

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7204413号  
(P7204413)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

(51)国際特許分類		F I	
G 0 3 G	9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08
G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097 3 6 5
G 0 3 G	9/093(2006.01)	G 0 3 G	9/093
G 0 3 G	9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/087

請求項の数 6 (全27頁)

(21)出願番号	特願2018-197730(P2018-197730)	(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30年10月19日(2018.10.19)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-64254(P2020-64254A)	(72)発明者	琴谷 昇平 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(72)発明者	山脇 健太郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	令和3年10月6日(2021.10.6)	(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	松永 智教

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】

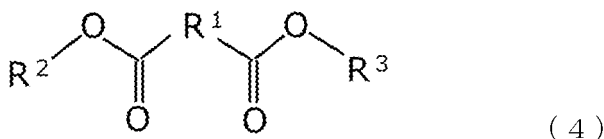
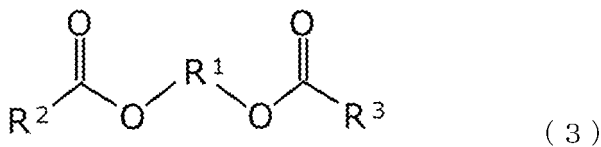
結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該トナー粒子が、有機ケイ素重合体を含有する表層を有し、  
該有機ケイ素重合体が、下記式(2)で表される部分構造を有し、



(上記式(2)中、Rは、炭素数1~10の炭化水素基を示す。)

該ワックスが、下記式(3)又は(4)で示されるエステルワックスであり、



(上記式(3)及び(4)中、 $R^1$ は、炭素数1～6のアルキレン基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ は、炭素数1～25の直鎖アルキル基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立である。)

微小圧縮試験において、最大荷重 $1.1 \times 10^{-3}$  Nの条件で測定したときの、25でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が0.10 mN～1.00 mNであって、45での該変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が0.10 mN～0.40 mNであって、

該トナー粒子にかかった力を変数としたときの該トナー粒子の該変形割合が15%～30%であるときの、25での該トナー粒子の該変形割合の増加比率をAとし、45での該トナー粒子の該変形割合の増加比率をBとしたとき、該A及び該Bが、下記式(1)を満たす、

$$\frac{50}{B-A} \frac{200}{\dots} \dots (1)$$

ことを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記増加比率Bが、150～250である、請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

微小圧縮試験において、最大荷重 $2.0 \times 10^{-4}$  Nの条件で測定したときの、前記トナー粒子のマルテンス硬度が、200 MPa～1100 MPaである、請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】

前記トナー粒子の全質量に対する前記ワックスの含有量をX〔質量%〕とし、前記トナー粒子の全質量に対する前記表層中の前記有機ケイ素重合体の含有量をY〔質量%〕としたとき、該Xの該Yに対する比の値(X/Y)が、3.0～30.0である、請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記トナー粒子の全質量に対するワックスの含有量が、5.0質量%～32.0質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項6】

前記表層の平均厚み $D_{av}$ が、5.0 nm～70.0 nmである、請求項1～5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、電子写真法、静電記録法およびトナージェット法などの画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、複写機、複合機、プリンターに適用されている。近年では、複合機やプリンターにおいて更なる高速化や低消費電力化が求められており、より高速高印字下においても画質低下のない高安定性、及び、より低エネルギーでの画像定着が可能な低温定着性に優れたトナーの開発が求められている。すなわち、プリントスピードの高速化、多数枚の複写に対しても劣化しない現像耐久性に優れ、かつ、定着温度を低くしても画像欠陥が生じない低温定着性に優れたトナーの開発が求められている。

現像耐久性の向上のために、例えば特許文献1では、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有する重合トナーが提案されている。

また、特許文献2では、トナーの流動性、凝集性改善を目的に、多面体オリゴマーシルセスキオキサン化合物を含むトナーが提案されている。

低温定着性の向上のために、例えば特許文献3では、エステルワックスを軟化剤として用いたトナーが提案されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0003】

【文献】特開2001-75304号公報

特開2010-145994号公報

特許第6020458号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載のトナーにおいては、ケイ素化合物を含む粒子塊の隙間から離型剤や樹脂成分が染み出すブリードの発生、トナー粒子の表面へのシラン化合物の析出量やシラン化合物の加水分解及び縮重合が不十分である。そのため、同文献に記載のトナーにおいては、現像耐久性、環境安定性に対してさらなる改善が必要となっている。

10

また、特許文献2に記載のトナーにおいては、該トナーに含まれる多面体オリゴマーシルセソオキサン化合物の機械的強度がまだ不十分であり、現像耐久性に対してはさらなる改善が必要となっている。

さらに、特許文献3に記載のトナーに用いられているエステルワックスは、トナーの製造工程において一部のエステルワックスが結着樹脂に相溶したままになっている可能性があり、結果としてトナーの機械的強度にさらなる改良の余地がある。

本発明の目的は、従来のトナーよりも現像耐久性と低温定着性に優れたトナーを提供することである。すなわち、高速高印字下においても、スジやゴーストが発生しにくいトナーであり、より定着温度を低くしても画像欠陥が生じない低温定着性に優れたトナーを提供することにある。

20

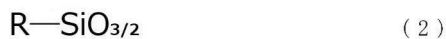
## 【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明のトナーは、結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子を有するトナーであって、

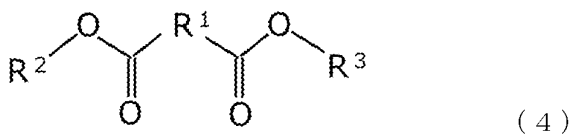
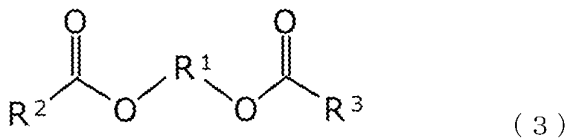
該トナー粒子が、有機ケイ素重合体を含有する表層を有し、  
該有機ケイ素重合体が、下記式(2)で表される部分構造を有し、



30

(上記式(2)中、Rは、炭素数1~10の炭化水素基を示す。)

該ワックスが、下記式(3)又は(4)で示されるエステルワックスであり、



40

(上記式(3)及び(4)中、R<sup>1</sup>は、炭素数1~6のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、炭素数11~25の直鎖アルキル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、互いに独立である。)

微小圧縮試験において、最大荷重  $1.1 \times 10^{-3} \text{ N}$  の条件で測定したときの、25 でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が  $0.10 \text{ mN} \sim 1.00 \text{ mN}$  であって、45 での該変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が  $0.10 \text{ mN} \sim 0.40 \text{ mN}$  であって、

50

該トナー粒子にかかった力を変数としたときの該トナー粒子の該変形割合が15%～30%であるときの、25℃での該トナー粒子の該変形割合の増加比率をAとし、45℃での該トナー粒子の該変形割合の増加比率をBとしたとき、該A及び該Bが、下記式(1)を満たす、

$$\frac{50}{B - A} \geq 200 \quad \dots (1)$$

ことを特徴とするトナーである。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、現像耐久性と低温定着性に優れたトナーを提供できる。すなわち、高速高印字下においても、スジやゴーストが発生しにくいトナーであり、より定着温度を低くしても画像欠陥が生じない低温定着性に優れたトナーを提供できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】荷重-変形割合曲線の概念図

【図2】有機ケイ素化合物を含む表層の平均厚さを定義する概念図

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明において、数値範囲を表す「以上××以下」や「××～××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のトナーは、トナー粒子を有するトナーであって、

該トナー粒子が、結着樹脂、及びワックスを含有し、

微小圧縮試験において、最大荷重 $1.1 \times 10^{-3}$  Nの条件で測定した時の、25℃でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が0.10 mN～1.00 mNであって、45℃での該変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が0.10 mN～0.40 mNであって、

トナー粒子にかかった力を変数とした時のトナー粒子の該変形割合が15%～30%であるときの、25℃でのトナー粒子の変形割合の増加比率をA、45℃でのトナー粒子の変形割合の増加比率をBとしたときに、下記式(1)を満たすことを特徴とする。

20

30

$$\frac{50}{B - A} \geq 200 \quad \dots (1)$$

【0010】

上記微小圧縮試験において、最大荷重 $1.1 \times 10^{-3}$  Nの条件で測定した時の、トナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力を規定した理由は、該変形割合が15%に達する近傍にてトナーが塑性変形を始めるためである。また、該変形割合が30%に達するときのトナー粒子にかかる力を規定した理由は、画像形成における定着プロセスを経たトナーの該変形割合が30%程度であるためである。

