

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-46198
(P2024-46198A)

(43)公開日 令和6年4月3日(2024.4.3)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/097(2006.01)	G 0 3 G 9/097 3 7 5	2 H 5 0 0
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全20頁)

(21)出願番号	特願2022-151441(P2022-151441)	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(22)出願日	令和4年9月22日(2022.9.22)	(74)代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(74)代理人	100187850 弁理士 細田 芳弘
		(72)発明者	近藤 秀昭 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式 会社研究所内
		(72)発明者	岩館 秀樹 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式 会社研究所内
		Fターム(参考)	2H500 AA09 BA04 BA31 CB12 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】初期画像濃度が高く、高温高湿下での画像カスレが抑制される、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する事。

【解決手段】結着樹脂及び着色剤を含有する、円形度が0.950以上0.995以下のトナー母粒子と、個数平均粒径の異なるシリカ粒子A及びシリカ粒子Bを含有する外添剤とを含有する静電荷像現像用トナーであって、前記シリカ粒子Aが前記シリカ粒子Bよりも個数平均粒径が大きく、前記シリカ粒子AのBET比表面積が70m²/g以上150m²/g以下、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比で表される形状指数が2.0以上であり、前記シリカ粒子Bの形状指数が2.0未満である、静電荷像現像用トナー及びその製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂及び着色剤を含有する、円形度が0.950以上0.995以下のトナー母粒子と、個数平均粒径の異なるシリカ粒子A及びシリカ粒子Bを含有する外添剤とを含有する静電荷像現像用トナーであって、前記シリカ粒子Aが前記シリカ粒子Bよりも個数平均粒径が大きく、前記シリカ粒子AのBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比で表される形状指数が2.0以上であり、前記シリカ粒子Bの形状指数が2.0未満である、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

シリカ粒子Aのシリカ粒子Bに対する質量比が、 $1/1$ 以上 $3/1$ 以下である、請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

シリカ粒子Aの個数平均粒径が、 80nm 以上 130nm 以下である、請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

シリカ粒子Bの個数平均粒径が、 20nm 以上 35nm 以下である、請求項1～3いずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

結着樹脂及び着色剤を含有する、円形度が0.950以上0.995以下のトナー母粒子と、個数平均粒径の異なるシリカ粒子A及びシリカ粒子Bを含有する外添剤とを混合する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記シリカ粒子Aが前記シリカ粒子Bよりも個数平均粒径が大きく、前記シリカ粒子AのBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比で表される形状指数が2.0以上であり、前記シリカ粒子Bの形状指数が2.0未満であり、前記トナー母粒子を、前記結着樹脂及び前記着色剤を含有する混合物を溶融混練する工程を含む方法により製造する、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 6】

溶融混練を、二軸押出機により行う、請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターの高速化に伴いトナー性能に対する要求が高まっている。トナーの帯電安定化及び流動性向上のためにトナー粒子に添加される外添剤の処方においても工夫がなされており、トナーの立ち上がり性、耐久性等の観点から、大小の外添剤を用いたトナーが検討されている。

【0003】

特許文献1には、少なくともトナー母体粒子及び外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記外添剤として、少なくとも無機粒子A及びシリカ粒子Bを含有する粒子であり、前記無機粒子Aが、チタン酸カルシウム又はチタン酸バリウムを含有し、かつ、当該無機粒子Aの一次粒子の個数平均粒径が $40\sim 80\text{nm}$ の範囲内であり、前記シリカ粒子Bが、一次粒子の個数平均粒径が $60\sim 120\text{nm}$ の範囲内であり、かつ、当該シリカ粒子Bの円形度が $0.95\sim 1.00$ の範囲内であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する発明が開示されている。

【0004】

特許文献2には、結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー粒子と、第一の外添剤とを有する磁性トナーであり、該第一の外添剤は、

10

20

30

40

50

- 1) シリカ微粒子、又は、樹脂組成物 - シリカ複合粒子であり、
- 2) 個数平均粒径が 70 nm 以上 200 nm 以下であり、
- 3) 形状係数 $SF - 1$ が 100 以上 250 以下であり、
- 4) 形状係数 $SF - 2$ が 105 以上 250 以下であり、

該磁性トナーは、E S C A で測定される該磁性トナー粒子の表面のシリカによる被覆率が 40.0% 以上 70.0% 以下であり、測定容器内に該磁性トナーを収容し、収容された該磁性トナーに対して 5.8 kPa の荷重を加えて、測定容器内にトナー層を形成した後、最外縁部が周速 100 mm / sec で回転するプロペラ型ブレードを測定容器内の該トナー層中に垂直に進出させて、プロペラ型ブレードを回転させながらトナー層中を一定速度で移動させた際の回転トルクと垂直荷重とから算出される合計エネルギーが、80.0

10

mJ 以上 140.0 mJ 以下であることを特徴とする磁性トナーに関する発明が開示されており、さらに、第二の外添剤として、1次粒子の個数平均粒径が 5 nm 以上 30 nm 以下であるシリカを有し、該第二の外添剤の含有量は、

i) 該磁性トナー粒子 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 1.0 質量部以下であり、

ii) 該第一の外添剤の含有量を基準として、10 質量% 以上 50 質量% 以下である、

ことが記載されている。

【0005】

特許文献 3 には、結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含んでなる着色樹脂粒子、並びに外添剤を含有する静電荷像現像用正帯電性トナーにおいて、上記外添剤として、外添剤 A 及び外添剤 B を含み、上記外添剤 A が、個数平均一次粒径が 0.1 ~ 1 μ m である脂肪酸アルカリ金属塩粒子、又は脂肪酸アルカリ土類金属塩粒子であり、当該脂肪酸アルカリ金属塩粒子、又は脂肪酸アルカリ土類金属塩粒子の含有量が、着色樹脂粒子 100 重量部に対して 0.01 ~ 0.5 重量部であり、上記外添剤 B が、個数平均一次粒径が 40 ~ 200 nm であり、球形度が 1 ~ 1.3 である球形シリカ微粒子であり、当該球形シリカ微粒子の含有量が、着色樹脂粒子 100 重量部に対して 0.2 ~ 2 重量部であることを特徴とする静電荷像現像用正帯電性トナーに関する発明が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2021 - 71614 号公報

