1.33(B)	1.25(C)	1.25(C)	1.23(D)	1.33(B)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	B	B	B	C	B	B	B	C	C	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A
HH	初期	帯電量 (mC/kg)	-35.3(A)	-37.9(A)	-35.4(A)	-37.9(A)	-39.7(A)	-35.6(A)	-30.2(B)	-26.0(C)	-35.3(A)	
		濃度	1.45(A)	1.46(A)	1.44(A)	1.46(A)	1.45(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.38(B)	1.48(A)	
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	耐久後	濃度	1.34(B)	1.33(B)	1.28(C)	1.32(B)	1.33(B)	1.34(B)	1.25(C)	1.25(C)	1.22(D)	1.26(C)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	B	B	C	B	B	B	B	C	C	C
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A
低温初セット終了点			110	110	115	115	115	110	110	115	115	

10

20

【 0 1 8 1 】

【表 9】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
			比較トナ-粒子1	比較トナ-粒子2	比較トナ-粒子3	比較トナ-粒子4	比較トナ-粒子5	比較トナ-粒子6
NN	初期	帯電量 (mC/kg)	-35.4(A)	-40.8(A)	-35.4(A)	-30.2(B)	-35.8(A)	-30.7(B)
		濃度	1.46(A)	1.45(A)	1.40(A)	1.38(B)	1.41(A)	1.42(A)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	A	A	A	A
	耐久後	濃度	1.19(E)	1.17(E)	1.18(E)	1.18(E)	1.13(E)	1.16(E)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	D	D	D	D	E	D
		部材汚染	A	A	B	A	A	A
LL	初期	帯電量 (mC/kg)	-36.4(A)	-37.7(A)	-36.4(A)	-29.6(C)	-36.8(A)	-32.2(B)
		濃度	1.43(A)	1.44(A)	1.42(A)	1.36(B)	1.42(A)	1.40(A)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	B	B	A	A
	耐久後	濃度	1.18(E)	1.18(E)	1.17(E)	1.12(E)	1.11(E)	1.12(E)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	D	D	D	E	E	D
		部材汚染	A	A	B	A	A	A
HH	初期	帯電量 (mC/kg)	-35.2(A)	-36.4(A)	-35.7(A)	-28.9(C)	35.5(A)	30.9(B)
		濃度	1.44(A)	1.44(A)	1.40(A)	1.38(B)	1.40(A)	1.44(A)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	A	A	B	B	A	A
	耐久後	濃度	1.16(E)	1.17(E)	1.13(E)	1.10(E)	1.13(E)	1.16(E)
		ハ <sup>+</sup> 追随従性	D	D	E	E	E	D
		部材汚染	A	A	B	A	A	A
低温初セット終了点			115	115	115	115	115	115

30

40

【符号の説明】

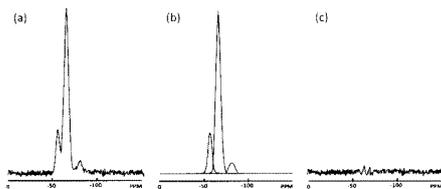
【 0 1 8 2 】

1 : 感光体、 2 : 現像ローラ、 3 : トナー供給ローラ、 4 : トナー、 5 : 規制ブレード

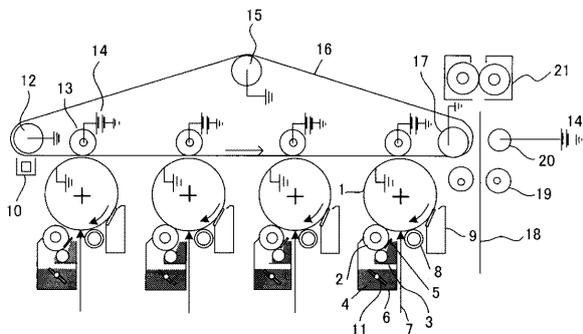
50

、 6 : 現像装置、 7 : レーザー光、 8 : 帯電装置、 9 : クリーニング装置、 10 : クリーニング用帯電装置、 11 : 攪拌羽根、 12 : 駆動ローラ、 13 : 転写ローラ、 14 : パイアス電源、 15 : テンションローラー、 16 : 転写搬送ベルト、 17 : 従動ローラ、 18 : 紙、 19 : 給紙ローラ、 20 : 吸着ローラ、 21 : 定着装置

【 図 1 】



【 図 2 】



---

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 片倉 俊彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 榎本 茜  
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 田中 真帆  
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 川村 大輔

- (56)参考文献 特開2010-145994(JP,A)  
特開2010-077183(JP,A)  
特開2016-011974(JP,A)  
特開2015-096948(JP,A)  
特開2004-325756(JP,A)  
特開2015-152825(JP,A)  
特開2016-011972(JP,A)  
特開2015-096949(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08-9/097