なお、以下のような理由により、25℃と45℃を微小圧縮試験の測定温度として選択した。

40

オフィスの温度環境は約25℃であるので、微小圧縮試験の測定温度を25℃とすることで、オフィス環境下での現像プロセスにおいて、トナーが受けるストレスが再現されると考えられる。また、微小圧縮試験の測定温度を45℃としたときの、トナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力が0.10 mN～0.40 mNであれば、画像形成における定着プロセスにおいてトナーが受けるストレスが再現されると考えられる。

これは、定着プロセスにおいてトナー1粒が受ける圧力と、上記微小圧縮試験においてトナー1粒が受ける圧力と、がおおよそ合致しており、また、測定中にトナーに与えられるトータル熱量と、定着時にトナーに与えられる瞬間的な熱量と、がおおよそ合致しているためである。

50

## 【0011】

微小圧縮試験において、最大荷重  $1.1 \times 10^{-3} \text{ N}$  の条件で測定した時の、25 でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力は、 $0.20 \text{ mN} \sim 0.70 \text{ mN}$  であることが好ましく、 $0.30 \text{ mN} \sim 0.60 \text{ mN}$  であることがより好ましい。

また、微小圧縮試験において、最大荷重  $1.1 \times 10^{-3} \text{ N}$  の条件で測定した時の、45 でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときのトナー粒子にかかる力は、 $0.10 \text{ mN} \sim 0.30 \text{ mN}$  であることが好ましい。

どの程度の力をトナー粒子にかけた場合に、25 または45 での所定の条件下での変形割合が15%に達するかは、例えば、ワックスの種類や部数、後述する有機ケイ素化合物の種類を変更することにより、適宜調整することができる。

10

## 【0012】

上述した式(1)を満たすということは、トナーが塑性変形を始めた時の、25 での前記増加比率Aに対し、45 での前記増加比率Bが適度に大きい範囲に制御されていることを意味する。

従来のトナーは、現像工程での耐久性を確保しようとする、定着工程では硬すぎるために潰れにくく、定着性を確保できない場合があった。本発明のトナーは、各工程で受ける熱に応じて適切な硬さを取ることができる。

25 でのトナー粒子の変形割合の増加比率A、及び45 でのトナー粒子の変形割合の増加比率Bにおける、差分  $B - A$  が50以上であれば、熱のかからない現像工程では耐久性を確保できる硬さを維持し、熱のかかる定着工程では潰れやすく定着性を確保できる硬さを発揮することができる。一方、差分  $B - A$  が200以下であれば、定着工程で過度に潰れることが抑制されるため、定着部材への付着などが起きにくい。差分  $B - A$  は、好ましくは70~190であり、より好ましくは80~180である。

20

## 【0013】

トナー粒子が上記述式(1)を満たすためには、トナー粒子の表層が硬く、かつトナー粒子の内部がシャープメルト性を持った軟らかいトナー構造であることが好ましい。このようなトナー粒子を得るために、ワックスを用いることで低温定着性を確保したトナーを得る。該ワックスとしては、は、結着樹脂に対する可塑性が高く軟化剤として用いられるエステルワックスが好ましい。

30

前記トナーに、適切な硬度を持つ無機物などの物質でトナー表層を形成することで現像耐久性を確保することにより、低温定着性と高現像耐久性との両立を達成できる。トナー表層に形成する無機物としては、例えば、有機ケイ素重合体があげられる。

増加比率A、Bは、例えば、ワックスの種類や部数、後述する有機ケイ素化合物の種類を変更することにより、適宜調整することができる。

## 【0014】

さらに、前記増加比率Bが、150~250であることが好ましく、170~240であることがより好ましい。前記増加比率Bが上記範囲内であれば、定着プロセスにおけるトナー粒子の変形がより適度な範囲に保たれるため、低温定着性及び定着時の分離性がさらに向上する。

40

## 【0015】

さらに、トナー粒子は、微小圧縮試験において、最大荷重  $2.0 \times 10^{-4} \text{ N}$  の条件で測定した時のマルテンス硬度が、 $200 \text{ MPa} \sim 1100 \text{ MPa}$  であることが好ましく、より好ましいマルテンス硬度の範囲は、 $300 \text{ MPa} \sim 900 \text{ MPa}$  である。当該マルテンス硬度が  $200 \text{ MPa} \sim 1100 \text{ MPa}$  であることで、従来のトナーよりも現像部におけるトナーの耐摩耗性が向上し、現像耐久性がさらに向上する。これにより、高速高画質化のためのプロセス設計の自由度を上げる、つまり、規制ブレードニップ幅増、現像ローラー回転速度増、キャリア混合攪拌速度増など選択の幅を広げることが可能となる。その結果、高印字で高速連続印字を行った場合においても、スジが発生しにくいトナーを提供することが可能となる。

50

上記特定の硬度範囲に調整するための1つの手段として、例えば、適切な硬度を持つ無機物などの物質でトナー粒子の表層を形成させ、さらにその化学構造やマクロ構造を適切な硬度を持つように制御する方法が挙げられる。

【0016】

トナー粒子の表層の化学構造を制御することによりマルテンス硬度を調整する手段としては、例えば、表層に存在する物質の架橋や重合度などの化学構造を調整することなどが挙げられる。トナー粒子の表層のマクロ構造を制御することによりマルテンス硬度を調整する手段としては、トナー粒子の表層の凸凹形状や凸間を繋ぐネットワーク構造を調整することなどが挙げられる。これらの調整は、後述する有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層として用いる場合には、有機ケイ素重合体を前処理する際のpH、濃度、温度、時間を適宜変更することで可能である。また、トナー粒子のコア粒子に有機ケイ素重合体の表層を形成するタイミングや反応温度、ならびに、有機ケイ素重合体の形態、濃度などを適宜変更することによっても、化学構造やマクロ構造を調整可能である。

10

【0017】

以下、トナー粒子およびトナーの構成成分について説明する。

トナー粒子は、結着樹脂を含有する。使用される結着樹脂としては特に制限はない。結着樹脂の具体例としては、例えば、スチレン樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブチラル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂等がトナー特性の上で好ましい。

20

これらの結着樹脂は、一種単独で、又は二種以上を混合して使用することができる。

【0018】

トナー粒子は、ワックスを含有する。

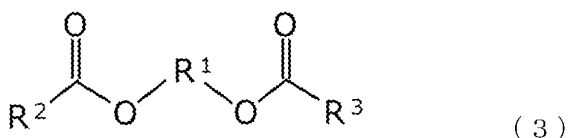
使用されるワックスとしては特に制限はない。ワックスの具体例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュアトロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス及びその誘導体；高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸；酸アミドワックス；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス等が挙げられる。この中で特に、離型性に優れるという観点からパラフィンワックス及び炭化水素ワックスが好ましい。

30

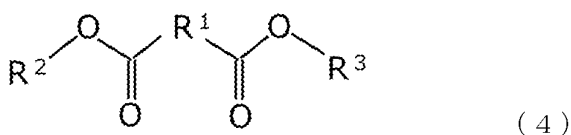
【0019】

現像耐久性と低温定着性のバランスの観点から、該ワックスはエステルワックスであることが好ましく、下記式(3)または式(4)で示される構造のエステルワックスであることがより好ましい。

【化1】



40



上記式(3)及び(4)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~6のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は炭素数11~25の直鎖アルキル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに独立である。R<sup>1</sup>の炭素

50

数は好ましくは 1 ~ 5 であり、 $R^2$  及び  $R^3$  の炭素数は好ましくは 12 ~ 24 である。

上記式 (3) または式 (4) で示される構造のエステルワックスの具体例としては、例えば、エチレングリコールジステアレート、エチレングリコールジパルミテート、セバシン酸ジステアリル、アジピン酸ジベヘニルなどが挙げられる。

これらのワックスは、一種単独で、又は二種以上を混合して使用することができる。

#### 【0020】

トナー粒子の全質量に対するワックス (好ましくは上記式 (3) または式 (4) で示される構造のエステルワックス) の含有量は、5.0 質量% ~ 32.0 質量% であることが好ましく、7.0 質量% ~ 25.0 質量% であることがより好ましい。ワックスの含有量がこの範囲内であると、現像耐久性、低温定着性および転写性の効果のバランスが向上する。