【特許文献 2】特開 2015 - 45860 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 128312 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、円形度の高いトナー粒子は、プリンター部材との付着力が低いため、転写性が高く、印字濃度や画質に優れる一方で、摩擦帯電時のトナー粒子同士の衝突エネルギーが大きい。そのため、大小の外添剤を用いても、トナー表面の大粒径の外添剤が脱離してスパーサー効果がなくなることで、小粒径の外添剤が埋没し、帯電性が大幅に低下する。また、高温高湿下ではトナー粒子の表面が可塑化され、小粒径の外添剤の埋没がさらに顕著になり、画像のカスレが発生する。

40

【0008】

本発明は、初期画像濃度が高く、高温高湿下での画像カスレが抑制される、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

(1) 結着樹脂及び着色剤を含有する、円形度が 0.950 以上 0.995 以下のトナー母粒子と、個数平均粒径の異なるシリカ粒子 A 及びシリカ粒子 B を含有する外添剤とを含有す

50

る静電荷像現像用トナーであって、前記シリカ粒子Aが前記シリカ粒子Bよりも個数平均粒径が大きく、前記シリカ粒子AのBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比で表される形状指数が2.0以上であり、前記シリカ粒子Bの形状指数が2.0未満である、静電荷像現像用トナー、並びに

〔2〕 結着樹脂及び着色剤を含有する、円形度が0.950以上0.995以下のトナー母粒子と、個数平均粒径の異なるシリカ粒子A及びシリカ粒子Bを含有する外添剤とを混合する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記シリカ粒子Aが前記シリカ粒子Bよりも個数平均粒径が大きく、前記シリカ粒子AのBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比で表される形状指数が2.0以上であり、前記シリカ粒子Bの形状指数が2.0未満であり、前記トナー母粒子を、前記結着樹脂及び前記着色剤を含有する混合物を溶融混練する工程を含む方法により製造する、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の静電荷像現像用トナーは、初期画像濃度が高く、高温高湿下での画像カスレが抑制されるという優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】従来のシリカの概略断面図の一例である。

20

【図2】接合シリカの概略断面図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー母粒子と個数平均粒径が異なるシリカ粒子（シリカ粒子A、B）を含む外添剤とを含有するものであり、個数平均粒径が大きい方のシリカ粒子（シリカ粒子A）の形状に大きな特徴を有するものである。

通常、粒子の粒径とBET比表面積は負の相関関係にある。即ち、個数平均粒径が大きくなるほど、BET比表面積は小さくなる。これに対し、本発明におけるシリカ粒子Aは、同程度の個数平均粒径のシリカ粒子と対比して、個数平均粒径が大きいにもかかわらず、BET比表面積が大きく、BET比表面積から換算されるBET換算粒径（粒径）は小さいため、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比（形状指数）の値も大きいという特徴を有する。このような特徴は、シリカ粒子Aの形状に起因しており、通常、シリカ粒子は一部凝集状態で存在しているが、一般的に、シリカ粒子の凝集体は図1に示すように密に凝集しているのに対し、シリカ粒子Aに含まれる凝集体は、図2に示すようにシリカ粒子間に空隙があり、テトラポッドのように表面に明確な凸部を複数有している。このような形状のシリカ粒子（以下、「接合シリカ粒子」ともいう）は、トナー母粒子表面との接触面積が大きいため、大きな衝突エネルギーに対してもトナー母粒子表面から脱離しにくく、スパーサー効果が維持されるため、小粒径のシリカ粒子Bの埋没が大幅に抑制される。そのため、画像にカスレが生じる印字不良の発生を抑制することができるものと推察される。

30

40

【0013】

シリカ粒子AのBET比表面積は、 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $85\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、そして、トナー母粒子表面からの脱離抑制の観点から、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $130\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0014】

シリカ粒子Aの形状指数は、2.0以上であり、好ましくは2.5以上、より好ましくは2.8以上、さらに好ましくは3.0以上であり、そして、トナーの耐久性の観点から、好ましくは8.0以下、より好ましくは6.0以下、さらに好ましくは4.0以下である。なお、本発明において、シリカ粒子の形状指数とは、個数平均粒径のBET換算粒径に対する比（個

50

数平均粒径 / B E T 換算粒径) から算出される値である。

【 0 0 1 5 】

シリカ粒子 B の形状指数は、2.0 未満であり、好ましくは 1.7 以下、より好ましくは 1.4 以下、さらに好ましくは 1.1 以下であり、そして、トナーの流動性の観点から、好ましくは 0.8 以上、より好ましくは 0.9 以上、さらに好ましくは 1.0 以上である。形状に特段の特徴を有していない市販されているシリカ粒子の形状指数は、通常 2.0 未満である。

