

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6835035号
(P6835035)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月8日(2021.2.8)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 9/097 (2006.01)

G03G	9/097	372
G03G	9/097	375
G03G	9/097	374
G03G	9/097	371
G03G	9/097	351

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2018-93829 (P2018-93829)
 (22) 出願日 平成30年5月15日 (2018.5.15)
 (65) 公開番号 特開2019-200272 (P2019-200272A)
 (43) 公開日 令和1年11月21日 (2019.11.21)
 審査請求日 令和2年3月23日 (2020.3.23)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100168583
 弁理士 前井 宏之
 (72) 発明者 森 貴通
 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
 審査官 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正帯電性トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー粒子を含む正帯電性トナーであって、

前記トナー粒子は、結着樹脂を含むトナー母粒子と、前記トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備え、

前記外添剤は、外添剤粒子として、個数平均一次粒子径10nm以上35nm以下のシリカ粒子と、個数平均一次粒子径10nm以上30nm以下のチタニア粒子と、個数平均一次粒子径40nm以上200nm以下の架橋樹脂粒子とを含み、

前記シリカ粒子は、シリカ基体と、前記シリカ基体の表面に存在する第1表面処理層とを備え、

前記第1表面処理層は、炭素原子数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基とを有し、

前記チタニア粒子は、チタニア基体と、前記チタニア基体の表面に存在する第2表面処理層とを備え、

前記第2表面処理層は、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を有する、正帯電性トナー。

【請求項2】

前記架橋樹脂粒子は、架橋樹脂基材と、前記架橋樹脂基材の表面に付着したカチオン界面活性剤とを有する、請求項1に記載の正帯電性トナー。

【請求項3】

前記結着樹脂は、結晶性樹脂を含む、請求項 1 又は 2 に記載の正帯電性トナー。

【請求項 4】

前記シリカ粒子の質量は、前記トナー母粒子 100 質量部に対して 1.0 質量部以上 2.0 質量部以下であり、

前記チタニア粒子の質量は、前記トナー母粒子 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、

前記架橋樹脂粒子の質量は、前記トナー母粒子 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 1.0 質量部以下である、請求項 1～3 の何れか一項に記載の正帯電性トナー。

【請求項 5】

前記架橋樹脂粒子は、スチレン系モノマーと、アクリル酸系モノマーと、2 個以上の不飽和結合を有する架橋剤との重合物を含む、請求項 1～4 の何れか一項に記載の正帯電性トナー。

10

【請求項 6】

前記 2 個以上の不飽和結合を有する架橋剤は、ジビニルベンゼンである、請求項 5 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する。

【背景技術】

20

【0002】

特許文献 1 には、疎水化処理された二種類のシリカ粉体（正帯電性シリカ粉体及び負帯電性シリカ粉体）を外添剤として含む非磁性 1 成分現像用トナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 11 - 231571 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

しかしながら、特許文献 1 に開示される技術だけでは、転写工程後の像担持体（例えば感光体ドラム）表面の残留物の除去性（クリーニング性）を向上させつつ、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性に優れた正帯電性トナーを得ることは難しい。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、クリーニング性を向上させつつ、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性に優れた正帯電性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】

【0006】

本発明に係る正帯電性トナーは、トナー粒子を含む。前記トナー粒子は、結着樹脂を含むトナー母粒子と、前記トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備える。前記外添剤は、外添剤粒子として、個数平均一次粒子径 10 nm 以上 35 nm 以下のシリカ粒子と、個数平均一次粒子径 10 nm 以上 30 nm 以下のチタニア粒子と、個数平均一次粒子径 40 nm 以上 200 nm 以下の架橋樹脂粒子とを含む。前記シリカ粒子は、シリカ基体と、前記シリカ基体の表面に存在する第 1 表面処理層とを備える。前記第 1 表面処理層は、炭素原子数 8 以上 16 以下のアルキル基と、アミノ基とを有する。前記チタニア粒子は、チタニア基体と、前記チタニア基体の表面に存在する第 2 表面処理層とを備える。前記第 2 表面処理層は、炭素原子数 3 以上 8 以下のアルキル基を有する。

40

【発明の効果】

【0007】

50

本発明に係る正帯電性トナーによれば、クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明に係る正帯電性トナーに含まれるトナー粒子の断面構造の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、トナーは、トナー粒子の集合体（例えば粉体）である。外添剤は、外添剤粒子の集合体（例えば粉体）である。粉体（より具体的には、トナー粒子の粉体、外添剤粒子の粉体等）に関する評価結果（形状、物性等を示す値）は、何ら規定していなければ、粉体から粒子を相当数選び取って、それら粒子の各々について測定した値の個数平均である。

10

【0010】

粉体の体積中位径（ D_{50} ）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-950」）を用いて測定されたメディアン径である。粉体の個数平均一次粒子径は、何ら規定していなければ、走査型電子顕微鏡を用いて測定した、100個の一次粒子の円相当径（ヘイウッド径：一次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。なお、粒子の個数平均一次粒子径は、特に断りがない限り、粉体中の粒子の個数平均一次粒子径を指す。

20

【0011】

帯電性の強さは、何ら規定していなければ、摩擦帯電のし易さである。例えば、日本画像学会から提供される標準キャリア（負帯電性トナー用標準キャリア：N-01、正帯電性トナー用標準キャリア：P-01）と測定対象（例えばトナー）とを混ぜて攪拌することで、測定対象を摩擦帯電させる。摩擦帯電させる前と後とでそれぞれ、例えばQ/mメーター（トレック社製「MODEL 212HS」）で測定対象の帯電量を測定する。摩擦帯電の前後での帯電量の変化が大きい測定対象ほど帯電性が強いことを示す。

【0012】

軟化点（ T_m ）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、 T_m （軟化点）に相当する。融点（ M_p ）の測定値は、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」）を用いて測定される吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）中の最大吸熱ピークの温度である。この吸熱ピークは、結晶化部位の融解に起因して現れる。ガラス転移点（ T_g ）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吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）において、ガラス転移に起因する変曲点の温度（詳しくは、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）が、 T_g （ガラス転移点）に相当する。

30

40

【0013】

酸価の測定値は、何ら規定していなければ、「JIS（日本工業規格）K0070-1992」に従い測定した値である。

【0014】

数平均分子量（ M_n ）及び質量平均分子量（ M_w ）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。

【0015】

疎水性の強さ（又は親水性の強さ）は、例えば水滴の接触角（水の濡れ易さ）で表すことができる。水滴の接触角が大きいほど疎水性が強い。

50

【0016】

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。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。シリカ基体とは、未処理のシリカ粒子を指す。チタニア基体とは、未処理のチタニア粒子を指す。架橋樹脂とは、架橋構造を有する樹脂を指す。架橋樹脂粒子とは、架橋樹脂から構成された粒子を指す。樹脂基材とは、未処理の樹脂粒子(例えば界面活性剤が付着していない樹脂粒子)を指す。架橋樹脂基材とは、未処理の架橋樹脂粒子(例えば界面活性剤が付着していない架橋樹脂粒子)を指す。

【0017】

本明細書中では、シリカ基体も、シリカ基体に表面処理を施して得たシリカ粒子も、「シリカ粒子」と記載することがある。チタニア基体も、チタニア基体に表面処理を施して得たチタニア粒子も、「チタニア粒子」と記載することがある。樹脂基材も、界面活性剤が付着した樹脂基材も、「樹脂粒子」と記載することがある。架橋樹脂基材も、界面活性剤が付着した架橋樹脂基材も、架橋樹脂粒子と記載することがある。

【0018】

炭素原子数3以上8以下のアルキル基は、直鎖状又は分枝鎖状で非置換である。炭素原子数3以上8以下のアルキル基としては、例えば、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、及びn-オクチル基が挙げられる。

【0019】

炭素原子数8以上16以下のアルキル基は、直鎖状又は分枝鎖状で非置換である。炭素原子数8以上16以下のアルキル基としては、例えば、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、及びn-ヘキサデシル基が挙げられる。

【0020】

<正帯電性トナー>

本実施形態に係る正帯電性トナー(以下、単にトナーと記載することがある。)は、例えば、静電潜像の現像に好適に用いることができる。本実施形態に係るトナーは、トナー粒子(それぞれ後述する構成を有する粒子)を含有する集合体(例えば粉体)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(例えば、ボールミル)を用いてトナーとキャリアとを混合して2成分現像剤として使用してもよい。