10

#### 【0021】

トナー粒子は、有機ケイ素重合体を含有する表層を有することが好ましい。有機ケイ素重合体を含有する表層を有するトナー粒子は、現像耐久性及び低温定着性の観点から適切な硬度を有する。そのため、該表層を有することにより、低温定着性と現像耐久性とをより優れたものとすることができる。

また、一般的にエステルワックスは結着樹脂に対する可塑性が高く、軟化剤として用いられる。軟化剤としてエステルワックスを用いると低温定着性がより向上するが、一方で、トナーの製造工程において一部のエステルワックスが結着樹脂に相溶したままになる可能性があり、高耐久性を失う一因となる。上記式 (3) 又は (4) で示される構造のエステルワックスと有機ケイ素重合体と併用することで、現像耐久性と低温定着性とをより高いレベルで両立することができるため、特に好ましい。

20

#### 【0022】

具体的な例示として、上記特定の硬度を持ち得る物質としては有機ケイ素重合体が挙げられる。前記トナー粒子が、有機ケイ素重合体を含有する表層を有し、該有機ケイ素重合体のケイ素原子に直接結合している炭素原子の数が 1 個 ~ 3 個 (好ましくは 1 個 ~ 2 個、より好ましくは 1 個) であると好ましい。

更には、前記有機ケイ素重合体は下記式 (2) で表される部分構造を有することがより好ましい。



30

ここで、R は炭素数 1 ~ 10 (好ましくは 1 ~ 6) の炭化水素基を示す。

#### 【0023】

有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み  $D_{av}$  は、トナー粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた断面観察において規定できるが、詳細は後述する。

前記表層の平均厚み  $D_{av}$  は 5.0 nm ~ 70.0 nm であることが好ましく、10.0 nm ~ 50.0 nm であることがより好ましい。平均厚みが 5.0 nm 以上であることで、トナーの機械的強度が増し、現像耐久性が向上する。平均厚みが 70.0 nm 以下であることで、ワックスと有機ケイ素重合体の相互作用が有機ケイ素重合体の最表面まで作用し、転写性向上の効果がより得られる。

この平均厚み  $D_{av}$  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加水分解、重合時の反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH、並びに有機ケイ素重合体の含有量を適宜変更することによって制御することができる。

40

#### 【0024】

有機ケイ素重合体の製造例としては、ゾルゲル法が好ましい。ゾルゲル法は、液体原料を出発原料に用いて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、ナノコンポジットを合成する方法に用いられる。この製造方法を用いれば、表層、繊維、バルク体、微粒子などの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。

トナー粒子の表層に存在する有機ケイ素重合体は、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及び縮重合によって生成されることが好ましい。

50

この有機ケイ素重合体を含有する表層をトナー粒子に設けることによって、環境安定性が向上し、かつ、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、保存安定性に優れたトナーを得ることができる。

さらに、ゾルゲル法は、液体から出発し、その液体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のできる。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などの親水基による親水性によって、有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層に析出させやすくなる。上記微細構造及び形状は反応温度、反応時間、反応溶媒、pHや有機金属化合物の種類及び量などによって調整することができる。

#### 【0025】

有機ケイ素重合体を作製するための有機ケイ素化合物として、具体的に以下が挙げられる。例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、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、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、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、ブチルメトキシジクロロシラン、ブチルエトキシジクロロシラン、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などが挙げられる。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。

#### 【0026】

トナー粒子の全質量に対するワックス（好ましくは上記式（3）または式（4）で示される構造のエステルワックス）の含有量をX質量%、トナー粒子が表層に含有する有機ケイ素重合体の含有量をY質量%としたとき、XとYとの比（X/Y）は、3.0～30.0であることが好ましく、4.0～20.0であることがより好ましい。X/Yがこの範囲内であると、現像耐久性、低温定着性および転写性の効果のバランスが向上する。

#### 【0027】

トナー粒子は、顔料などの着色剤を含んでもよい。該顔料としては、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。

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

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

橙色顔料としては、例えば以下のものが挙げられる。パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGKなど。

赤色顔料としては、例えば、ベンガラ、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリラントカーミン3B、エオキシレキ、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、アンスラキノロン、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

10

20

30

40

50



ダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などが挙げられる。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、C . I . ピグメントレッド 3、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 6、C . I . ピグメントレッド 7、C . I . ピグメントレッド 23、C . I . ピグメントレッド 48 : 2、C . I . ピグメントレッド 48 : 3、C . I . ピグメントレッド 48 : 4、C . I . ピグメントレッド 57 : 1、C . I . ピグメントレッド 81 : 1、C . I . ピグメントレッド 122、C . I . ピグメントレッド 144、C . I . ピグメントレッド 146、C . I . ピグメントレッド 166、C . I . ピグメントレッド 169、C . I . ピグメントレッド 177、C . I . ピグメントレッド 184、C . I . ピグメントレッド 185、C . I . ピグメントレッド 202、C . I . ピグメントレッド 206、C . I . ピグメントレッド 220、C . I . ピグメントレッド 221、C . I . ピグメントレッド 254 など。

青色顔料としては、例えば、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩化物、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などが挙げられる。具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

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

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

緑色顔料としては、例えば、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 などが挙げられる。

白色顔料としては、例えば垂鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などが挙げられる。

黒色顔料としては、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト及びマグネタイト、並びに、上記黄色系顔料、赤色系顔料及び青色系顔料を用いて黒色に調色されたものなどが挙げられる。

これらの顔料は、一種単独で、又は二種以上を混合して使用することができる。また、固溶体の状態で用いることもできる。

なお、顔料の含有量は、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 ~ 10 . 0 質量部であることが好ましい。

#### 【0028】

トナー粒子は、本発明の効果に影響を与えない範囲で、結着樹脂以外の樹脂を含んでいてもよい。結着樹脂以外の樹脂としては、例えば、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などの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 - イソブレン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などの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、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

【0029】

トナー粒子は、本発明の効果に影響を与えない範囲で、荷電制御剤を含有してもよい。

トナーを負荷電性に制御する荷電制御剤としては、例えば、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンなどが挙げられる。また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、例えば、四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；ニグロシン系化合物；イミダゾール化合物などが挙げられる。

10

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

【0030】

トナー粒子は、流動性を向上させる目的で、本発明の効果に影響を与えない範囲で流動性向上剤を含有してもよい。流動性向上剤の種類としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末等の金属酸化物または、上記金属酸化物を疎水化処理した粉末；及び湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等のシリカ微粉末または、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどの処理剤により表面処理を施した表面処理シリカ微粉末等が挙げられる。

20

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

【0031】

トナー粒子は、本発明の効果に影響を与えない範囲で、極性樹脂を含有してもよい。極性樹脂としては、例えば、スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などのスチレン系共重合体を用いることができる。これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

【0032】

トナー粒子は、そのままトナーとして用いてもよく、必要により外添剤などを混合しトナー粒子表面に付着させることでトナーとしてもよい。外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子などの無機微粒子が好適に用いられる。これら無機微粒子は、シランカップリング剤、シリコンオイルまたはそれらの混合物などの疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。

30

外添剤は、トナー粒子100質量部に対して0.1質量部～10.0質量部使用されることが好ましい。トナー粒子と外添剤との混合は、ヘンシェルミキサーなどの公知の混合機を用いることができる。

【0033】

以下、トナー粒子およびトナーの製造方法を説明する。

トナー粒子の製造方法は公知の手段を用いることができ、例えば、混練粉碎法や湿式製造法を用いることができる。これらのなかでも、粒子径の均一化や形状制御性の観点からは湿式製造法が好ましい。さらに、湿式製造法の実例としては、例えば、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化重合凝集法、乳化凝集法などを挙げることができる。

40

【0034】

ここでは懸濁重合法について説明するが、懸濁重合法によるトナー粒子およびトナーの製造方法は下記方法に限定されない。

懸濁重合法においてはまず、結着樹脂を生成するための重合性単量体及びワックスを、ボールミル、超音波分散機のような分散機を用いて均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を調製する（重合性単量体組成物の調製工程）。このとき、必要に応じて、着色剤、多官能性単量体、連鎖移動剤、荷電制御剤、可塑剤などを適宜加えることができる。

【0035】

50

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； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 2, 4 -ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - tert -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 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 -フェニルスチレンなどのスチレン誘導体；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などのアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 iso -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 iso -ブチルメタクリレート、 tert -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、 2 -エチルヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどの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、蟻酸ビニルなどのビニルエステル；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などのビニルエーテル；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。