【 0 0 1 6 】

シリカ粒子 A の個数平均粒径は、シリカ粒子 B よりも大きく、好ましくは 80nm 以上、より好ましくは 90nm 以上、さらに好ましくは 100nm 以上であり、そして、トナー母粒子表面からの脱離抑制の観点から、好ましくは 130nm 以下、より好ましくは 120nm 以下、さらに好ましくは 110nm 以下である。

10

【 0 0 1 7 】

シリカ粒子 B の個数平均粒径は、好ましくは 10nm 以上、より好ましくは 15nm 以上、さらに好ましくは 20nm 以上であり、そして、トナーの帯電立ち上がり性の観点から、好ましくは 35nm 以下、より好ましくは 30nm 以下、さらに好ましくは 25nm 以下である。

【 0 0 1 8 】

なお、本明細書において、シリカ粒子の個数平均粒径は、一次粒子のみならずシリカ粒子の凝集体も 1 粒子として測定されたものである。

【 0 0 1 9 】

シリカ粒子 A とシリカ粒子 B の個数平均粒径の差は、好ましくは 60nm 以上、より好ましくは 70nm 以上、さらに好ましくは 80nm 以上であり、そして、好ましくは 110nm 以下、より好ましくは 100nm 以下、さらに好ましくは 90nm 以下である。

20

【 0 0 2 0 】

シリカ粒子 A は、好ましくは沈降法により、温水中で水ガラスと硫酸とを反応させて、生じるシリカの沈殿をろ過、水洗、乾燥させることにより製造することができる。反応条件（温度、水ガラス及び硫酸の水中への滴下速度、シリカの沈降時間等）を調整することで、得られるシリカ粒子の個数平均粒径や B E T 比表面積を調整することができる。

【 0 0 2 1 】

シリカ粒子 A 及び / 又はシリカ粒子 B は、表面に疎水化処理が施されていることが好ましい。疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、ジメチルジクロロシラン (DMDS)、ポリジメチルシロキサン、アミノ基や第 4 級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、サイクリックシラザン等が挙げられる。市販品を用いてもよいが、例えば、シリカ粒子 A の場合は、前記方法により得られた接合シリカ粒子に、これらの疎水化処理剤の 1 種類を単独で、又は 2 種類以上の場合は混合するか、もしくは段階的に表面処理して、用途に応じて要求される表面処理特性を付与することができる。

30

【 0 0 2 2 】

シリカ粒子 A のシリカ粒子 B に対する質量比は、シリカ粒子 B の埋没抑制の観点から、好ましくは 1/5 以上、より好ましくは 1/2 以上、さらに好ましくは 1/1 以上であり、そして、トナーの流動性の観点から、好ましくは 5/1 以下、より好ましくは 4/1 以下、さらに好ましくは 3/1 以下である。

40

【 0 0 2 3 】

シリカ粒子 A 及びシリカ粒子 B の合計含有量は、外添剤中、好ましくは 80 質量 % 以上、より好ましくは 90 質量 % 以上、さらに好ましくは 95 質量 % 以上、さらに好ましくは 100 質量 % である。

【 0 0 2 4 】

外添剤の含有量は、トナー母粒子 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上、より好ましくは 1 質量部以上、さらに好ましくは 2 質量部以上であり、そして、好ましくは 6 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、さらに好ましくは 4 質量部以下である。

【 0 0 2 5 】

50

トナー母粒子は、結着樹脂と着色剤を含有する。

【0026】

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレンアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、これらの樹脂を2種以上含む複合樹脂等が挙げられるが、本発明では、低温定着性及び製造安定性の観点から、ポリエステル樹脂を含むことが好ましい。

【0027】

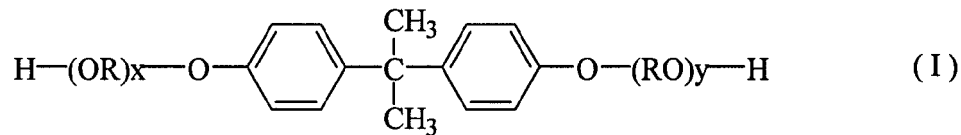
ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物が好ましい。

【0028】

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物としては、式(I)：

【0029】

【化1】



10

【0030】

(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び/又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である)

で表される化合物が好ましい。

【0031】

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、低温定着性の観点から、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0032】

他のアルコール成分としては、脂肪族ジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【0033】

カルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸系化合物、脂肪族ジカルボン酸系化合物、3価以上のカルボン酸系化合物等が挙げられる。

【0034】

芳香族ジカルボン酸系化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0035】

カルボン酸成分は、画像濃度の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むことが好ましい。芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0036】

脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、炭化水素基で置換されたコハク酸誘導体、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0037】

20

30

40

50

3価以上のカルボン酸系化合物としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0038】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【0039】

カルボン酸成分のカルボキシ基のアルコール成分の水酸基に対する当量比(COOH基/OH基)は、ポリエステル樹脂の軟化点を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.15以下である。

10

【0040】

ポリエステル樹脂は、例えば、原料モノマーであるアルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは130 以上、より好ましくは170 以上、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下の温度で重縮合させて製造することができる。

【0041】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン等々のチタン化合物等が挙げられ、錫化合物が好ましい。エステル化触媒の使用量は、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

20

【0042】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられるが、変性されたポリエステル樹脂のなかでは、ポリエステル樹脂をポリイソシアネート化合物でウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂が好ましい。

30

【0043】

ポリエステル樹脂の軟化点は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは90 以上、より好ましくは100 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160 以下、より好ましくは150 以下、さらに好ましくは140 以下である。

40

【0044】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、耐熱保存性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは45 以上、さらに好ましくは50 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは75 以下、より好ましくは70 以下、さらに好ましくは65 以下である。