【0021】

本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子は、結着樹脂を含むトナー母粒子と、トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備える。外添剤は、外添剤粒子として、個数平均一次粒子径10nm以上35nm以下のシリカ粒子と、個数平均一次粒子径10nm以上30nm以下のチタニア粒子と、個数平均一次粒子径40nm以上200nm以下の架橋樹脂粒子とを含む。シリカ粒子は、シリカ基体と、シリカ基体の表面に存在する第1表面処理層とを備える。第1表面処理層は、炭素原子数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基とを有する。チタニア粒子は、チタニア基体と、チタニア基体の表面に存在する第2表面処理層とを備える。第2表面処理層は、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を有する。

【0022】

本実施形態に係るトナーは、上述の構成を備えることにより、クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性を向上させることができる。その理由は、以下のように推測される。

【0023】

通常、トナー粒子の外添剤としてシリカ粒子のみを使用した場合には、トナー粒子の表面のうち、シリカ粒子が存在する部位が局所的に帯電し、トナー粒子の表面全域が均一に帯電しない傾向がある。これに対し、本実施形態に係るトナーでは、外添剤が、個数平均

10

20

30

40

50

一次粒子径10nm以上35nm以下のシリカ粒子に加えて、個数平均一次粒子径10nm以上30nm以下のチタニア粒子を含む。そのため、本実施形態に係るトナーでは、チタニア粒子が、シリカ粒子表面の電荷を受け取って、シリカ粒子の過剰な帯電（チャージアップ）を抑制する。また、チタニア粒子の電気抵抗は適度に低いため、チタニア粒子同士の間では、電荷が移動し易い。よって、本実施形態に係るトナーでは、シリカ粒子表面の電荷が速やかに各チタニア粒子へ拡散すると考えられる。そのため、本実施形態に係るトナーでは、シリカ粒子表面の過剰な電荷がチタニア粒子によってトナー粒子の表面全域に運ばれることで、トナー粒子の表面全域が均一に帯電し易くなる。

【0024】

また、本実施形態に係るトナーでは、外添剤が、個数平均一次粒子径40nm以上200nm以下の架橋樹脂粒子を更に含む。個数平均一次粒子径40nm以上の架橋樹脂粒子は、トナー粒子の表面において、シリカ粒子及びチタニア粒子に比べて突出している。そのため、本実施形態に係るトナーでは、シリカ粒子（帯電性に寄与する粒子）、及びチタニア粒子（帯電均一性に寄与する粒子）がトナー母粒子に埋没することを抑制できる。つまり、個数平均一次粒子径40nm以上の架橋樹脂粒子は、トナー母粒子同士の間でスペーサーとして機能する。また、個数平均一次粒子径200nm以下の架橋樹脂粒子は、トナー母粒子からの脱離が抑制されるため、現像装置内において、上記スペーサー機能を維持できる。

【0025】

従って、本実施形態に係るトナーによれば、帯電安定性を向上させることができる。

【0026】

また、本実施形態に係るトナーでは、外添剤に含まれるシリカ粒子（個数平均一次粒子径10nm以上35nm以下のシリカ粒子）が、炭素原子数8以上16以下のアルキル基及びアミノ基を含む第1表面処理層を有する。このようなシリカ粒子は、例えば、トナーが被転写体へ転写された後の感光体ドラムとクリーニング部との間において、緻密な粒子凝集体（せき止め層）を形成すると考えられる。このようなせき止め層は、小粒径の外添剤粒子の擦り抜けを抑制できる。更に、本実施形態に係るトナーでは、外添剤に含まれるチタニア粒子（個数平均一次粒子径10nm以上30nm以下のチタニア粒子）が、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を含む第2表面処理層を有する。このようなチタニア粒子は、流動性を有するため、例えば、上記せき止め層において外添剤粒子が留まり続けることを抑制できる。従って、本実施形態に係るトナーによれば、クリーニング性を向上させることができる。

【0027】

また、本実施形態に係るトナーによれば、上述のように、外添剤が架橋樹脂粒子を含むため、例えば感光体ドラム表面へのトナーの固着を抑制できる。従って、本実施形態に係るトナーによれば、耐フィルミング性を向上させることができる。

【0028】

また、本実施形態に係るトナーでは、上述のように、外添剤に含まれるシリカ粒子が、炭素原子数8以上16以下のアルキル基及びアミノ基を含む第1表面処理層を有する。また、本実施形態に係るトナーでは、上述のように、外添剤に含まれるチタニア粒子が、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を含む第2表面処理層を有する。このようなシリカ粒子及びチタニア粒子は、トナー粒子に、適度な疎水性と、画像形成に適した正帯電性とを付与する。更に、本実施形態に係るトナーでは、上述のように、外添剤が、スペーサー機能を有する架橋樹脂粒子を含む。そのため、シリカ粒子及びチタニア粒子がトナー母粒子に埋没することを抑制できる。よって、本実施形態に係るトナーによれば、正帯電性を安定して維持できるため、耐かぶり性を向上させることができる。

【0029】

本実施形態に係る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ことがある。）であってもよい。カプセルトナー粒子では、トナー母粒子が、結着樹脂を含む

10

20

30

40

50

トナーコアと、トナーコアの表面を覆うシェル層とを備える。シェル層は、樹脂を含む。例えば、低温で溶融するトナーコアを、耐熱性に優れるシェル層で覆うことで、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図ることが可能になる。シェル層を構成する樹脂中に添加剤が分散されていてもよい。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。

【0030】

画像形成に適したトナーを得るためには、トナー母粒子の体積中位径 (D_{50}) は、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0031】

クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性をより向上させるためには、トナー母粒子100質量部に対する、シリカ粒子、チタニア粒子及び架橋樹脂粒子のそれぞれの質量は、以下の範囲であることが好ましい。すなわち、シリカ粒子の質量は、トナー母粒子100質量部に対して1.0質量部以上2.0質量部以下であることが好ましい。チタニア粒子の質量は、トナー母粒子100質量部に対して0.1質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。架橋樹脂粒子の質量は、トナー母粒子100質量部に対して0.5質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。

10

【0032】

トナー母粒子は、結着樹脂以外に、必要に応じて、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）を含有してもよい。

【0033】

以下、本実施形態に係るトナーの詳細について、適宜図面を参照しながら説明する。

20

【0034】

[トナー粒子の構成]

以下、図1を参照して、本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子の構成について説明する。図1は、本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子の断面構造の一例を示す図である。

【0035】

図1に示すように、トナー粒子10は、結着樹脂を含むトナー母粒子11と、トナー母粒子11の表面に付着した外添剤とを備える。外添剤は、外添剤粒子として、個数平均一次粒子径 $10\ \text{nm}$ 以上 $35\ \text{nm}$ 以下のシリカ粒子12と、個数平均一次粒子径 $10\ \text{nm}$ 以上 $30\ \text{nm}$ 以下のチタニア粒子13と、個数平均一次粒子径 $40\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下の架橋樹脂粒子14とを含む。

30

【0036】

クリーニング性及び帯電安定性をより向上させるためには、シリカ粒子12の個数平均一次粒子径は、 $16\ \text{nm}$ 以上 $30\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0037】

クリーニング性及び帯電安定性をより向上させるためには、チタニア粒子13の個数平均一次粒子径は、 $14\ \text{nm}$ 以上 $21\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0038】

帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性をより向上させるためには、架橋樹脂粒子14の個数平均一次粒子径は、 $60\ \text{nm}$ 以上 $140\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

40

【0039】

シリカ粒子12は、シリカ基体（図示せず）と、シリカ基体の表面に存在する第1表面処理層（図示せず）とを備える。第1表面処理層は、炭素原子数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基とを有する。第1表面処理層は、例えば、後述するアルキルアルコキシシラン（より詳しくは、アルキル基の炭素原子数が8以上16以下であるアルキルアルコキシシラン）、及びアミノ基含有表面処理剤によりシリカ基体を表面処理することで得られる。

【0040】

チタニア粒子13は、チタニア基体（図示せず）と、チタニア基体の表面に存在する第

50

2 表面処理層（図示せず）とを備える。第2表面処理層は、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を有する。第2表面処理層は、例えば、後述するアルキルアルコキシシラン（より詳しくは、アルキル基の炭素原子数が3以上8以下であるアルキルアルコキシシラン）によりチタニア基体を表面処理することで得られる。

【0041】

[トナー粒子の要素]

次に、本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子の要素について説明する。

【0042】

(結着樹脂)

トナーの低温定着性を向上させるためには、トナー母粒子は、結着樹脂として熱可塑性樹脂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。熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、オレフィン系樹脂（より具体的には、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等）、ビニル樹脂（より具体的には、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-ビニル樹脂等）、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、及びウレタン樹脂が挙げられる。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-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂等）も、結着樹脂として使用できる。