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

#### 【 0 0 3 6 】

次に、上記重合性単量体組成物を予め用意しておいた水系媒体中に投入し、高せん断力を有する攪拌機や分散機などにより、重合性単量体組成物からなる液滴を所望のトナー粒子のサイズに形成する（造粒工程）。

造粒工程における水系媒体は分散安定剤を含有していることが、製造過程におけるトナー粒子の合一の抑制、トナー粒子の粒径制御および粒度分布のシャープ化のために好ましい。分散安定剤としては、立体障害による反発力を発現させる高分子と、静電的な反発力で分散安定化を図る難水溶性無機化合物と、に一般的に大別される。難水溶性無機化合物の微粒子は、酸やアルカリにより溶解するため、重合後に酸やアルカリで洗浄することにより溶解させて容易に除去することができるため、好適に用いられる。

難水溶性無機化合物としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、リンからなる群から選択される少なくとも一つが含まれているものが好ましく用いられる。より好ましくは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リンからなる群から選択される少なくとも一つのいずれかが含まれているものである。具体的には、例えば、以下のものが挙げられる。

リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ヒドロキシアパタイト。

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

分散安定剤は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して、 0 . 0 1 質量部 ~ 2 . 0 0 質量部使用することが好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

上記分散安定剤に有機系化合物、例えば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、デンプンなどを併用してもよい。

【0038】

さらに、これら分散安定剤の微細化のため、重合性単量体100質量部に対して、0.001質量部～0.1質量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0039】

造粒工程の後、あるいは造粒工程を行いながら、重合性単量体組成物に含まれる重合性単量体の重合を行い、トナー粒子分散液を得る（重合工程）。重合時の温度は、好ましくは50～90である。

重合工程では容器内の温度分布が均一になるように攪拌操作を行うことが好ましい。

重合工程では反応系に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤を添加する場合、任意のタイミングと所要時間で行うことができる。また、所望の分子量分布を得る目的で重合反応後半に昇温してもよく、さらに、未反応の重合性単量体、副生成物などを系外に除去するために反応後半、または反応終了後に、一部水系媒体を蒸留操作により留去してもよい。蒸留操作は常圧又は減圧下で行うことができる。

懸濁重合法において使用する重合開始剤としては、一般的に油溶性開始剤が用いられる。例えば、以下のものが挙げられる。

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、クメンヒドロパーオキシドなどのパーオキシド系開始剤。

これらは一種単独で、又は二種以上を混合して使用できる。

【0040】

重合開始剤は必要に応じて水溶性開始剤を併用してもよい。水溶性開始剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素など。

これらの重合開始剤は一種単独で、又は二種以上を併用して使用できる。また、重合性単量体の重合度を制御するために、連鎖移動剤、重合禁止剤等をさらに添加し用いることも可能である。

【0041】

トナー粒子の粒径は、高精細かつ高解像の画像を得るという観点から重量平均粒径が3.0μm～10.0μmであることが好ましい。トナーの重量平均粒径は細孔電気抵抗法により測定することができる。例えば「コールター・カウンター Multisizer 3」(ベックマン・コールター(株)製)用いて測定することができる。

【0042】

こうして得られたトナー粒子分散液は、トナー粒子と水系媒体を固液分離する濾過工程へと送られる。

10

20

30

40

50

得られたトナー粒子分散液からトナー粒子を得るための固液分離は、一般的な濾過方法で行うことができ、その後トナー粒子表面から除去しきれなかった異物を除去するため、リスラリーや洗浄水のかけ洗いなどによって更に洗浄を行うことが好ましい。十分な洗浄が行われた後に、再び固液分離してトナーケーキを得る。その後、公知の乾燥手段により乾燥され、必要であれば分級により所定外の粒径を有する粒子群を分離してトナー粒子を得る。このとき分離された所定外の粒径を有する粒子群は最終的な収率を向上させるために再利用してもよい。

【 0 0 4 3 】

有機ケイ素重合体を有する表層を形成する場合は、水系媒体中でトナー粒子を形成する場合には水系媒体中で重合工程などを行いながら前述のように有機ケイ素化合物の加水分解液を添加して該表層を形成させることができる。重合後のトナー粒子の分散液をコア粒子分散液として用いて、有機ケイ素化合物の加水分解液を添加し、該表層を形成させてもよい。また、混練粉碎法など水系媒体以外の場合には得られたトナー粒子を水系媒体に分散してコア粒子分散液として用いて、前述のように有機ケイ素化合物の加水分解液を添加し、該表層を形成させることができる。

10

【 0 0 4 4 】

特に好ましいのは以下の方法である。

まず、結着樹脂及び着色剤を含むトナーのコア粒子を製造して水系媒体に分散し、コア粒子分散液を得る。この時の濃度はコア粒子分散液総量に対し、コア粒子の固形分が10質量%～40質量%となる濃度でコア粒子を分散することが好ましい。そして、該コア粒子分散液の温度は35℃以上に調整しておくことが好ましい。

20

また、該コア粒子分散液のpHは有機ケイ素化合物の縮合が進みにくいpHに調整することが好ましい。有機ケイ素重合体の縮合が進みにくいpHは物質によって異なるため、最も反応が進みにくいpHを中心として、±0.5以内が好ましい。

【 0 0 4 5 】

一方、有機ケイ素化合物は加水分解処理を行ったものを用いることが好ましい。例えば、有機ケイ素化合物の前処理として別容器で加水分解しておくことが好ましい。加水分解の仕込み濃度は有機ケイ素化合物の量を100質量部とした場合、イオン交換水やRO水などイオン分を除去した水40質量部～500質量部が好ましく、より好ましくは水100質量部～400質量部である。加水分解の条件としては、好ましくはpHが2～7、温度が15℃～80℃、時間が30分～600分である。

30

【 0 0 4 6 】

得られた加水分解液とコア粒子分散液とを混合して縮合に適したpH（好ましくは1～3又は6～12、より好ましくは8～12）に調整することで、有機ケイ素化合物を縮合させながらトナーのコア粒子表面に表層付けすることができる。縮合と表層付けは35℃以上で60分間以上行うことが好ましい。

また、縮合に適したpHに調整する前に35℃以上で保持する時間を設けてもよい。該時間は、トナー粒子表層のマクロ構造を調整する観点、及び、好ましいマルテンス硬度を有するトナーを得やすくする観点から、3分～120分が好ましい。

【 0 0 4 7 】

以下、トナー粒子およびトナーに関係する各種測定方法を説明する。

<トナー粒子の変形割合及び変形割合の増加比率の測定方法>

トナー粒子の変形割合及び変形割合の増加比率を測定する方法は、押込み試験によって得られた荷重-変形割合曲線から算出することができる。具体的には、微小粒子圧壊力測定装置「NS-A100」（株式会社ナノサイズ製）を用いる。前記荷重-変形割合曲線の具体的な測定方法は以下の通りである。

測定環境は、付属の温度調節装置にて試料台を25.0℃、又は45.0℃に保つ。試料台にトナーを塗布した後、前述した温度にセットして10分以上保持してから測定を行う。

装置に付属の0.014mN/μmである平圧子を圧子として用いて測定する。トナーのように小径かつ球形の物体、外添剤が付着している物体、表面に凹凸が存在する物体に

40

50

においては、尖った圧子を用いると測定精度に大きな影響を与えるため平圧子を用いる。試験の押し込み量は $60\ \mu\text{m}$ に設定し、圧子の移動速度は $0.2\ \mu\text{m}/\text{s}$ に設定して行う。この試験荷重に設定することで、トナー粒子が塑性変形する領域まで測定することが可能であり、現像工程、及び定着工程でのストレスに近しい条件で測定することが可能である。なお、押し込みデータ数は3001に設定する。

測定対象の粒子としては、装置付属の顕微鏡による測定用画面にトナーが単独で存在しているものを選択する。ただし、変位量の誤差を極力無くするため、粒子径(D)が個数平均粒径( $D_1$ )の $\pm 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲にあるもの( $D_1 - 0.5\ \mu\text{m} \leq D \leq D_1 + 0.5\ \mu\text{m}$ )を選択する。なお、装置付属のソフトを用いてトナーの長径と短径を測定し、 $[(長径 + 短径) / 2]$ をもって測定対象粒子の粒子径D( $\mu\text{m}$ )とする。また、個数平均粒径は「コールター・カウンター Multisizer 3 (ベックマン・コールター株式会社製)により後述する方法にて測定する。