【0045】

ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0046】

50

結着樹脂の含有量は、トナー母粒子中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%未満、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

【0047】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料、磁性体等を使用することができる。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントレッド122、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾエロー等が挙げられる。なお、本発明において、トナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

10

【0048】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度及び低温定着性を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

【0049】

トナー母粒子には、結着樹脂及び着色剤以外に、離型剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が含有されていてもよく、離型剤及び荷電制御剤が含有されることが好ましい。

20

【0050】

離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等の炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を用いることができる。

【0051】

離型剤の融点は、トナーの転写性の観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160以下、より好ましくは140以下、さらに好ましくは120以下、さらに好ましくは110以下である。

30

【0052】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点及び結着樹脂中への分散性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、さらに好ましくは7質量部以下である。

【0053】

荷電制御剤は、特に限定されず、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有していてもよい。

40

【0054】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（株）製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料；4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業（株）製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四

50

国化成工業（株）製）等；スチレン - アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

【0055】

また、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ポントロンS-31」、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業（株）製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット（株）製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「ポントロンE-304」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「TN-105」（保土谷化学工業（株）製）等；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」（クラリアント社製）、ニトロイミダゾール誘導体等；有機金属化合物等が挙げられる。

10

【0056】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

【0057】

トナー母粒子の製造方法は、溶融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法であってもよいが、生産性及び添加剤の分散性の観点から、溶融混練法、具体的には、結着樹脂及び着色剤を含有する原料の混合物を溶融混練する工程を含む方法が好ましい。

20

【0058】

結着樹脂及び着色剤を含む溶融混練に供する原料は、一度に混練に供しても、分割して混練に供してもよいが、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

【0059】

溶融混練には、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができるが、混練物を十分に溶融する高温状態にして添加剤との濡れ性を向上させる観点から、二軸押出機を用いることが好ましい。

30

【0060】

溶融混練の後、混練物を粉砕可能な硬度に達するまで適宜冷却し、粉砕工程、及び必要に応じて分級工程を行ってトナー母粒子を得ることが好ましい。ここで、冷却とは、混練物を0 以上50 以下まで冷却すること、または、混練物中の結着樹脂のガラス転移温度以下まで冷却することを言う。

【0061】

粉砕工程は、得られた混練物を粉砕して、トナー母粒子を得る工程である。混練物は、所望の粒径まで一度に粉砕しても、段階的に粉砕してもよいが、効率よく、かつより均一に粉砕する観点から、粗粉砕と微粉砕の2段階で行うことが好ましい。

40

【0062】

粗粉砕に用いられる粉砕機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。

【0063】

粗粉砕では、最大径が3mm以下になるまで粉砕することが好ましい。最大径が3mm以下の粉砕物は、混練物を、粒径が0.05mm以上3mm以下程度になるまで適宜粗粉砕した後、目開きが3mmの篩に通し、篩を通過した粉砕物として得ることができる。

【0064】

微粉砕に用いる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル等のジェットミル、回転式機械式ミル等が挙げられる。これらの中では、粉砕効率の観点から、

50

流動層式ジェットミル及び衝突板式ジェットミルが好ましく、衝突板式ジェットミルがより好ましい。

【0065】

微粉碎の程度は、目的とするトナーの粒径に応じて、適宜調整することが好ましい。

【0066】

分級工程に用いられる分級機としては、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。

【0067】

転相乳化法としては、樹脂成分等を有機溶媒に溶解させ、樹脂成分等の有機溶媒溶液を得、得られた溶液に水系媒体を添加して転相乳化する方法（A）、樹脂成分等を溶融して混合して得られた樹脂混合物に水系媒体を添加して転相乳化する方法（B）等が挙げられる。均質なコア用樹脂粒子の水系分散液を得る観点から、方法（A）が好ましい。

10

【0068】

転相乳化に用いる有機溶媒としては、樹脂を溶解すれば特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトンが挙げられる。

【0069】

有機溶媒の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、30質量部以上1000質量部以下が好ましい。

【0070】

水系媒体の使用量は、有機溶媒100質量部に対して、100質量部以上3000質量部以下が好ましい。なお、工程（I）に用いられる水系媒体は、エタノール等の炭素数が1以上3以下のアルコール系溶媒を含有していてもよいが、水を好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上含有するものである。

20

【0071】

混合物を攪拌させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。

【0072】

転相乳化法では、樹脂を中和剤により処理することが好ましい。中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属；アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン等の有機塩基が挙げられる。中和剤の添加量は、中和に供する反応後のポリエステル酸価に対して、中和度が50～100%程度となる量が好ましい。

30

【0073】

結着樹脂の溶融粘度及び融点の低下、並びに生成する樹脂粒子の分散性の向上を目的として、分散剤として界面活性剤等を用いてもよい。

【0074】

工程（I）により、得られた結着樹脂を含有した樹脂粒子の分散液の固形分濃度は、分散液の安定性と凝集工程での分散液の取扱い性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。なお、固形分には、樹脂、界面活性剤等の不揮発性成分が含まれる。

40

【0075】

樹脂粒子の平均粒径は、続く工程で均一に凝集させる観点から、好ましくは0.05 μm以上、より好ましくは0.10 μm以上、さらに好ましくは0.15 μm以上であり、そして、好ましくは0.80 μm以下、より好ましくは0.40 μm以下、さらに好ましくは0.30 μm以下である。本発明において樹脂粒子の平均粒径とは、体積中位粒径（D₅₀）を指し、レーザー回折型粒径測定機等により測定できる。