10

【0043】

熱可塑性樹脂は、一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、アクリル酸エステル系モノマー、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。

20

【0044】

トナーの低温定着性を向上させるためには、トナー母粒子が、結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂としては、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂の混合樹脂が好ましい。トナー母粒子が、結着樹脂として結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含むと、内添剤の分散性を高めつつ低温定着性を向上させることができる。この場合、結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂の混合比は、特に限定されず、例えば非結晶性ポリエステル樹脂100質量部に対して結晶性ポリエステル樹脂を1質量部以上30質量部以下の範囲で混合すればよい。

30

【0045】

トナーが適度なシャープメルト性を有するためには、トナー母粒子が、結着樹脂として結晶性指数0.90以上1.20以下の結晶性ポリエステル樹脂を含有することが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂の結晶性指数は、結晶性ポリエステル樹脂を合成するための材料の種類又は使用量（配合比）を変更することで調整できる。なお、樹脂の結晶性指数は、樹脂の融点（Mp：単位）に対する樹脂の軟化点（Tm：単位）の比率（Tm/Mp）に相当する。非結晶性樹脂については、明確なMpを測定できないことが多い。よって、示差走査熱量計を用いて測定される吸熱曲線において明確に吸熱ピークを判断できない樹脂は、非結晶性樹脂と判断して差し支えない。

40

【0046】

ポリエステル樹脂は、一種以上の多価アルコールと一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、脂肪族ジオール、ビスフェノール等）、及び3価以上のアルコールが挙げられる。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、及び3価以上のカルボン酸が挙げられる。なお、多価カルボン酸の代わりに、多価カルボン酸の無水物、多価カルボン酸ハライド等の縮重合によりエステル結合を形成できる多価カルボン酸誘導体を使用

50

してもよい。

【0047】

脂肪族ジオールの好適な例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオール、 α -アルカンジオール（より具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,12-ドデカンジオール等）、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

10

【0048】

ビスフェノール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、及びビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

【0049】

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-ヘキサントール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、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、及び1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

20

【0050】

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、イソドデシルコハク酸等）、及び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、イソドデセニルコハク酸等）が挙げられる。

【0051】

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、及びエンポール三量体酸が挙げられる。

30

【0052】

非結晶性ポリエステル樹脂を合成するための好適な多価アルコールとしては、ビスフェノール（より具体的には、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等）が挙げられる。非結晶性ポリエステル樹脂を合成するための好適な多価カルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸（より具体的には、テレフタル酸等）、及び不飽和ジカルボン酸（より具体的には、フマル酸等）が挙げられる。

40

【0053】

結晶性ポリエステル樹脂を合成するための好適な多価アルコールとしては、炭素原子数4以上8以下の α -アルカンジオール（より具体的には、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等）が挙げられる。結晶性ポリエステル樹脂を合成するための好適な多価カルボン酸としては、炭素原子数（2つのカルボキシル基の炭素原子を含む）4以上12以下の α -アルカンジカルボン酸（より具体的には、コハク酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸等）が挙げられる。

50

【0054】

また、結着樹脂が結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含む場合は、更に結着樹脂がスチレン-アクリル酸系樹脂を含むことが好ましい。スチレン-アクリル酸系樹脂は、一種以上のスチレン系モノマーと一種以上のアクリル酸系モノマーとの共重合体である。結着樹脂がスチレン-アクリル酸系樹脂を含むと、トナーの帯電安定性をより向上させることができる。

【0055】

スチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのスチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、及びp-n-ドデシルスチレンが挙げられる。

10

【0056】

スチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのアクリル酸系モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、(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)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、及び(メタ)アクリル酸フェニルが挙げられる。

【0057】

通常、トナー母粒子の結着樹脂が、結晶性樹脂(例えば結晶性ポリエステル樹脂)を含むと、フィルミングが発生しやすくなる傾向がある。しかし、本実施形態に係るトナーは、耐フィルミング性に優れるため、トナー母粒子の結着樹脂が結晶性樹脂を含んでいても、フィルミングの発生を抑制できる。

20

【0058】

(着色剤)

トナー母粒子は、着色剤を含有していてもよい。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。

30

【0059】

トナー母粒子は、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。

【0060】

トナー母粒子は、カラー着色剤を含有していてもよい。カラー着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤が挙げられる。

【0061】

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一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、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191、及び194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、並びにC.I.バットイエローが挙げられる。

40

【0062】

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

50

扱される一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、及び254)が挙げられる。

【0063】

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一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、及び66)、フタロシアニンブルー、C・I・バットブルー、並びにC・I・アシッドブルーが挙げられる。

10

【0064】

(離型剤)

トナー母粒子は、離型剤を含有していてもよい。離型剤は、例えば、トナーの耐オフセット性を向上させる目的で使用される。トナーの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20質量部以下であることが好ましい。

【0065】

離型剤としては、例えば、エステルワックス、ポリオレフィンワックス(より具体的には、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等)、マイクロクリスタリンワックス、フッ素樹脂ワックス、フィッシュアトロボシュワックス、パラフィンワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス、及びカスターワックスが挙げられる。エステルワックスとしては、天然エステルワックス(より具体的には、カルナバワックス、ライスワックス等)、及び合成エステルワックスが挙げられる。本実施形態では、一種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。

20

【0066】

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

【0067】

(電荷制御剤)

トナー母粒子は、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させることができるか否かの指標になる。例えば、トナー母粒子に正帯電性の電荷制御剤を含有させることで、トナー母粒子のカチオン性(正帯電性)を強めることができる。

30

【0068】

正帯電性の電荷制御剤の例としては、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、フトラジン、キナゾリン、キノキサリン等のアジン化合物;アジンファストレッドFC、アジンファストレッド12BK、アジンバイオレットBO、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、アジンディーブブラックEW、アジンディーブブラック3RL等の直接染料;ニグロシンBK、ニグロシンNB、ニグロシンZ等の酸性染料;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、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、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩等の4級アンモニウム塩;4級アンモニウムカチオン基を含む樹脂が挙げら

40

50

れる。これらの電荷制御剤の一種のみを使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0069】

電荷制御剤の含有量は、帯電安定性をより向上させるためには、結着樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0070】

(磁性粉)

トナー母粒子は、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、ニッケル等)及びその合金、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、二酸化クロム等)、並びに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)が挙げられる。本実施形態では、一種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。

10

【0071】

(外添剤)

本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子は、トナー母粒子の表面に付着した外添剤を備える。外添剤は、個数平均一次粒子径10nm以上35nm以下のシリカ粒子(以下、特定シリカ粒子と記載することがある。)と、個数平均一次粒子径10nm以上30nm以下のチタニア粒子(以下、特定チタニア粒子と記載することがある。)と、個数平均一次粒子径40nm以上200nm以下の架橋樹脂粒子(以下、特定架橋樹脂粒子と記載することがある。)とを含む。

20

【0072】

(特定シリカ粒子)

特定シリカ粒子は、シリカ基体と、シリカ基体の表面に存在する第1表面処理層とを備える。シリカ基体は、乾式法(より具体的には、燃焼法、爆燃法等)で作製されたシリカ粒子であってもよいし、湿式法(より具体的には、沈降法、ゲル法、ゾルゲル法等)で作製されたシリカ粒子であってもよい。

【0073】

第1表面処理層は、炭素原子数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基とを有する。第1表面処理層は、例えば、表面処理剤によりシリカ基体を表面処理することで得られる。表面処理剤としては、例えば、アルキルアルコキシシラン(より詳しくは、アルキル基の炭素原子数が8以上16以下であるアルキルアルコキシシラン)、及びアミノ基含有表面処理剤が挙げられる。

30

【0074】

アルキルアルコキシシランとは、少なくとも1個のアルキル基と、少なくとも2個のアルコキシ基とがケイ素原子に直接結合している化合物を指す。シリカ基体を容易に表面処理するためには、アルキルアルコキシシランとしては、1個のアルキル基と、3個のアルコキシ基とがケイ素原子に直接結合しているモノアルキルトリアルコキシシランが好ましい。

【0075】

アミノ基含有表面処理剤とは、被処理面にアミノ基を導入できる化合物を指す。シリカ基体を容易に表面処理するためには、アミノ基含有表面処理剤としては、アミノアルコキシシラン及びアミノ変性シリコンオイルが好ましい。