10

測定に際しては、粒子径D( $\mu\text{m}$ )が上記条件を満たす任意のトナー100粒を選んで測定を行う。

解析は、微小粒子圧壊力測定装置「NS-A100」に付属されている「A100 ひずみ量解析グラフ作成ツール」を用いて行う。メニュー「グラフ作成」を選択して測定データを選択すると、解析データとして荷重、及び変形量が出力される。得られた変形量を、個数平均粒径( $D_1$ )で除算することで変形割合を導出することができ、荷重 変形割合曲線を得ることができる。得られた荷重 変形割合曲線において、変形割合が15%~30%を満たす範囲における、変形割合の最小値から最大値までの全測定点を、荷重を変数として一次近似することでトナー粒子の変形割合の増加比率が得られる。

20

トナー100粒について上記測定及び解析を行って、その相加平均値を本発明におけるトナー粒子の変形割合の増加比率A, Bとする。

#### 【0048】

<トナー粒子のマルテンス硬度の測定方法>

トナー粒子のマルテンス硬度は、ISO14577-1に準拠した市販の装置にて、ISO14577-1に規定された押し込み試験の手順に従って、得られた荷重-変位曲線から算出することができる。本発明においては、前記ISO規格に準拠した装置として、超微小押し込み硬さ試験機「ENT-1100b」(株式会社エリオニクス製)を用いる。測定方法は、装置に付属の「ENT1100操作マニュアル」に記載されているが、具体的な測定方法は以下の通りである。

30

#### 【0049】

測定環境は、付属の温度調節装置にてシールドケース内を $30.0$  に保つ。雰囲気温度を一定に保つことは熱膨張やドリフトなどによる測定データのバラつき低減に有効である。設定温度は、トナーが摩擦される現像機近辺の温度を想定した $30.0$  の条件とする。試料台は装置に付属の標準試料台を用い、トナーを塗布した後にトナーが分散するように微弱なエアを吹き付け、その試料台を装置にセットして1時間以上保持してから測定を行う。

装置に付属の先端が $20\ \mu\text{m}$ 四方の平面である平圧子(チタン製圧子、先端はダイヤモンド製)を圧子として用いて測定を行う。トナーのように小径かつ球形の物体、外添剤が付着している物体、表面に凹凸が存在する物体においては、尖った圧子を用いると測定精度に大きな影響を与えるため平圧子を用いる。試験の最大荷重は $2.0 \times 10^{-4}\ \text{N}$ に設定して行う。この試験荷重に設定することで、現像部においてトナー1粒が受けるストレスに相当する条件で、トナーの表層を破壊せずに硬度を測定することが可能である。

40

測定対象の粒子としては、装置付属の顕微鏡による測定用画面(視野サイズ:横幅 $160\ \mu\text{m}$ 、縦幅 $120\ \mu\text{m}$ )にトナーが単独で存在しているものを選択する。ただし、変位量の誤差を極力無くするため、粒子径(D)が個数平均粒径( $D_1$ )の $\pm 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲にあるもの( $D_1 - 0.5\ \mu\text{m} \leq D \leq D_1 + 0.5\ \mu\text{m}$ )を選択する。なお、測定対象粒子の粒径測定は装置付属のソフトを用いてトナーの長径と短径を測定し、 $[(長径 + 短径) / 2]$ をもって粒子径D( $\mu\text{m}$ )とした。また、個数平均粒径は「コールター・カウン

50

ター Multisizer 3 (ベックマン・コールター株式会社製) により前述した方法にて測定する。

測定に際しては、粒子径  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) が上記条件を満たす任意のトナー 100 粒を選んで測定を行う。測定の際に入力する条件は以下の通りである。

試験モード : 負荷 - 除荷試験  
 試験荷重 :  $20.000\text{mgf}$  ( $= 2.0 \times 10^{-4}\text{N}$ )  
 分割数 : 1000 step  
 ステップインターバル : 10 msec

解析メニュー「データ解析 (ISO)」を選択して測定を行うと、測定後に装置付属ソフトでマルテンス硬度が解析され、出力される。トナー 100 粒について上記測定を行って、その相加平均値を本発明におけるマルテンス硬度とする。

10

#### 【0050】

<ワックス構造の組成分析>

トナー粒子中のワックスの組成分析は、核磁気共鳴装置 ( $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR) 並びに FT-IR スペクトルを用いて行うことができる。以下に用いる装置について記す。

各サンプルはトナー中から分取することで採取し、分析しても良い。

(i)  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR

測定装置 : FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400 MHz

パルス条件 : 5.0  $\mu\text{s}$

周波数範囲 : 10500 Hz

積算回数 : 64 回

20

(ii) FT-IR スペクトル

Thermo Fisher Scientific Inc. 製 AVATAR 360 FT-IR

#### 【0051】

<式 (2) で表される部分構造の確認方法>

トナー粒子に含有される有機ケイ素重合体における、式 (2) で表される部分構造の確認には以下の方法を用いる。

30

式 (2) の R で表される炭化水素基は、 $^{13}\text{C}$ -NMR により確認する。

( $^{13}\text{C}$ -NMR (固体) の測定条件)

装置 : JEOL RESONANCE 製 JNM-ECX500II

試料管 : 3.2 mm

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 150 mg

測定温度 : 室温

パルスモード : CP/MAS

測定核周波数 : 123.25 MHz ( $^{13}\text{C}$ )

基準物質 : アダマンタン (外部標準 : 29.5 ppm)

試料回転数 : 20 kHz

40

コンタクト時間 : 2 ms

遅延時間 : 2 s

積算回数 : 1024 回

当該方法にて、ケイ素原子に結合しているメチル基 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ )、エチル基 ( $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ )、プロピル基 ( $\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$ )、ブチル基 ( $\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$ )、ペンチル基 ( $\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ )、ヘキシル基 ( $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) またはフェニル基 ( $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) などに起因するシグナルの有無により、式 (2) の R で表される炭化水素基を確認する。

#### 【0052】

<トナー粒子に含有される有機ケイ素重合体における、式 (2) の構造に帰属されるピー

50

ク面積の割合の算出方法 >

トナー粒子のTHF不溶分の $^{29}\text{Si}$ -NMR(固体)測定を、以下の測定条件で行う。

( $^{29}\text{Si}$ -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 150mg

測定温度：室温

パルスモード：CP/MAS

測定核周波数：97.38MHz( $^{29}\text{Si}$ )

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回~8000回

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ッティングにて下記Q1構造、Q2構造、Q3構造、及びQ4構造にピーク分離して、それぞれピーク面積を算出する。

Q1構造： $(R_i)(R_j)(R_k)SiO_{1/2}$  式(5)

Q2構造： $(R_g)(R_h)Si(O_{1/2})_2$  式(6)

Q3構造： $R_mSi(O_{1/2})_3$  式(7)

Q4構造： $Si(O_{1/2})_4$  式(8)

【0053】

10

20

30

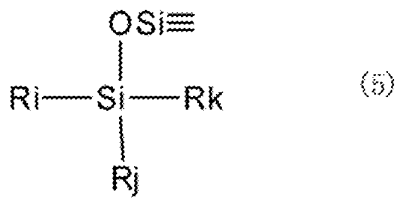
40

50

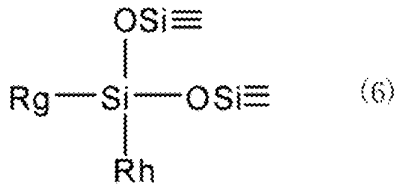


## 【化 2】

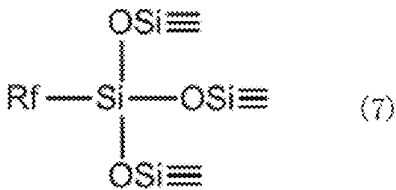
Q 1 構造 :



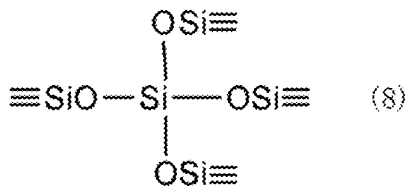
Q 2 構造 :



Q 3 構造 :



Q 4 構造 :



(式(5)、(6)及び(7)中のRi、Rj、Rk、Rg、Rh、Rmはケイ素に結合している、炭素数1~6の炭化水素基などの有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基又はアルコキシ基を示す。)

なお、上記式(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 $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定結果と共に $^1\text{H}$ -NMRの測定結果によって同定してもよい。