【0076】

続いて、工程（I）で得られた樹脂粒子を、凝集、融着させる（工程（II））。

50

【0077】

工程(11)において、凝集は、例えば、凝集剤を用いて、0 以上40 以下の樹脂粒子を含む混合分散液に、凝集剤を添加し、樹脂粒子を水系媒体中で凝集させて、凝集粒子を得る。さらに、凝集を促進させる観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げることが好ましい。

【0078】

凝集時に保持する温度としては、好ましくは45 以上、より好ましくは50 以上であり、そして、好ましくは80 以下、より好ましくは70 以下、さらに好ましくは65 以下である。

【0079】

また、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤は、樹脂粒子を調製する際に結着樹脂に予め混合してもよく、別途各添加剤を、水等の分散媒中に分散させた分散液を調製して、樹脂粒子と混合し、凝集工程に供してもよい。

【0080】

凝集剤としては、有機系では、4級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等、無機系では、無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等が用いられる。無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。

【0081】

凝集剤の使用量は、凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上であり、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。

【0082】

続いて、前記凝集工程で得られた少なくとも結着樹脂を含有した凝集粒子を加熱して、融着させて、トナー粒子を得る(融着工程)。

【0083】

融着粒子が、トナーとして適度な粒径に成長したところで凝集停止剤を添加する等により凝集を停止させてもよい。

【0084】

融着工程における系内の温度は、目的とするトナーの粒径、粒度分布、形状制御、及び粒子の融着性の観点から、結着樹脂のガラス転移温度の最大値より、好ましくは2 高い温度以上、より好ましくは4 高い温度以上、さらに好ましくは6 高い温度以上であり、そして結着樹脂のガラス転移温度の最大値より、好ましくは30 高い温度以下、より好ましくは20 高い温度以下である。また、攪拌速度は凝集粒子が沈降しない速度が好ましい。なお、本発明において、結着樹脂として、2種類以上の樹脂を用いた場合は、最もガラス転移温度の高い樹脂のガラス転移温度を基準とする。

【0085】

工程(11)により得られた融着粒子を、適宜、ろ過などの固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、トナー粒子を得ることができる。

【0086】

トナー母粒子の円形度は、0.950以上であり、好ましくは0.955以上、より好ましくは0.960以上であり、そして、0.995以下であり、好ましくは0.980以下、より好ましくは0.970以下である。

【0087】

乳化転相法、重合法等により製造したトナー母粒子は、円形度が高く、上記範囲にある可能性が高いが、溶融混練法により製造したトナー母粒子は、円形度が低い。円形度が低く、上記範囲外である場合には、さらに、球形化処理を行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0088】

球形化处理としては、ターボミル、クリプトロン、ファルティナー等を用いた機械式球形化や、メテオレインボー等を用いた熱風式球形化等が挙げられるが、本発明においては、ハンマーとライナーを備えた機械式表面改質装置を用いた方法が好ましい。本発明で好適に用いられる機械式表面改質装置は、回分式の表面改質装置であることが好ましい。該回分式の表面改質装置としては、特開2018-194705号公報に記載されている、微粉を装置外へ連続的に排出除去する分級手段、ハンマーとライナーを備えた表面処理手段、及び被処理物を分級手段に導入する第一の空間と被処理物を表面処理手段に導入する第二の空間とに装置内を仕切る案内手段を有する装置が好ましい。

【0089】

10

表面改質時に発生する熱によるトナーの表面変質や、機内融着を防止する観点から、冷風を送ったり、ジャケット内に冷媒を通したりして、装置内の温度を制御することが好ましい。

【0090】

トナー母粒子の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書において、体積中位粒径(D_{50})とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

【0091】

トナー母粒子と外添剤との混合による外添処理は、常法に従って行うことができ、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いることができる。

20

【0092】

本発明のトナーは、一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して二成分現像剤として、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

【実施例】

【0093】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定することができる。

30

【0094】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」(株)島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度 6 /min で加熱しながら、プランジャーにより 1.96MPa の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

【0095】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製)を用いて、試料 $0.01\sim 0.02\text{g}$ をアルミパンに計量し、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度から降温速度 10 /min で $0\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却する。次に昇温速度 10 /min で $150\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温しながら測定する。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

40

【0096】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製)を用いて、試料 0.02g をアルミパンに計量し、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した後、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ から降温速度 10 /min で $0\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却する。次いで、試料を昇温速度 10 /min で昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

50

【0097】

〔樹脂粒子、着色剤粒子、及び離型剤粒子の体積中位粒径及びCV値〕

(1)測定装置：レーザー回折型粒径測定機「LA-920」(株)堀場製作所製)

(2)測定条件：測定用セルに試料分散液をとり、蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径(D₅₀)及び体積平均粒径(D_v)を測定する。CV値は次の式に従って算出する。

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積平均粒径} D_v) \times 100$$

【0098】

〔樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液の固形分濃度〕

赤外線水分計「FD-230」(株)ケツト科学研究所製)を用いて、測定試料5gを乾燥温度150、測定モード96(監視時間2.5分、水分量の変動幅0.05%)にて、水分(質量%)を測定する。固形分濃度は次の式に従って算出する。

$$\text{固形分濃度} (\text{質量}\%) = 100 - \text{水分} (\text{質量}\%)$$

【0099】

〔凝集粒子の体積中位粒径(D₅₀)〕

・測定機：「コールターマルチサイザー(登録商標)III」(ベックマン・コールター(株)製)

・アパチャー径：50 μm

・解析ソフト：「マルチサイザー(登録商標)IIIバージョン3.51」(ベックマン・コールター(株)製)