40

【0076】

アミノアルコキシシランとは、1分子中に、アミノ基含有官能基を少なくとも1個有し、かつ少なくとも2個のアルコキシ基がケイ素原子に直接結合している化合物を指す。耐かぶり性をより向上させるためには、アミノ基含有官能基は、ケイ素原子に直接結合していることが好ましい。シリカ基体を容易に表面処理するためには、アミノアルコキシシランとしては、1分子中に、アミノ基含有官能基を1個有し、かつ3個のアルコキシ基がケイ素原子に直接結合している化合物が好ましい。耐かぶり性をより向上させるためには、

50

アミノ基含有官能基としては、アミノアルキル基が好ましく、3 - アミノプロピル基がより好ましい。

【0077】

アミノ変性シリコンオイルとは、分子中の一部がアミノ基で変性されたシリコン系重合体（シロキサン結合を有する重合体）を指す。

【0078】

シリカ基体に炭素原子数8以上16以下のアルキル基を導入するためのアルキルアルコキシシランとしては、例えば、オクチルトリメトキシシラン（より具体的には、n - オクチルトリメトキシシラン等）、オクチルトリエトキシシラン（より具体的には、n - オクチルトリエトキシシラン等）、デシルトリメトキシシラン（より具体的には、n - デシルトリメトキシシラン等）、デシルトリエトキシシラン（より具体的には、n - デシルトリエトキシシラン等）、ドデシルトリメトキシシラン（より具体的には、n - ドデシルトリメトキシシラン等）、ドデシルトリエトキシシラン（より具体的には、n - ドデシルトリエトキシシラン等）、テトラデシルトリメトキシシラン（より具体的には、n - テトラデシルトリメトキシシラン等）、テトラデシルトリエトキシシラン（より具体的には、n - テトラデシルトリエトキシシラン等）、ヘキサデシルトリメトキシシラン（より具体的には、n - ヘキサデシルトリメトキシシラン等）、及びヘキサデシルトリエトキシシラン（より具体的には、n - ヘキサデシルトリエトキシシラン等）が挙げられる。

【0079】

シリカ基体にアミノ基を導入するためのアミノアルコキシシランとしては、例えば、3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン（より具体的には、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等）、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルトリアルコキシシラン（より具体的には、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン等）、及び3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルジアルコキシメチルシラン（より具体的には、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン等）が挙げられる。

【0080】

シリカ基体を表面処理する方法の例としては、シリカ基体を高速で攪拌しながらシリカ基体に向けて表面処理剤を滴下又は噴霧した後、表面処理剤がコーティングされたシリカ基体を加熱する第1の方法、又は表面処理剤の溶液を攪拌しながらその溶液中にシリカ基体を添加した後、表面処理剤がコーティングされたシリカ基体を加熱する第2の方法が挙げられる。表面処理剤は、有機溶剤に溶解させてもよい。また、市販の表面処理剤を有機溶剤で希釈して使用してもよい。二種類の表面処理剤（例えば、アルキルアルコキシシラン及びアミノ基含有表面処理剤）を使用する場合、シリカ基体を、一方の表面処理剤で処理した後、他方の表面処理剤で処理してもよく、二種類の表面処理剤を同時に用いてシリカ基体を表面処理してもよい。表面処理剤がコーティングされたシリカ基体を加熱処理する際の熱処理温度及び熱処理時間は、シリカ基体表面と表面処理剤との間の反応（例えば脱水縮合反応）が行われる限り、特に限定されない。

【0081】

アミノアルコキシシランを用いてシリカ基体を表面処理する場合、例えば、水分によりアミノアルコキシシランのアルコキシ基が加水分解されて生成した水酸基が、シリカ基体の表面に存在する水酸基と脱水縮合反応する。こうした反応により、シリカ基体の表面にアミノ基が付与される。

【0082】

〔特定チタニア粒子〕

特定チタニア粒子は、チタニア基体と、チタニア基体の表面に存在する第2表面処理層とを備える。チタニア基体は、アナターゼ型チタニア粒子であってもよいし、ルチル型チタニア粒子であってもよい。

【0083】

第2表面処理層は、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を有する。第2表面処理層は、例えば、表面処理剤によりチタニア基体を表面処理することで得られる。表面処理剤としては、例えば、アルキルアルコキシシラン（より詳しくは、アルキル基の炭素原子数が3以上8以下であるアルキルアルコキシシラン）が挙げられる。チタニア基体を容易に表面処理するためには、アルキルアルコキシシランとしては、1個のアルキル基と、3個のアルコキシ基とがケイ素原子に直接結合しているモノアルキルトリアルコキシシランが好ましい。

【0084】

チタニア基体に炭素原子数3以上8以下のアルキル基を導入するためのアルキルアルコキシシランとしては、例えば、プロピルトリメトキシシラン（より具体的には、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン等）、プロピルトリエトキシシラン（より具体的には、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン等）、ブチルトリメトキシシラン（より具体的には、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン等）、ブチルトリエトキシシラン（より具体的には、n-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン等）、ヘキシルトリメトキシシラン（より具体的には、n-ヘキシルトリメトキシシラン等）、ヘキシルトリエトキシシラン（より具体的には、n-ヘキシルトリエトキシシラン等）、オクチルトリメトキシシラン（より具体的には、n-オクチルトリメトキシシラン等）、及びオクチルトリエトキシシラン（より具体的には、n-オクチルトリエトキシシラン等）が挙げられる。

【0085】

チタニア基体を表面処理する方法の例としては、チタニア基体を高速で攪拌しながらチタニア基体に向けて表面処理剤を滴下又は噴霧した後、表面処理剤がコーティングされたチタニア基体を加熱する第1の方法、又は表面処理剤の溶液を攪拌しながらその溶液中にチタニア基体を添加した後、表面処理剤がコーティングされたチタニア基体を加熱する第2の方法が挙げられる。表面処理剤は、有機溶剤に溶解させてもよい。また、市販の表面処理剤を有機溶剤で希釈して使用してもよい。表面処理剤がコーティングされたチタニア基体を加熱処理する際の熱処理温度及び熱処理時間は、チタニア基体表面と表面処理剤との間の反応（例えば脱水縮合反応）が行われる限り、特に限定されない。

【0086】

〔特定架橋樹脂粒子〕

特定架橋樹脂粒子としては、個数平均一次粒子径を40nm以上200nm以下の範囲に容易に調整するためには、スチレン系モノマーと、アクリル酸系モノマーと、2個以上の不飽和結合を有する架橋剤との重合体（以下、特定架橋重合体と記載することがある。）を含む樹脂粒子が好ましい。帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性をより向上させるためには、特定架橋樹脂粒子は、特定架橋重合体のみから構成されていることが好ましい。

【0087】

特定架橋重合体を合成するためのスチレン系モノマーとしては、例えば上述した結着樹脂の一例として挙げたスチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのスチレン系モノマーと同様のモノマーが挙げられる。特定架橋重合体を合成するためのアクリル酸系モノマーとしては、例えば上述した結着樹脂の一例として挙げたスチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのアクリル酸系モノマーと同様のモノマーが挙げられる。

【0088】

特定架橋重合体を合成するための2個以上の不飽和結合を有する架橋剤としては、例えば、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、エチレン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、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ジアクリレート、1,4-ブ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレー

10

20

30

40

50

ト、及び1,6-ヘキサンジオールジメタクリレートが挙げられる。特定架橋樹脂粒子の個数平均一次粒子径を40nm以上200nm以下の範囲に容易に調整するためには、2個以上の不飽和結合を有する架橋剤としては、ジビニルベンゼンが好ましい。

【0089】

特定架橋樹脂粒子の形成方法の例としては、乳化重合法、シード重合法、及び分散重合法が挙げられる。これらの方法で使用できる重合開始剤の例としては、無機過酸化物（より具体的には、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等）、有機過酸化物（より具体的には、*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等）、及びアゾ化合物（より具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド等）が挙げられる。ただし、重合開始剤としては、無機過酸化物が好ましく、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