## 【0054】

<トナー粒子の重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)の測定方法>

細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置(商品名:コールター・カウンター Multisizer 3)と、専用ソフト(商品名: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)を用いる。アパーチャー径は100 $\mu\text{m}$ を用い、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。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、ベックマン・コールター社製のISOTON II(商品名)が使用できる。なお、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。

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 $\mu\text{m}$ 、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 $\mu\text{A}$ に、ゲインを2に、電解液をISOTON II(商品名)に設定し、測

10

20

30

40

50

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。

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 $\mu$ m以上60 $\mu$ m以下に設定する。

#### 【0055】

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を入れる。ここに  
10  
コンタミノンN(商品名)(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(株)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  
20  
氣的出力120Wの超音波分散器(商品名: Ultrasonic Dispersion System Tetora150、日科機バイオス(株)製)

の水槽内にイオン交換水所定量とコンタミノンN(商品名)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)  
20  
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。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10~40となるように適宜調節する。

(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  
30  
算出する。なお、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。専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

#### 【0056】

<トナー粒子中のワックスの含有量の測定方法>

トナー粒子中のワックスの含有量は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、まずワックス単体の吸熱量を測定する。

トナーに用いたワックスを(複数用いた場合は、トナーに用いた比率で混合したワックス)1mg精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用いる。昇温速度10/分で0から150に昇温し、150  
40  
にて5分間維持する。その後、冷却速度10/分で150から0まで冷却を行う。続いて、0で5分間維持したのちに、昇温速度10/分で0から150まで昇温する。このときのDSC曲線における吸熱ピークの吸熱量H1(J/g)をワックス単体の吸熱量とする。

続いて、トナーの吸熱量を測定する。トナーを1mg精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用いる。昇温速度10/分で0から150に昇温し、このときのDSC曲線における吸熱ピークの吸熱量H2(J/g)をトナーの吸熱量とする。

上記の方法で測定したワックス単体の吸熱量とトナーの吸熱量から、下記式に従ってトナー粒子中のワックスの含有量を測定した。

10

20

30

40

50

トナー粒子中のワックスの含有量(質量%) =  $H2 / H1 \times 100$   
 【0057】

<トナー粒子中の有機ケイ素重合体の含有量の測定方法>

有機ケイ素重合体の含有量の測定は、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」(PANalytical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「SuperQ ver. 4.0F」(PANalytical社製)を用いる。なお、X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径(コリメーターマスク径)は27mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ(PC)、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ(SC)で検出する。

10

測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中にトナー粒子4gを入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」(前川試験機製作所社製)を用いて、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ2mm、直径39mmに成型したペレットを用いる。

有機ケイ素重合体を含まないトナー粒子100質量部に対して、シリカ(SiO<sub>2</sub>)微粉末を0.5質量部となるように添加し、コーヒーマイルを用いて充分混合する。同様に、シリカ微粉末を5.0質量部、10.0質量部となるようにトナー粒子とそれぞれ混合し、これらを検量線用の試料とする。

それぞれの試料について、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにして検量線用の試料のペレットを作製し、PETを分光結晶に用いた際に回折角(2θ) = 109.08°に観測されるSi-K線の計数率(単位: cps)を測定する。この際、X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、24kV、100mAとする。得られたX線の計数率を縦軸に、各検量線用試料中のSiO<sub>2</sub>添加量を横軸として、一次関数の検量線を得る。

20

次に、分析対象のトナー粒子を、錠剤成型圧縮機を用いて上記のようにしてペレットとし、そのSi-K線の計数率を測定する。そして、上記の検量線からトナー粒子中の有機ケイ素重合体含有量を求める。

【0058】

<透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察によって測定される、トナー粒子の表層の平均厚みD<sub>av</sub>の測定方法>

本発明において、トナー粒子の断面観察は以下の方法により行う。

トナー粒子の断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、40の雰囲気下で2日間硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡(JEOL製JEM-2800)(TEM)で1万~10万倍の倍率に拡大し、トナー粒子の断面を観察する。

30

結着樹脂と表層材料の原子量の違いを利用し、原子量が大きいとコントラストが明るくなることを利用して確認を行うことができる。材料間のコントラストを付けるためには四酸化ルテニウム染色法及び四酸化オスミウム染色法を用いる。

当該測定に用いた粒子は、上記TEMの顕微鏡写真より得られたトナー粒子の断面から円相当径D<sub>tem</sub>を求め、その値が前述の方法により求めたトナー粒子の重量平均粒径D<sub>4</sub>の±10%の幅に含まれるものとする。

40

上述のように、JEOL製JEM-2800を用い、加速電圧200kVでトナー粒子断面の暗視野像を取得する。次にGatan社製EELS検出器GIF Quantamを用い、Three Window法によりマッピング像を取得して表層を確認する。

次いで、円相当径D<sub>tem</sub>がトナー粒子の重量平均粒径D<sub>4</sub>の±10%の幅に含まれるトナー粒子1個について、トナー粒子断面の長軸Lと、長軸Lの中心を通りかつ垂直な軸L<sub>90</sub>の交点を中心にして、トナー粒子断面を均等に16分割する(図2参照)。次に、該中心からトナー粒子の表層へ向かう分割軸をそれぞれA<sub>n</sub>(n = 1~32)、分割軸の長さをRA<sub>n</sub>、表層の厚みをFRA<sub>n</sub>とする。

そして、該線分(分割軸)上の32箇所の有機ケイ素重合体を含むトナー粒子の表層の平均厚みD<sub>av</sub>を求める。平均化するため、トナー粒子10個の測定を行い、トナ

50

一粒子 1 個あたりの平均値を計算する。

【 0 0 5 9 】

[ 透過型電子顕微鏡 ( T E M ) 写真より得られたトナー粒子の断面から求めた円相当径 ( D t e m ) ]

T E M 写真より得られたトナー粒子の断面から求めた円相当径 ( D t e m ) は以下の方法で求める。まず、1つのトナー粒子に対して、T E M 写真より得られるトナー粒子の断面から求めた円相当径 D t e m を下記式に従って求める。

$$[ T E M \text{ 写真より得られたトナー粒子の断面から求めた円相当径 ( D t e m ) ] = ( R A 1 + R A 2 + R A 3 + R A 4 + R A 5 + R A 6 + R A 7 + R A 8 + R A 9 + R A 1 0 + R A 1 1 + R A 1 2 + R A 1 3 + R A 1 4 + R A 1 5 + R A 1 6 + R A 1 7 + R A 1 8 + R A 1 9 + R A 2 0 + R A 2 1 + R A 2 2 + R A 2 3 + R A 2 4 + R A 2 5 + R A 2 6 + R A 2 7 + R A 2 8 + R A 2 9 + R A 3 0 + R A 3 1 + R A 3 2 ) / 1 6$$

トナー粒子 1 0 個の円相当径を求め、粒子 1 個あたりの平均値を計算してトナー粒子の断面から求めた円相当径 ( D t e m ) とする。

【 0 0 6 0 】

[ トナー粒子の表層の平均厚み ( D a v . ) の測定 ]

トナー粒子の表層の平均厚み ( D a v . ) は以下方法で求める。

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

$$D ( n ) = ( \text{分割軸上における表層の厚みの 3 2 箇所合計} ) / 3 2$$

平均化するためトナー粒子 1 0 個のトナー粒子の表層の平均厚み D ( n ) ( n = 1 ~ 1 0 ) を求め、トナー粒子 1 個あたりの平均値を計算してトナー粒子の表層の平均厚み ( D a v . ) とする。

$$D a v . = \{ D ( 1 ) + D ( 2 ) + D ( 3 ) + D ( 4 ) + D ( 5 ) + D ( 6 ) + D ( 7 ) + D ( 8 ) + D ( 9 ) + D ( 1 0 ) \} / 1 0$$

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

以下、具体的な製造方法、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。なお、特に断りがない限り、以下の配合における部数は全て質量基準である。

【 0 0 6 2 】

[ 実施例 1 ]

( 水系媒体 1 の調製工程 )

反応容器中のイオン交換水 5 0 0 . 0 部に、リン酸ナトリウム ( ラサ工業社製 ・ 1 2 水和物 ) 7 . 0 部を投入し、窒素パージしながら 6 5 ° C で 1 . 0 時間保温した。