・電解液：「アイソトン(登録商標)II」(ベックマン・コールター(株)製)

・測定条件：試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度に調整した後、改めて3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径D₅₀を求める。

【0100】

〔トナー母粒子の体積中位粒径(D₅₀)〕

・測定機：コールターマルチサイザーIII(ベックマン・コールター(株)製)

・アパチャー径：100 μm

・解析ソフト：マルチサイザーIIIバージョン3.51(ベックマン・コールター(株)製)

・電解液：「アイソトン(登録商標)II」(ベックマン・コールター(株)製)

・分散液：電解液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン(登録商標)109P」(花王(株)製、HLB(グリフィン)=13.6)を溶解して5質量%に調整したもの

・分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機(機械名：(株)エスエヌディー製US-1、出力：80W)にて1分間分散させ、その後、電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径(D₅₀)を求める。

【0101】

〔トナー母粒子の円形度〕

・測定装置：フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」(シスメックス(株)製)

・分散液の調製：融着粒子の分散液を固形分濃度が0.001~0.05質量%になるように脱イオン水で希釈して調製する。

・測定モード：HPF測定モード

【0102】

〔外添剤の個数平均粒径〕

走査型電子顕微鏡(SEM)写真から500個の粒子の粒径(長径と短径の平均値)を測定し、それらの数平均値を個数平均粒径とする。ここで、SEM写真から観察される粒子において、凝集体も1粒子としてカウントすることとする。

【0103】

10

20

30

40

50

〔外添剤のBET比表面積〕

下記条件で、窒素吸着法により測定する。

・測定装置：比表面積測定装置「Micromeritics FlowSorbIII」（（株）島津製作所製）

・サンプル量：0.04～0.08g

・脱気条件：40℃、10分間

・吸着ガス：窒素ガス

【0104】

〔外添剤のBET換算粒径〕

下記式に基づいて算出する。

$$BET \text{換算粒径} = 6000 / ([BET \text{比表面積}] \times (\text{密度}))$$

【0105】

〔外添剤の形状指数〕

下記式に基づいて算出する。

$$\text{形状指数} = [\text{個数平均粒径}] / [BET \text{換算粒径}]$$

【0106】

樹脂製造例1

表1に示す、アルコール成分、カルボン酸成分、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃まで昇温し、その後235℃で6時間重縮合させた。その後、210℃まで降温し10kPaの減圧下にて表1に記載の軟化点まで反応を行って、ポリエステル樹脂（樹脂A）を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0107】

【表1】

表1

		樹脂A	
		g	モル比
アルコール成分	BPA-PO ¹⁾	2490	70
	BPA-EO ²⁾	991	30
カルボン酸成分	テレフタル酸	1519	90
		g	質量比
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	25	0.5
エステル化助触媒	没食子酸	2.5	0.05
物性	軟化点(℃)	102	
	ガラス転移温度(℃)	60	

注1) モル比はアルコール成分を100モルとしたときのモル比を示す。

注2) 質量比はアルコール成分とカルボン酸成分の合計を100質量部としたときの質量比を示す。

1) ポリキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【0108】

樹脂製造例2

温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、滴下ロート及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに、キシレン2Lを入れ、滴下ロートに、スチレン880g、n-ブチルアクリレート220g、及びラジカル重合開始剤としてジブチルパーオキシ

ド100gを入れた。窒素雰囲気下、攪拌しながらキシレンを135 に昇温し、滴下ポート内の混合物を1時間かけて滴下した。その後、200 まで昇温し、200 で2時間保持した後、さらにフラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて1時間保持し、キシレンを除去してスチレンアクリル樹脂（樹脂B）を得た。得られた樹脂の軟化点は115 、ガラス転移温度は54 であった。

【0109】

接合シリカ粒子の製造例1

下記方法により、沈降法によって接合シリカ粒子を製造した。

金属製攪拌棒、滴下ノズル、加熱装置、及び温度計を備えた3リットル容のガラスフラスコに、水1000mLを入れて80 に加熱した。次に、攪拌下でpH値9に維持しながら、水ガラス184mL及び硫酸818mLを1時間かけて滴下してシリカを20分間沈降させた。その後、引き続き硫酸を滴下することでpH値3.5にした。そして沈降したシリカを、懸濁液から分離し水で洗浄した後、乾燥させてシリカ微粉体を得た。

得られたシリカ微粉体100質量部を反応容器に入れ、窒素雰囲気下、水5質量部とヘキサメチルジシラザン10質量部を添加した。この反応混合物を150 で2時間攪拌し、さらに220 で2時間、窒素気流下で攪拌して乾燥した。これを冷却することにより、疎水性のシリカ粒子A1を得た。

【0110】

接合シリカ粒子の製造例2

水ガラス及び硫酸の滴下時間を50分間に、シリカの沈降時間を30分間に、それぞれ調整した以外は製造例1と同様にして、シリカ粒子A1とは個数平均粒径とBET比表面積の異なる、疎水性のシリカ粒子A2を得た。

【0111】

接合シリカ粒子の製造例3

水ガラス及び硫酸の滴下時間を70分間に、シリカの沈降時間を10分間に、それぞれ調整した以外は製造例1と同様にして、シリカ粒子A1とは個数平均粒径とBET比表面積の異なる、疎水性のシリカ粒子A3を得た。