10

【0090】

帯電安定性及び耐かぶり性をより向上させるためには、特定架橋樹脂粒子が、架橋樹脂基材と、架橋樹脂基材の表面に付着したカチオン界面活性剤とを有することが好ましい。以下、特定架橋重合体を含む架橋樹脂基材と、架橋樹脂基材の表面に付着したカチオン界面活性剤とを有する特定架橋樹脂粒子の形成方法の一例を説明する。まず、スチレン系モノマーと、アクリル酸系モノマーと、2個以上の不飽和結合を有する架橋剤と、カチオン界面活性剤とを含む液中で、特定架橋重合体形成するための重合反応を行う。続いて、反応後の液から生成物を取り出した後、生成物を、洗浄せずに（又は、洗浄工程において生成物の表面に存在するカチオン界面活性剤を完全には除去せずに）乾燥させる。以上説明した方法により、特定架橋重合体を含む架橋樹脂基材と、架橋樹脂基材の表面に付着したカチオン界面活性剤とを有する特定架橋樹脂粒子が得られる。特定架橋樹脂粒子の個数平均一次粒子径は、例えば、架橋剤の使用量、カチオン界面活性剤の種類、及びカチオン界面活性剤の使用量の少なくとも1つを変更することにより、調整できる。カチオン界面活性剤としては、炭素原子数10以上25以下のアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩が好ましく、ステアリルトリメチルアンモニウム塩がより好ましく、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムが更に好ましい。

20

【0091】

なお、特定架橋樹脂粒子の形成方法において、カチオン界面活性剤は必須ではない。例えば、上述の方法においてカチオン界面活性剤の代わりにアニオン界面活性剤を使用してもよい。この場合、特定架橋重合体を含む架橋樹脂基材と、架橋樹脂基材の表面に付着したアニオン界面活性剤とを有する特定架橋樹脂粒子が得られる。カチオン界面活性剤の代わりにアニオン界面活性剤を使用する場合、特定架橋樹脂粒子の個数平均一次粒子径は、例えば、架橋剤の使用量、アニオン界面活性剤の種類、及びアニオン界面活性剤の使用量の少なくとも1つを変更することにより、調整できる。アニオン界面活性剤としては、炭素原子数10以上25以下のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸塩がより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが更に好ましい。

30

【0092】

〔外添剤粒子の好ましい組合せ〕

クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性をより向上させるためには、外添剤が、炭素原子数8のアルキル基とアミノ基とを有する第1表面処理層を備えた特定シリカ粒子、炭素原子数3のアルキル基を有する第2表面処理層を備えた特定チタニア粒子、及び架橋樹脂基材と架橋樹脂基材の表面に付着したカチオン界面活性剤とを有する特定架橋樹脂粒子を含むことが好ましい。

40

【0093】

〔他の外添剤粒子〕

外添剤は、外添剤粒子として特定シリカ粒子、特定チタニア粒子及び特定架橋樹脂粒子のみを含んでいてもよく、特定シリカ粒子、特定チタニア粒子及び特定架橋樹脂粒子以外に他の外添剤粒子を含んでいてもよい。他の外添剤粒子としては、トナーの流動性を良好

50

に維持するためには、チタニア粒子以外の金属酸化物（より具体的には、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等）の粒子が好ましい。ただし、クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性をより向上させるためには、外添剤は、外添剤粒子として、特定シリカ粒子、特定チタニア粒子及び特定架橋樹脂粒子のみを含むことが好ましい。

【0094】

トナー母粒子からの外添剤の脱離を抑制しながら外添剤の機能を十分に発揮させるためには、外添剤の量（他の外添剤粒子を使用する場合には、特定シリカ粒子、特定チタニア粒子、特定架橋樹脂粒子及び他の外添剤粒子の合計量）が、トナー母粒子100質量部に対して、1.6質量部以上10.0質量部以下であることが好ましい。

10

【0095】

<トナーの製造方法>

次に、上述した実施形態に係るトナーの好適な製造方法について説明する。以下、上述した実施形態に係るトナーと重複する構成要素については説明を省略する。

【0096】

[トナー母粒子の調製工程]

まず、凝集法又は粉砕法によりトナー母粒子を調製する。

【0097】

凝集法は、例えば、凝集工程及び合一化工程を含む。凝集工程では、トナー母粒子を構成する成分を含む微粒子を水性媒体中で凝集させて、凝集粒子を形成する。合一化工程では、凝集粒子に含まれる成分を水性媒体中で合一化させてトナー母粒子を形成する。

20

【0098】

次に粉砕法を説明する。粉砕法によれば、比較的容易にトナー母粒子を調製できる上、製造コストの低減が可能である。粉砕法でトナー母粒子を調製する場合、トナー母粒子の調製工程は、例えば溶融混練工程と、粉砕工程とを備える。トナー母粒子の調製工程は、溶融混練工程の前に混合工程を更に備えてもよい。また、トナー母粒子の調製工程は、粉砕工程後に、微粉砕工程及び分級工程の少なくとも一方を更に備えてもよい。

【0099】

混合工程では、結着樹脂と、必要に応じて添加する内添剤とを混合して、混合物を得る。溶融混練工程では、トナー材料を溶融し混練して、溶融混練物を得る。トナー材料としては、例えば混合工程で得られる混合物が用いられる。粉砕工程では、得られた溶融混練物を、例えば室温（25）まで冷却した後、粉砕して粉砕物を得る。粉砕工程で得られた粉砕物の小径化が必要な場合は、粉砕物を更に粉砕する工程（微粉砕工程）を実施してもよい。また、粉砕物の粒径を揃える場合は、得られた粉砕物を分級する工程（分級工程）を実施してもよい。以上の工程により、粉砕物であるトナー母粒子が得られる。

30

【0100】

[外添工程]

その後、混合機を用いて、得られたトナー母粒子と、外添剤とを混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させる。外添剤は、特定シリカ粒子、特定チタニア粒子、及び特定架橋樹脂粒子を少なくとも含む。混合機としては、例えばFMミキサー（日本コークス工業株式会社製）が挙げられる。こうして、トナー粒子を含むトナーが製造される。

40

【実施例】

【0101】

以下、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

【0102】

<結晶性ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸共重合体との複合樹脂の合成>

温度計（熱電対）、脱水管、窒素導入管、及び攪拌装置を備えた容量10Lの4つ口ガラスコ内に、1,6-ヘキサンジオール2643gと、1,4-ブタンジオール864gと、コハク酸2945gとを入れた後、ガラスコ内温を160に上げてガラスコ内物を溶解させた。次いで、ガラスコ内に、スチレン1831gとアクリル酸161gとジク

50

ミルペルオキシド 110 g との混合溶液を、滴下漏斗により 1 時間かけて滴下した。次いで、窒素雰囲気かつ温度 170 の条件でフラスコ内容物を 1 時間反応させた後、減圧雰囲気（圧力 8.3 kPa）かつ温度 80 の条件で、1 時間かけて未反応のスチレン及びアクリル酸を除去した。その後、フラスコ内の圧力を大気圧に戻し、フラスコ内に、2-エチルヘキサン酸錫（II）40 g と、没食子酸 3 g とを入れた後、窒素雰囲気かつ温度 210 の条件で、フラスコ内容物を 8 時間反応させた。次いで、減圧雰囲気（圧力 8.3 kPa）かつ温度 210 の条件でフラスコ内容物を 1 時間反応させ、結晶性ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸共重合体との複合樹脂（以下、複合樹脂 R1 と記載する。）を得た。複合樹脂 R1 は、 T_m が 92 であり、 M_p が 96 であり、結晶性指数（ T_m / M_p ）が 0.96 であった。

10

【0103】

<シリカ粒子の準備>

表 1 に示すシリカ粒子 S1 ~ S9 をそれぞれ準備した。シリカ粒子 S1 ~ S9 は、表 1 に示す表面処理条件で上述した第 1 の方法により表面処理したシリカ粒子であった。また、二種類の表面処理剤を使用したシリカ粒子 S1 ~ S8 では、二種類の表面処理剤を同時に用いてシリカ基体を処理した。表 1 に示すシリカ基体の製造元は、何れも日本アエロジル株式会社であった。表 1 において、「アルキルアルコキシシラン」の欄の各シラン化合物、及び 3-アミノプロピルトリエトキシシランの製造元は、何れも東京化成工業株式会社であった。表 1 に示すアミノ変性シリコーンオイルとしては、信越化学工業株式会社製「KF-857」を使用した。

20

【0104】

なお、表 1 に示す「AEROSIL」は、登録商標である。表 1 において、「アルキルアルコキシシラン」の欄の各シラン化合物の括弧内の数値は、各シラン化合物のアルキル基（表面処理後の第 1 表面処理層に含まれるアルキル基）の炭素原子数を示す。表 1 において、「粒子径」は、個数平均一次粒子径を示す。なお、表 1 に示すシリカ粒子の個数平均一次粒子径は、後述する方法でトナーを作製した後、トナー粒子から分離させたシリカ粒子の粉体を測定対象として測定した場合も同じ結果が得られた。