T . K . ホモミクサー ( 特殊機化工業株式会社製 ) を用いて、1 2 0 0 0 r p m にて攪拌しながら、イオン交換水 5 . 0 部に 4 . 6 部の塩化カルシウム ( 2 水和物 ) を溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。さらに、水系媒体に 1 0 質量 % 塩酸を投入し、p H を 5 . 0 に調整し、水系媒体 1 を得た。

【 0 0 6 3 】

( 表層用有機ケイ素化合物の加水分解工程 )

攪拌機、温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 6 0 . 0 部を秤量し、1 0 質量 % の塩酸を用いて p H を 3 . 0 に調整した。これを攪拌しながら加熱し、温度を 7 0 ° C にした。その後、表層用有機ケイ素化合物であるメチルトリエトキシシラン 4 0 . 0 部を添加して 2 時間以上攪拌して加水分解を行った。目視にて油水分離せず 1 層になったことで加水分解の終点を確認し、加水分解物を冷却して表層用有機ケイ素化合物の加水分解液を得た。

【 0 0 6 4 】

( 重合性単量体組成物の調製工程 )

- ・ スチレン 6 0 . 0 部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 6 . 5 部

前記材料をアトライタ（三井三池化工機株式会社製）に投入し、さらに直径 1.7 mm のジルコニア粒子を用いて、220 rpm で 5.0 時間分散させて、顔料分散液を調製した。前記顔料分散液に下記材料を加えた。

- ・スチレン 20.0 部
- ・n-ブチルアクリレート 20.0 部
- ・架橋剤（ジビニルベンゼン） 0.3 部
- ・ワックス（エチレングリコールジステアレート） 15.0 部
- ・極性樹脂 5.0 部

（スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、酸価 10 mg KOH/g、Tg = 80、Mw = 15,000）

これを 65 に保温し、T.K.ホモミクサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて、500 rpm にて均一に溶解、分散し、重合性単量体組成物を調製した。

【0065】

（造粒工程）

水系媒体 1 の温度を 70、T.K.ホモミクサーの回転数を 12000 rpm に保ちながら、水系媒体 1 中に重合性単量体組成物を投入し、重合開始剤であるパーブチルPV（10 時間半減期温度 54.6（日本油脂製））9.0 部を添加した。そのまま該攪拌装置にて 12000 rpm を維持しつつ 10 分間造粒した。

【0066】

（重合工程）

造粒工程の後、攪拌機をプロペラ攪拌羽根に換え 150 rpm で攪拌しながら 70 を保持して 5.0 時間重合を行い、85 に昇温して 2.0 時間加熱することで重合反応を行ってコア粒子を得た。スラリーの温度を 55 に冷却して pH を測定したところ、pH = 5.0 だった。55 で攪拌を継続したまま、表層用有機ケイ素化合物の加水分解液を 20.0 部添加してトナー粒子の表層形成を開始した。そのまま 30 分保持した後に、水酸化ナトリウム水溶液を用いてスラリーを縮合完結用に pH = 9.0 に調整して更に 30 分保持し、表層を形成させた。

【0067】

（洗浄、乾燥工程）

重合工程終了後、トナー粒子のスラリーを冷却し、トナー粒子のスラリーに塩酸を加え pH = 1.5 以下に調整して 1 時間攪拌放置してから加圧ろ過器で固液分離し、トナーケーキを得た。これをイオン交換水でリスラリーして再び分散液とした後に、前述のろ過器で固液分離した。リスラリーと固液分離とを、ろ液の電気伝導度が 5.0 μS/cm 以下となるまで繰り返した後に、最終的に固液分離してトナーケーキを得た。

得られたトナーケーキは気流乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業製）にて乾燥を行い、更にコアング効果を利用した多分割分級機を用いて微粗粉をカットしてトナー粒子 1 を得た。乾燥の条件は吹き込み温度 90、乾燥機出口温度 40、トナーケーキの供給速度はトナーケーキの含水率に応じて出口温度が 40 から外れない速度に調整した。

【0068】

トナー粒子 1 の TEM 観察においてケイ素マッピングを行い、表層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。また、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層ではないことを確認した。本実施例においては、得られたトナー粒子 1 に外添剤を外添せず、トナー粒子 1 をそのままトナー 1 として用いた。

トナー 1 について行った評価について、その方法を以下に述べる。また、得られたトナー 1 の評価結果を表 2 及び 3 に示す。

【0069】

< LBP でのトナー評価 >

市販のキヤノン製レーザービームプリンタ LBP 7600C の改造機を用いた。改造点は、評価機本体及びソフトウェアを変更することにより、現像ローラーの回転速度を可変

10

20

30

40

50

にできるように設定した点である。

L B P 7 6 0 0 C のトナーカートリッジに、トナー 1 を装填した。そして、そのトナーカートリッジを以下の各評価における環境下で 2 4 時間放置した。当該環境下で 2 4 時間放置後のトナーカートリッジを上記 L B P 7 6 0 0 C に取り付けた。

【 0 0 7 0 】

< 現像スジによる現像耐久性の評価 >

常温常湿環境下 ( 2 5 、 5 0 % R H ) において、3 5 . 0 % の印字率画像を A 4 用紙横方向で 4 , 0 0 0 枚までプリントアウトした。その後、L E T T E R サイズの X E R O X 4 2 0 0 用紙 ( X E R O X 社製、7 5 g / m <sup>2</sup> ) にハーフトーン ( トナーの載り量 : 0 . 2 m g / c m <sup>2</sup> ) の画像をプリントアウトし、下記基準で現像スジの評価をした。

上記の評価を、現像ローラーの周速が通常周速である 2 0 0 m m / s e c である場合と、高速である 3 0 0 m m / s e c の場合とで同様に行なった。評価が A ~ B の場合、本発明の効果が得られているものと判断した。

( 評価基準 )

A : 現像ローラー上にも、画像上にも排紙方向の縦スジは見られない。

B : 現像ローラー上に周方向の細かいスジが 1 ~ 5 本見られる。または画像上に排紙方向の縦スジがほんの少し見られる。しかし、画像処理で消せるレベル。

C : 現像ローラー上に周方向の細かいスジが 6 ~ 2 0 本見られる。または画像上にも細かいスジが数本見られる。画像処理でも消せない。

D : 現像ローラー上に 2 1 本以上のスジが見られる。または、画像上に 1 本以上の顕著なスジ、あるいは多数の細かいスジが見られる。画像処理でも消せない。

【 0 0 7 1 】

< 現像ゴースト ( 前画像の履歴 ) による現像耐久性の評価 >

3 c m 幅のベタ黒縦ラインと 3 c m 幅のベタ白縦ラインの繰り返しで構成される画像を連続 1 0 枚印字してから、ハーフトーン画像を一枚印字し、該ハーフトーン画像上に残る前画像の履歴を目視で判断した。なお、ハーフトーン画像の画像濃度はマクベス濃度計 ( マクベス社製 ) で S P I フィルターを使用して、反射濃度測定を行い反射濃度 0 . 4 になるように調整した。

上記の評価を、現像ローラーの周速が通常周速である 2 0 0 m m / s e c である場合と、高速である 3 0 0 m m / s e c の場合とで同様に行なった。評価が A ~ C の場合、本発明の効果が得られているものと判断した。

( 評価基準 )

A : ゴースト発生なし。

B : 目視で一部に軽微なゴーストが見られる。

C : 目視で一部にゴーストが見られる。

D : 目視で画像全面にゴーストが見られる。

【 0 0 7 2 】

< 低温定着性 >

プリンターから定着ユニットを取り外し、L E T T E R サイズの X E R O X 4 2 0 0 用紙 ( X E R O X 社製、7 5 g / m <sup>2</sup> ) に、縦 2 . 0 c m × 横 1 5 . 0 c m の未定着のトナー画像 ( トナー載り量 : 0 . 9 m g / c m <sup>2</sup> ) を、通紙方向に対し上端部から 1 . 0 c m の部分に形成した。

次いで、取り外した定着ユニットを、定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

常温常湿環境下 ( 2 3 、 6 0 % R H ) 、プロセススピードを 3 0 0 m m / s に設定し、初期の定着温度を 1 5 0 として設定温度を 5 ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。得られた定着画像について、コールドオフセットが発生しない定着温度を最低定着温度として、以下の基準に従って低温定着性の評価を行った。評価が A ~ B の場合、本発明の効果が得られているものと判断した。

( 評価基準 )

10

20

30

40

50

A：最低定着温度が165 以下

B：最低定着温度が170

C：最低定着温度が175 以上

【0073】

[実施例2～実施例19及び比較例1～比較例4]