【0112】

シリカ粒子A1～A3及び実施例、比較例で使用するシリカ粒子A4及びシリカ粒子B1の物性を表2に示す。

【0113】

【表2】

表2

	個数平均粒径 (nm)	BET比表面積 (m ² /g)	密度 (g/cm ³)	BET換算粒径 (nm)	形状 指数
シリカ粒子A1	105	90	2.0	33	3.2
シリカ粒子A2	126	150	2.0	20	6.3
シリカ粒子A3	86	71	2.0	42	2.0
シリカ粒子A4	90	36	2.2	76	1.2
シリカ粒子B1	24	110	2.2	25	1.0

注) シリカ粒子A4：テイカ製、MSN-005L、疎水性シリカ、疎水化処理剤：シロソール

シリカ粒子B1：日本アエゾール製、R 972、疎水性シリカ、疎水化処理剤：DMDS

【0114】

実施例1、2、4～7及び比較例2～4

表3に示す結着樹脂100質量部、パラフィンワックス「HNP-9」（日本精蠟（株）製

、融点 75) 2.0質量部と、荷電制御剤「ボントロンE-304」(オリエント化学工業(株)製) 1.0質量部、及び着色剤「REGAL 330」(キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社製) 5.0質量部を、ヘンシェルミキサーを用いて1分間混合後、以下に示す条件で溶融混練した。

【0115】

同方向回転二軸押出機「PCM-30」((株)池貝製、軸の直径 2.9cm、軸の断面積 7.06cm²)を使用した。運転条件は、バレル設定温度 100、軸回転数 200r/min(軸の回転の周速 0.30m/sec)、混合物供給速度 10kg/h(軸の単位断面積あたりの混合物供給量 1.42kg/h・cm²)であった。

【0116】

得られた混練物を冷却し、粉碎機「ロートプレックス」(ホソカワミクロン(株)製)により粗粉碎し、目開きが2mmのふるいを用いて体積中位粒径が2mm以下の粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物を、DS2型気流分級機(衝突板式、日本ニューマチック(株)製)を用いて体積中位粒径が8.0μmになるように粉碎圧を調整して微粉碎した。得られた微粉碎物を、DSX2型気流分級機(日本ニューマチック(株)製)を用いて体積中位粒径が8.5μmになるように静圧(内部圧力)を調整して分級を行い、トナー分級品を得た。

【0117】

得られたトナー分級品を、ハンマー及びライナーを具備した表面改質装置を用いて、球形化を行った。ハンマーは12本で、分散回転数、分級回転数、風量、投入量、処理時間を変更して、所定の円形度になるように球形化処理をして、トナー母粒子を得た。

【0118】

得られたトナー母粒子100質量部と、表3に示すシリカ粒子を、ヘンシェルミキサー(日本コークス工業(株)製)を用いて2100r/min(周速度29m/sec)で3分間混合して、トナーを得た。

【0119】

実施例3

〔樹脂粒子分散液の調製〕

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた3リットル容の容器に、樹脂A 300g及びメチルエチルケトン300gを入れ、73にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度が60モル%になるように添加して、30分間攪拌した。

次いで、73に保持したまま、280r/min(周速度88m/min)で攪拌しながら、脱イオン水600gを60分間かけて添加し、転相乳化した。継続して73に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し水系分散液を得た。その後、280r/min(周速度63m/min)で攪拌を行いながら水系分散液を30に冷却した後、固形分濃度が20質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液を得た。樹脂粒子の体積中位粒径(D₅₀)は0.1μm、CV値は24%であった。

【0120】

〔離型剤分散液の調製〕

1リットル容のピーカーに、脱イオン水120gを投入し、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオベレックスG-15」(アニオン性界面活性剤、花王社製) 167gを溶解させた後に、パラフィンワックス「HNP-9」(日本精蠟(株)製、融点75) 100gを添加し、90~95に温度を保持して溶融させて攪拌し、溶融混合物を得た。90~95に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US-600T」((株)日本精機製作所製)を用いて20分間分散処理を行った後に、室温まで冷却した。得られた分散物に脱イオン水を加え、固形分濃度を20質量%に調整し、離型剤粒子分散液を得た。離型剤粒子の体積中位粒径(D₅₀)は0.22μm、CV値は27%であった。

【0121】

〔荷電制御剤分散液の調製〕

1リットル容のビーカーに、荷電制御剤「ボントロンE-304」（オリエント化学工業（株）製）100g、ポリオキシエチレン（13）ジスチレン化フェニルエーテル「エマルゲンA-60」（花王（株）製、ノニオン性界面活性剤）35g、及び脱イオン水300gを混合し、ホモミキサー「T.K.AGI HOMOMIXER 2M-03」（特殊機化工業（株）製）を用いて室温下で攪拌翼の回転速度8000r/minで1時間分散させた後、「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics社製）を用いて150MPaの圧力で15PASS処理した後、200メッシュのフィルターを通し、固形分濃度が20質量%になるように脱イオン水を加えることにより荷電制御剤粒子分散液を得た。荷電制御剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は0.15 μm 、CV値は25%であった。

【0122】

10

〔着色剤分散液の調製〕

1リットル容のビーカーに、着色剤「REGAL 330」（キャボット・スペシャリティー・ケミカルズ・インク社製）100g、ポリオキシエチレン（13）ジスチレン化フェニルエーテル「エマルゲンA-60」（花王（株）製、ノニオン性界面活性剤）35g、及び脱イオン水300gを混合し、ホモミキサー「T.K.AGI HOMOMIXER 2M-03」（特殊機化工業（株）製）を用いて室温下で攪拌翼の回転速度8000r/minで1時間分散させた後、「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics社製）を用いて150MPaの圧力で15PASS処理した後、200メッシュのフィルターを通し、固形分濃度が24質量%になるように脱イオン水を加えることにより着色剤粒子分散液を得た。着色剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は0.15 μm 、CV値は25%であった。