【0105】

【表 1】

シリカ粒子の種類	シリカ基体	表面処理剤		表面処理条件		粒子径 [nm]
		アルキルアルコキシシラン	アミノ基含有表面処理剤	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [分]	
S1	AEROSIL 50	n-オクチルトリメトキシシラン(8)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	250	120	30
S2	AEROSIL 130	n-デシルトリメトキシシラン(10)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	250	120	16
S3	AEROSIL 50	n-ヘキサデシルトリメトキシシラン(16)	アミノ変性シリコーンオイル	250	120	30
S4	AEROSIL 90G	n-オクチルトリメトキシシラン(8)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	250	120	20
S5	AEROSIL 130	n-ヘキサデシルトリメトキシシラン(16)	アミノ変性シリコーンオイル	250	120	16
S6	AEROSIL 90G	n-デシルトリメトキシシラン(10)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	250	120	20
S7	AEROSIL OX50	イソブチルトリメトキシシラン(4)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	250	120	40
S8	AEROSIL 90G	n-オクチルトリメトキシシラン(8)	アミノ変性シリコーンオイル	250	120	20
S9	AEROSIL 50	n-ヘキサデシルトリメトキシシラン(16)	不使用	250	120	30

10

20

30

40

【 0 1 0 6 】

< チタニア粒子の準備 >

表 2 に示すチタニア粒子 T 1 ~ T 6 をそれぞれ準備した。チタニア粒子 T 1 ~ T 6 は、

50

表 2 に示す表面処理条件で上述した第 1 の方法により表面処理したチタニア粒子であった。表 2 に示すチタニア基体の製造元は、何れも日本アエロジル株式会社であった。表 2 に示す表面処理剤の製造元は、何れも東京化成工業株式会社であった。

【 0 1 0 7 】

なお、表 2 に示す「A E R O X I D E」は、登録商標である。表 2 において、「表面処理剤」の欄の各シラン化合物の括弧内の数値は、各シラン化合物のアルキル基（表面処理後の第 2 表面処理層に含まれるアルキル基）の炭素原子数を示す。表 2 において、「粒子径」は、個数平均一次粒子径を示す。なお、表 2 に示すチタニア粒子の個数平均一次粒子径は、後述する方法でトナーを作製した後、トナー粒子から分離させたチタニア粒子の粉体を測定対象として測定した場合も同じ結果が得られた。

【 0 1 0 8 】

【表 2】

チタニア粒子の種類	チタニア基体	表面処理剤	表面処理条件		粒子径 [nm]
			熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [分]	
T1	AEROXIDE P25	n-プロピルトリメトキシシラン(3)	250	120	21nm
T2	AEROXIDE P90	n-オクチルトリメトキシシラン(8)	250	120	14nm
T3	AEROXIDE P25	イソブチルトリメトキシシラン(4)	250	120	21nm
T4	AEROXIDE P90	イソブチルトリメトキシシラン(4)	250	120	14nm
T5	AEROXIDE P25	n-オクチルトリメトキシシラン(8)	250	120	21nm
T6	AEROXIDE P25	n-ヘキサデシルトリメトキシシラン(16)	250	120	21nm

10

20

30

40

【0109】

<樹脂粒子の調製>

[樹脂粒子P1の調製]

攪拌装置、冷却管、温度計、及び窒素導入管を備えたガラス製の容器を、温度80のウォータバスにセットした。続けて、容器内に、イオン交換水100質量部と、界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)2.5質量部とを入れた。続けて、容器内容物を攪拌しながら、窒素雰囲気かつ温度80の条件で、過硫酸アンモニウム0.2質量部と、モノマー混合物(詳しくは、モル比1:1:1のジビニルベンゼンとスチレン

50

とメタクリル酸メチルとの混合物) 150質量部とを、それぞれ一定速度で1時間かけて容器内に滴下した。続けて、容器内容物を攪拌しながら、窒素雰囲気中で容器内容物の温度を100に上昇させて、窒素雰囲気かつ温度100の条件で容器内容物を1時間反応させた。その結果、アニオン性樹脂微粒子を含むエマルジョンが得られた。続けて、得られたエマルジョンを、冷却した後、温度80で18時間乾燥させて、個数平均一次粒子径80nmの樹脂粒子P1の粉体を得た。樹脂粒子P1は、ジビニルベンゼンを架橋剤として架橋された構造を有する樹脂から構成されていた。つまり、樹脂粒子P1は、架橋樹脂粒子であった。また、樹脂粒子P1は、ジビニルベンゼンとスチレンとメタクリル酸メチルとの重合体から構成された架橋樹脂基材と、この架橋樹脂基材の表面に付着した界面活性剤(アニオン界面活性剤)とを有していた。

10

【0110】

[樹脂粒子P2~P7の調製]

界面活性剤の種類及びその使用量(イオン交換水100質量部に対する添加量)を表3に示す通りとしたこと以外は、樹脂粒子P1の調製と同様の方法で、樹脂粒子P2~P6をそれぞれ得た。また、樹脂粒子P1の調製で使用したモノマー混合物(モル比1:1:1のジビニルベンゼンとスチレンとメタクリル酸メチルとの混合物)150質量部の代わりに、モル比1:1のスチレンとメタクリル酸メチルとのモノマー混合物150質量部を使用したこと以外は、樹脂粒子P1の調製と同様の方法で、樹脂粒子P7を得た。ジビニルベンゼンを含むモノマー混合物を用いて重合した樹脂粒子P2~P6は、何れもジビニルベンゼンを架橋剤として架橋された構造を有する樹脂から構成されていた。つまり、樹脂粒子P2~P6は、何れも架橋樹脂粒子であった。また、樹脂粒子P2~P6は、ジビニルベンゼンとスチレンとメタクリル酸メチルとの重合体から構成された架橋樹脂基材と、この架橋樹脂基材の表面に付着した界面活性剤(アニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤)とを有していた。なお、表3に示す樹脂粒子の個数平均一次粒子径は、後述する方法でトナーを作製した後、トナー粒子から分離させた樹脂粒子の粉体を測定対象として測定した場合も同じ結果が得られた。

20

【0111】

【表 3】

樹脂粒子の種類	界面活性剤の種類	界面活性剤の使用量 [質量部]	架橋の有無	個数平均一次粒子径 [nm]
P1	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	2.5	有り	80
P2	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	2.6	有り	60
P3	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	2.0	有り	140
P4	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(カチオン界面活性剤)	2.5	有り	80
P5	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	3.0	有り	30
P6	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	1.5	有り	250
P7	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	2.5	無し	80

10

20

30

40

【0112】

<トナーTA-1の作製>

[トナー母粒子の調製工程]

FMミキサー(日本コークス工業株式会社製「FM-20B」)を用いて、結着樹脂としての非結晶性ポリエステル樹脂(酸価5.6mg KOH/g、Tm120、Tg56

50

、数平均分子量（ M_n ）1500、質量平均分子量（ M_w ）45000）100質量部と、着色剤（C.I.ピグメントブルー15：3、成分：銅フタロシアニン顔料）4質量部と、電荷制御剤（オリエント化学工業株式会社製「BONTRON（登録商標）P-51」、成分：4級アンモニウム塩）1質量部と、離型剤（株式会社加藤洋行製「カルナバワックス1号」、成分：カルナバワックス）5質量部とを、回転速度2400rpmで混合した。

【0113】

続けて、得られた混合物を、2軸押出機（株式会社池貝製「PCM-30」）を用いて、材料供給速度5kg/時、軸回転速度160rpm、設定温度（シリンダー温度）100の条件で溶融混練した。その後、得られた溶融混練物を冷却した。続けて、冷却された溶融混練物を、機械式粉碎機（フロイント・ターボ株式会社製「ターボミルト250」）を用いて粉碎した。続けて、得られた粉碎物を、分級機（日鉄鉱業株式会社製「エルボージェットEJ-LABO型」）を用いて分級した。その結果、体積中位径（ D_{50} ）6.8 μ mのトナー母粒子が得られた。

10

【0114】

[外添工程]

100質量部のトナー母粒子（上述の手順で得られたトナー母粒子）と、1.5質量部のシリカ粒子S1と、0.5質量部のチタニア粒子T1とを、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5分間混合した後、更にFMミキサーに0.8質量部の樹脂粒子P1を添加し、引き続き5分間混合した。これにより、トナー母粒子の表面に外添剤（シリカ粒子S1、チタニア粒子T1、及び樹脂粒子P1）を付着させた。得られた粉体（外添剤が付着したトナー母粒子の粉体）を、200メッシュ（目開き75 μ m）の篩を用いて篩別した。その結果、正帯電性のトナーTA-1が得られた。