使用するワックスの種類と添加量、重合開始剤の添加部数、架橋剤の添加部数、（表層用有機ケイ素化合物の加水分解工程）において用いる表層用有機ケイ素化合物の種類、（重合工程）における加水分解液を添加する時の条件、及び添加後の保持時間を表1のように変えた以外は実施例1と同様の方法で、トナー2～23を作製した。スラリーのpH調整は塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液で行った。なお、トナー20については、有機ケイ素化合物を添加しなかった。トナー2～23においても、トナー1と同様にケイ素マッピングを行い、表層に均一なケイ素原子が存在すること、及び、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層ではないことを確認した。得られたトナー2～23の評価結果を表2及び3に示す。

【0074】

【表1】

表1

	ワックス		有機ケイ素化合物の種類	重合開始剤の添加部数	架橋剤の添加部数	加水分解液を添加する時の条件			加水分解液添加後の条件
	部数	種類				スラリーpH	スラリー温度(°C)	加水分解液の添加部数	縮合完結用pH調整までの保持時間(分)
トナー1	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー2	7.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー3	19.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー4	5.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	12.5	30
トナー5	18.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー6	20.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー7	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	9.5	75	20.0	0
トナー8	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	9.0	70	20.0	0
トナー9	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	40	20.0	90
トナー10	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	9.0	70	20.0	0
トナー11	15.0	エチレングリコールジステアレート	プロピルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー12	15.0	エチレングリコールジステアレート	ヘキシルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー13	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー14	15.0	セバシン酸ジステアリアル	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー15	15.0	アジピン酸ジヘニル	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー16	7.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	37.5	30
トナー17	10.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	37.5	30
トナー18	20.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	12.5	30
トナー19	25.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	12.5	30
トナー20	15.0	エチレングリコールジステアレート	-	9.0	0.3	-	-	-	-
トナー21	-	-	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30
トナー22	15.0	エチレングリコールジステアレート	メチルトリエトキシシラン	7.0	0.7	5.0	55	20.0	30
トナー23	15.0	グリセリントリヘニル	メチルトリエトキシシラン	9.0	0.3	5.0	55	20.0	30

【0075】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

表 2

	有機ケイ素重合体		※1	※2	増加 比率 A	増加 比率 B	B-A	X (質量%)	X/Y	マルテンズ 硬度 (MPa)	個数平均 粒径D1 ( $\mu\text{m}$ )	重量平均 粒径D4 ( $\mu\text{m}$ )
	含有量 (質量%)	平均厚み Dav. (nm)										
トナー1	2.6	39.3	0.40	0.19	64	214	150	15.0	5.7	610	6.12	6.91
トナー2	2.3	39.4	0.34	0.34	105	156	51	7.0	3.0	700	6.12	6.91
トナー3	2.3	39.3	0.42	0.12	49	244	196	19.0	8.3	623	6.16	6.96
トナー4	1.0	11.2	0.39	0.38	69	142	72	5.0	5.0	430	6.12	6.92
トナー5	2.3	39.3	0.42	0.14	49	237	189	18.0	7.8	618	6.12	6.92
トナー6	2.3	39.5	0.39	0.10	69	252	183	20.0	8.7	623	6.13	6.93
トナー7	2.3	43.1	0.31	0.19	125	215	90	15.0	6.5	185	6.19	6.99
トナー8	2.3	42.1	0.31	0.19	128	215	87	15.0	6.5	203	6.17	6.97
トナー9	2.3	21.5	0.36	0.19	92	215	123	15.0	6.5	1092	6.15	6.95
トナー10	2.3	42.1	0.32	0.19	123	215	92	15.0	6.5	1200	6.11	6.90
トナー11	2.3	39.3	0.33	0.19	116	215	99	15.0	6.5	423	6.12	6.91
トナー12	2.3	39.5	0.32	0.19	117	215	98	15.0	6.5	328	6.12	6.92
トナー13	2.3	39.2	0.38	0.29	76	178	102	15.0	6.5	585	6.17	6.97
トナー14	2.3	39.3	0.37	0.21	82	208	125	15.0	6.5	597	6.10	6.89
トナー15	2.3	39.3	0.37	0.30	85	171	86	15.0	6.5	599	6.14	6.94
トナー16	3.2	62.8	0.34	0.34	105	156	51	7.0	2.2	702	6.13	6.93
トナー17	3.2	62.4	0.34	0.29	109	178	69	10.0	3.1	695	6.16	6.96
トナー18	1.0	11.6	0.32	0.11	117	248	130	20.0	20.0	410	6.10	6.89
トナー19	1.0	11.2	0.29	0.10	139	289	149	25.0	25.0	401	6.12	6.91
トナー20	-	-	0.31	0.36	131	146	15	15.0	-	69	6.13	6.93
トナー21	3.0	39.3	0.49	0.24	115	116	1	-	-	310	6.17	6.97
トナー22	2.3	39.5	0.48	0.19	9	215	206	15.0	6.5	633	6.14	6.94
トナー23	2.3	39.3	0.33	0.41	112	127	15	15.0	6.5	600	6.10	6.89

1：微小圧縮試験において、最大荷重  $1.1 \times 10^{-3} \text{ N}$  の条件で測定した時の、25  
でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときの  
トナー粒子にかかる力 (mN)

2：微小圧縮試験において、最大荷重  $1.1 \times 10^{-3} \text{ N}$  の条件で測定した時の、45  
でのトナー粒子の個数平均粒径に対するトナー粒子の変形割合が15%に達するときの  
トナー粒子にかかる力 (mN)

【0076】

10

20

30

40

50



## 【表 3】

表 3

		現像スジ		現像ゴースト		低温定着性	
		現像ローラ周速 200mm/sec	現像ローラ周速 300mm/sec	現像ローラ周速 200mm/sec	現像ローラ周速 300mm/sec	最低定着温度 (°C)	ランク
実施例1	トナー1	A	A	A	A	160	A
実施例2	トナー2	A	A	A	A	165	A
実施例3	トナー3	A	B	A	B	160	A
実施例4	トナー4	A	A	A	A	170	B
実施例5	トナー5	A	A	A	A	160	A
実施例6	トナー6	A	B	A	B	160	A
実施例7	トナー7	A	B	A	B	160	A
実施例8	トナー8	A	A	A	A	160	A
実施例9	トナー9	A	A	A	A	160	A
実施例10	トナー10	A	B	A	A	165	A
実施例11	トナー11	A	A	A	A	160	A
実施例12	トナー12	A	A	A	A	160	A
実施例13	トナー13	A	A	A	A	160	A
実施例14	トナー14	A	A	A	A	160	A
実施例15	トナー15	A	A	A	A	165	A
実施例16	トナー16	A	A	A	A	165	A
実施例17	トナー17	A	A	A	A	160	A
実施例18	トナー18	A	A	A	A	160	A
実施例19	トナー19	A	B	A	A	160	A
比較例1	トナー20	C	D	C	D	155	A
比較例2	トナー21	A	A	A	A	175	C
比較例3	トナー22	A	C	A	A	160	A
比較例4	トナー23	A	A	A	A	175	C

10

20

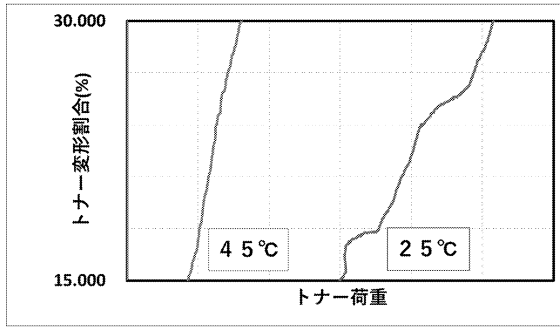
30

40

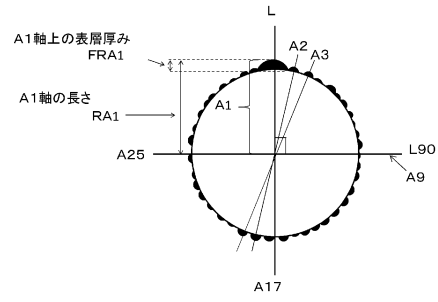
50

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 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 佐藤 正道  
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 中山 千尋  
(56)参考文献 特開2016-011971(JP,A)  
特開2016-027399(JP,A)  
国際公開第2013/047296(WO,A1)  
特開2014-035506(JP,A)  
国際公開第2005/093522(WO,A1)  
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00-9/18