20

【0123】

〔トナーの製造〕

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した3リットル容の四つ口フラスコに、樹脂粒子分散液500g、離型剤粒子分散液14g、荷電制御剤粒子分散液3g、着色剤粒子分散液26g、及びポリオキシエチレン（50）ラウリルエーテル「エマルゲン150」（花王（株）製、非イオン性界面活性剤）の10質量%水溶液10gを温度25 $^{\circ}\text{C}$ で混合した。次に、当該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム40gを脱イオン水596gに溶解した水溶液に4.8質量%水酸化カリウム水溶液を添加してpH8.0に調整した溶液を、25 $^{\circ}\text{C}$ で5分かけて滴下した後、65 $^{\circ}\text{C}$ まで2時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）が8.8 μm になるまで、65 $^{\circ}\text{C}$ で保持し、凝集粒子の分散液を得た。

30

【0124】

得られた凝集粒子の分散液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム「エマルE-27C」（花王（株）製、アニオン性界面活性剤、有効濃度27質量%）18g、脱イオン水429g、及び0.1mol/Lの硫酸水溶液40gを混合した水溶液を添加した。その後、90 $^{\circ}\text{C}$ まで1時間かけて昇温した後、円形度が0.99になるまで90 $^{\circ}\text{C}$ で保持することにより、凝集粒子が融着した融着粒子の分散液を得た。

【0125】

得られた融着粒子分散液を30 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、分散液を吸引濾過して固形分を分離した後、25 $^{\circ}\text{C}$ の脱イオン水で洗浄し、25 $^{\circ}\text{C}$ で2時間吸引濾過した。その後、真空定温乾燥機「DRV622DA」（ADVANTEC社製）を用いて、33 $^{\circ}\text{C}$ で24時間真空乾燥を行って、トナー母粒子を得た。得られたトナー母粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は8.5 μm であった。

40

【0126】

得られたトナー母粒子100質量部と、表3に示すシリカ粒子を、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）を用いて2100r/min（周速度29m/sec）で3分間混合して、トナーを得た。

【0127】

比較例1

トナー分級品の球形化処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0128】

50

試験例 1〔画像濃度〕

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」（沖データ社製）にトナーを実装し、ベタ画像を20枚印刷した。その画像の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）を用いて5点測定し、それらの平均値を画像濃度（OD）として評価した。結果を表3に示す。

【0129】

試験例 2〔高温高湿下での画像カスレ〕

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」（沖データ社製）にトナーを実装し、高温高湿環境（30、90%）でA4サイズの黒ベタ画像を印刷した。次に印字率1%で500枚印字を行った後、再度A4サイズの黒ベタ画像を印刷した。なお、印字媒体にJ紙（富士ゼロックス製）を用いた。初期の黒ベタ画像の下部から5cmの中央部分の画像濃度（ID1）と500枚印字後の下部から5cmの中央部分の画像濃度（ID2）を反射濃度計「RD-915」（グレッグマクベス社製）を用いて測定し、両者の画像濃度の差を確認した。画像濃度の差が0.4を超えない場合はさらに500枚印字を行い、画像濃度の差が0.4を超えるまで印刷を続けた。結果を表3に示す。印字枚数が多いほど画像カスレの抑制効果が高いことを示す。

【0130】

【表3】

表3

	結着樹脂	トナー母粒子の円形度	シリカ粒子(質量部)					画像濃度	高温高湿下での画像カスレ(枚)
			A1	A2	A3	A4	B1		
実施例1	樹脂A	0.963	2	--	--	--	1	1.33	7,000
実施例2	樹脂A	0.950	2	--	--	--	1	1.28	7,000
実施例3	樹脂A	0.995	2	--	--	--	1	1.32	6,000
実施例4	樹脂A	0.961	--	2	--	--	1	1.30	6,500
実施例5	樹脂A	0.958	--	--	2	--	1	1.34	5,500
実施例6	樹脂A	0.961	1	1	--	--	1	1.31	6,500
実施例7	樹脂B	0.959	2	-	--	--	1	1.30	7,000
比較例1	樹脂A	0.934	2	--	--	--	1	1.21	2,500
比較例2	樹脂A	0.962	--	--	--	2	1	1.28	3,000
比較例3	樹脂A	0.962	2	--	--	--	-	1.11	2,000
比較例4	樹脂A	0.962	--	--	--	--	1	1.25	500

【0131】

以上の結果より、実施例1～7では、画像濃度が高く、また、画像カスレの発生も抑制されていることが分かる。

これに対し、トナー母粒子の円形度が低い比較例1では、転写性が低いため、画像濃度が低く、画像カスレも発生している。大粒径シリカの形状指数が小さい比較例2では、大粒径シリカが脱離しやすく、画像カスレが発生している。小粒径シリカを用いていない比較例3では、帯電性が低いため、初期から画像濃度が低く、画像カスレも発生している。大粒径シリカを用いていない比較例4では、耐久性が低く、画像カスレが発生している。

【産業上の利用可能性】

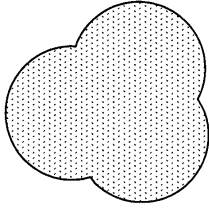
【0132】

本発明の静電荷現像用トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。

【 図面 】

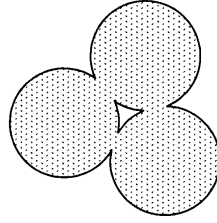
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考) EA42D EA44D EA52D EA55D EA57A