20

【0115】

<トナーTA-2～TA-5、TB-1～TB-4、TB-6及びTB-7の作製>

外添工程において、後述する表4に示す種類の外添剤粒子（シリカ粒子、チタニア粒子、及び樹脂粒子）を使用したこと以外は、トナーTA-1の作製と同様の方法で、正帯電性のトナーTA-2～TA-5、TB-1～TB-4、TB-6及びTB-7をそれぞれ作製した。表4において、「S粒子」はシリカ粒子を指し、「T粒子」はチタニア粒子を指し、「P粒子」は樹脂粒子を指す。なお、外添剤粒子の使用量については、トナーTA-1の作製と同様に、シリカ粒子が1.5質量部であり、チタニア粒子が0.5質量部であり、樹脂粒子が0.8質量部であった。

30

【0116】

<トナーTA-6及びTA-7の作製>

以下の点を変更したこと以外は、トナーTA-1の作製と同様の方法で、正帯電性のトナーTA-6及びTA-7をそれぞれ作製した。トナーTA-6及びTA-7の作製では、トナー母粒子の調製工程において、結着樹脂として、90質量部の非結晶性ポリエステル樹脂（酸価5.6mgKOH/g、 T_m 120、 T_g 56、数平均分子量（ M_n ）1500、質量平均分子量（ M_w ）45000）と、10質量部の複合樹脂R1とを使用した。トナーTA-6及びTA-7の作製では、外添工程において、後述する表4に示す種類の外添剤粒子（シリカ粒子、チタニア粒子、及び樹脂粒子）を使用した。なお、外添剤粒子の使用量については、トナーTA-1の作製と同様に、シリカ粒子が1.5質量部であり、チタニア粒子が0.5質量部であり、樹脂粒子が0.8質量部であった。

40

【0117】

<トナーTB-5の作製>

以下の点を変更したこと以外は、トナーTA-1の作製と同様の方法で、正帯電性のトナーTB-5を作製した。トナーTB-5の作製では、外添工程において、樹脂粒子を使用せず、1.5質量部のシリカ粒子S6及び0.5質量部のチタニア粒子T5のみを外添剤粒子として使用した。

【0118】

50

< トナー T B - 8 の作製 >

以下の点を変更したこと以外は、トナー T A - 1 の作製と同様の方法で、正帯電性のトナー T B - 8 を作製した。トナー T B - 8 の作製では、外添工程において、チタニア粒子を使用せず、2.0 質量部のシリカ粒子 S 1 及び 0.8 質量部の樹脂粒子 P 1 のみを外添剤粒子として使用した。

【 0 1 1 9 】

< 2 成分現像剤の調製 >

現像剤用キャリア（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製の「T A S K a l f a 5 5 5 1 c i」用キャリア）100 質量部と、トナー（評価対象：トナー T A - 1 ~ T A - 7 及び T B - 1 ~ T B - 8 の何れか）8 質量部とを、ボールミルを用いて 30 分間混合して、2 成分現像剤を調製した。

10

【 0 1 2 0 】

< 帯電安定性 >

評価機として、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「T A S K a l f a 5 5 5 1 c i」）を用いた。前述の方法で得た 2 成分現像剤を評価機のシアン用現像装置に投入し、補給用トナー（評価対象：トナー T A - 1 ~ T A - 7 及び T B - 1 ~ T B - 8 の何れか）を評価機のシアン用トナーコンテナに投入した。続けて、温度 25 °C かつ湿度 50 % R H の環境下、上記評価機を用いて、印字率 5 % の画像を 10 万枚の紙（A4 サイズの普通紙）に連続で印刷する耐刷試験を行った。

【 0 1 2 1 】

上記耐刷試験において、500 枚の連続印刷が終わったタイミングと、10 万枚の連続印刷が終わったタイミングとの各々で、評価機からシアン用現像装置を取り出し、更にシアン用現像装置から 2 成分現像剤を取り出して、2 成分現像剤に含まれるトナーの帯電量を、Q / m メーターを用いて下記方法で測定した。

20

【 0 1 2 2 】

[トナーの帯電量の測定方法]

Q / m メーター（トレック社製「M O D E L 2 1 0 H S - 1」）の測定セルに 2 成分現像剤（トナー及びキャリア）0.10 g を投入し、投入された 2 成分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： μC ） / 吸引されたトナーの質量（単位：g）」に基づいて、トナーの帯電量（単位： $\mu C / g$ ）を算出した。

30

【 0 1 2 3 】

以下、500 枚の連続印刷が終わったタイミングで測定されたトナーの帯電量を、「帯電量 Q 1」、又は、単に「Q 1」と記載する。また、10 万枚の連続印刷が終わったタイミングで測定されたトナーの帯電量を、「帯電量 Q 2」、又は、単に「Q 2」と記載する。

【 0 1 2 4 】

得られた帯電量 Q 1 及び帯電量 Q 2 から、式「帯電量変化 $Q = | Q 1 - Q 2 |$ 」に基づいて、帯電量変化 Q（単位： $\mu C / g$ ）を求めた。帯電量変化 Q は、帯電量 Q 1 と帯電量 Q 2 との差（絶対値）であった。以下、帯電量変化 Q を、単に「Q」と記載することがある。Q が、 $4 \mu C / g$ 未満であれば「帯電安定性に特に優れている」と評価し、 $4 \mu C / g$ 以上 $8 \mu C / g$ 未満であれば「帯電安定性に優れている」と評価し、 $8 \mu C / g$ 以上であれば「帯電安定性に優れていない」と評価した。

40

【 0 1 2 5 】

< 耐かぶり性 >

反射濃度計（X - R i t e 社製「S p e c t r o E y e（登録商標）」）を用いて、上述の耐刷試験の 10 万枚目に印刷された紙における空白部の反射濃度を測定した。そして、次の式に基づいて、かぶり濃度（F D）を求めた。

かぶり濃度 = 空白部の反射濃度 - 未印刷紙の反射濃度

【 0 1 2 6 】

50

かぶり濃度 (FD) が、0.015 未満であれば A (耐かぶり性に優れている) と評価し、0.015 以上であれば B (耐かぶり性に優れていない) と評価した。

【0127】

<クリーニング性>

評価機として、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「TASKalfa5551ci」) を用いた。前述の方法で得た 2 成分現像剤を評価機のシアン用現像装置に投入し、補給用トナー (評価対象: トナー TA-1~TA-7 及び TB-1~TB-8 の何れか) を評価機のシアン用トナーコンテナに投入した。続けて、温度 25 かつ湿度 50% RH の環境下、画像 X を 10 万枚の紙 (A4 サイズの普通紙) に連続で印刷した。画像 X は、印刷する紙の進行方向に対して平行となるストライプ状の画像 (線の本数: 5 本、線幅: 20 mm、間隔: 10 mm) であった。

10

【0128】

続けて、温度 25 かつ湿度 50% RH の環境下、全面ソリッド画像を 1 枚の紙 (A4 サイズの普通紙) に印刷した。続けて、反射濃度計 (X-Rite 社製「SpectroEye (登録商標)」) を用いて、印刷した全面ソリッド画像において、画像 X の画像部 (線) に対応する箇所 (以下、画像部対応箇所と記載する。) の反射濃度を測定した。反射濃度の測定は、まず、画像部対応箇所において、測定点として無作為に 10 点選択し、選択した測定点の反射濃度をそれぞれ測定した。そして、得られた測定値 (反射濃度) の中で最も高い反射濃度を「画像部対応箇所の反射濃度」とした。

【0129】

20

続けて、上記印刷した全面ソリッド画像において、画像 X の非画像部 (線と線との間) に対応する箇所 (以下、非画像部対応箇所と記載する。) の反射濃度を測定した。反射濃度の測定は、まず、非画像部対応箇所において、測定点として無作為に 10 点選択し、選択した測定点の反射濃度をそれぞれ測定した。そして、得られた測定値 (反射濃度) の中で最も高い反射濃度を「非画像部対応箇所の反射濃度」とした。

【0130】

得られた画像部対応箇所の反射濃度、及び非画像部対応箇所の反射濃度から、式「反射濃度差 = |画像部対応箇所の反射濃度 - 非画像部対応箇所の反射濃度|」に基づいて、反射濃度差を算出した。反射濃度差は、画像部対応箇所の反射濃度と非画像部対応箇所の反射濃度との差 (絶対値) であった。クリーニング性が低下すると、画像部対応箇所の反射濃度が非画像部対応箇所の反射濃度よりも高くなる傾向がある。

30

【0131】

得られた反射濃度差が、0.04 未満であれば A (クリーニング性に特に優れている) と評価し、0.04 以上 0.08 未満であれば B (クリーニング性に優れている) と評価し、0.08 以上であれば C (クリーニング性に優れていない) と評価した。

【0132】

<耐フィルミング性>

評価機として、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「TASKalfa5551ci」) を用いた。前述の方法で得た 2 成分現像剤を評価機のシアン用現像装置に投入し、補給用トナー (評価対象: トナー TA-1~TA-7 及び TB-1~TB-8 の何れか) を評価機のシアン用トナーコンテナに投入した。続けて、温度 25 かつ湿度 50% RH の環境下、印字率 4% の画像を 1 万枚の紙 (A4 サイズの普通紙) に連続で印刷した。続いて、評価機の感光体ドラム表面において、固着物の有無を目視で確認した。固着物が無ければ A (耐フィルミング性に優れている) と評価し、固着物が有れば B (耐フィルミング性に優れていない) と評価した。

40

【0133】

トナー TA-1~TA-7 及び TB-1~TB-8 のそれぞれについて、使用した外添剤粒子、帯電安定性の評価結果、耐かぶり性の評価結果、クリーニング性の評価結果、及び耐フィルミング性の評価結果を表 4 に示す。

【0134】

50

【表 4】

	トナー	外添剤粒子			帯電安定性			耐かぶり性	クリーニング性	耐フィリング性
		S粒子の種類	T粒子の種類	P粒子の種類	Q1 [$\mu\text{C/g}$]	Q2 [$\mu\text{C/g}$]	ΔQ [$\mu\text{C/g}$]			
実施例 1	TA-1	S1	T1	P1	35	30	5	A	B	A
実施例 2	TA-2	S2	T2	P2	33	28	5	A	B	A
実施例 3	TA-3	S3	T3	P3	27	21	6	A	A	A
実施例 4	TA-4	S3	T4	P3	27	23	4	A	A	A
実施例 5	TA-5	S4	T1	P4	34	31	3	A	A	A
実施例 6	TA-6	S5	T2	P3	33	26	7	A	B	A
実施例 7	TA-7	S6	T5	P4	31	28	3	A	B	A
比較例 1	TB-1	S7	T2	P2	35	30	5	A	C	A
比較例 2	TB-2	S8	T6	P1	32	27	5	B	B	A
比較例 3	TB-3	S2	T2	P5	33	25	8	A	B	A
比較例 4	TB-4	S9	T2	P1	14	10	4	B	B	A
比較例 5	TB-5	S6	T5	不使用	36	23	13	A	B	B
比較例 6	TB-6	S2	T2	P6	32	22	10	B	B	A
比較例 7	TB-7	S1	T1	P7	34	30	4	A	B	B
比較例 8	TB-8	S1	不使用	P1	40	33	7	B	B	A

【 0 1 3 5 】

表 1 ~ 表 4 に示すように、トナー TA - 1 ~ TA - 7 では、外添剤が、外添剤粒子として、個数平均一次粒子径 10 nm 以上 35 nm 以下のシリカ粒子と、個数平均一次粒子径

10

20

30

40

50

10 nm以上30 nm以下のチタニア粒子と、個数平均一次粒子径40 nm以上200 nm以下の架橋樹脂粒子とを含んでいた。トナーTA-1~TA-7では、外添剤に含まれるシリカ粒子が、シリカ基体と、シリカ基体の表面に存在する第1表面処理層とを備えていた。トナーTA-1~TA-7では、外添剤に含まれるチタニア粒子が、チタニア基体と、チタニア基体の表面に存在する第2表面処理層とを備えていた。表1及び表4に示すように、トナーTA-1~TA-7では、外添剤に含まれるシリカ粒子の第1表面処理層が、炭素原子数8以上16以下のアルキル基と、アミノ基とを有していた。表2及び表4に示すように、トナーTA-1~TA-7では、外添剤に含まれるチタニア粒子の第2表面処理層が、炭素原子数3以上8以下のアルキル基を有していた。

【0136】

表4に示すように、トナーTA-5及びTA-7では、Qが4 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であった。よって、トナーTA-5及びTA-7は、帯電安定性に特に優れていた。トナーTA-1~TA-4及びTA-6では、Qが4 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上8 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であった。よって、トナーTA-1~TA-4及びTA-6は、帯電安定性に優れていた。

【0137】

表4に示すように、トナーTA-1~TA-7では、耐かぶり性の評価結果がAであった。よって、トナーTA-1~TA-7は、耐かぶり性に優れていた。

【0138】

表4に示すように、トナーTA-3~TA-5では、クリーニング性の評価結果がAであった。よって、トナーTA-3~TA-5は、クリーニング性に特に優れていた。トナーTA-1、TA-2、TA-6及びTA-7では、クリーニング性の評価結果がBであった。よって、トナーTA-1、TA-2、TA-6及びTA-7は、クリーニング性に優れていた。

【0139】

表4に示すように、トナーTA-1~TA-7では、耐フィルミング性の評価結果がAであった。よって、トナーTA-1~TA-7は、耐フィルミング性に優れていた。

【0140】

表1及び表4に示すように、トナーTB-1では、外添剤に含まれるシリカ粒子の個数平均一次粒子径が35 nmを超えていた。表1及び表4に示すように、トナーTB-4では、外添剤に含まれるシリカ粒子の表面処理層が、アミノ基を有していなかった。

【0141】

表2及び表4に示すように、トナーTB-2では、外添剤に含まれるチタニア粒子の表面処理層がアルキル基を有していた。しかし、トナーTB-2では、チタニア粒子の表面処理層中のアルキル基が、炭素原子数8を超えるアルキル基であった。表4に示すように、トナーTB-8では、外添剤がチタニア粒子を含んでいなかった。

【0142】

表3及び表4に示すように、トナーTB-3では、外添剤に含まれる架橋樹脂粒子の個数平均一次粒子径が40 nm未満であった。表4に示すように、トナーTB-5では、外添剤が架橋樹脂粒子を含んでいなかった。表3及び表4に示すように、トナーTB-6では、外添剤に含まれる架橋樹脂粒子の個数平均一次粒子径が200 nmを超えていた。表3及び表4に示すように、トナーTB-7では、外添剤が樹脂粒子を含んでいた。しかし、トナーTB-7に含まれる樹脂粒子は、架橋樹脂粒子ではなかった。

【0143】

表4に示すように、トナーTB-3、TB-5及びTB-6では、Qが8 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上であった。よって、トナーTB-3、TB-5及びTB-6は、帯電安定性に優れていなかった。トナーTB-2、TB-4、TB-6及びTB-8では、耐かぶり性の評価結果がBであった。よって、トナーTB-2、TB-4、TB-6及びTB-8は、耐かぶり性に優れていなかった。トナーTB-1では、クリーニング性の評価結果がCであった。よって、トナーTB-1は、クリーニング性に優れていなかった。トナーTB-5及びTB-7では、耐フィルミング性の評価結果がBであった。よって、トナーTB-5及び

10

20

30

40

50

T B - 7は、耐フィルミング性に優れていなかった。

【0144】

以上の結果から、本発明に係るトナーによれば、クリーニング性、帯電安定性、耐かぶり性及び耐フィルミング性を向上できることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明に係るトナーは、例えば複合機又はプリンターにおいて画像を形成するために利用することができる。

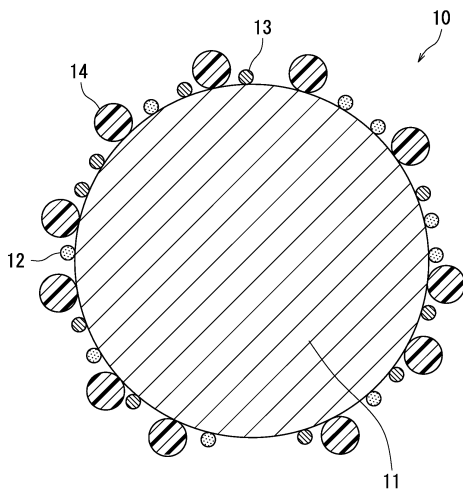
【符号の説明】

【0146】

- 10 トナー粒子
- 11 トナー母粒子
- 12 シリカ粒子
- 13 チタニア粒子
- 14 架橋樹脂粒子

10

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-321690(JP,A)
特開2002-116575(JP,A)
特開2000-066443(JP,A)
特開2017-102392(JP,A)
特開2017-151412(JP,A)
特開2012-203180(JP,A)
特開2017-194606(JP,A)
特開2008-83617(JP,A)
特開2017-219583(JP,A)
特開2018-163209(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/16