

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5668465号
(P5668465)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	375
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	371
			G03G	9/08	351

請求項の数 5 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2010-288387 (P2010-288387)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成22年12月24日(2010.12.24)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-137540 (P2012-137540A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成24年7月19日(2012.7.19)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成25年9月13日(2013.9.13)		弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	千葉 尊
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
		審査官	石附 直弥

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【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着色樹脂粒子並びに外添剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

該外添剤は、シリカ微粒子(A)を含有し、

該シリカ微粒子(A)は、BET比表面積が70~200(m²/g)であるシリカ微粒子(S)をケイ素化合物により疎水化処理したものであり、且つ下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ該着色樹脂粒子100質量部に対し、0.4~2.0質量部添加されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【数1】

$$3.5 \times 10^{-2} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の炭素含有量}(\%) }{\text{疎水化処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積}(m^2/g)} \leq 4.8 \times 10^{-2} \quad \text{式(1)}$$

【数2】

$$2.5 \times 10^{-3} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の窒素含有量}(\%) }{\text{疎水化処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積}(m^2/g)} \leq 3.3 \times 10^{-3} \quad \text{式(2)}$$

【請求項2】

前記シリカ微粒子(A)の吸着水分量が、0.1~0.7質量%であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記外添剤は、個数平均一次粒径が5~14nmのシリカ微粒子(B)を更に含有し、該シリカ微粒子(B)は、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、0.05~3質量部添加されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

前記外添剤は、個数平均一次粒径が35~200nmのシリカ微粒子(C)を更に含有し、

該シリカ微粒子(C)は、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、0.05~3質量部添加されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項5】

前記着色樹脂粒子は、正帯電性帯電制御剤を含有し、且つ体積平均粒径が4~12μmであり、且つ平均円形度が0.96以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温、高湿環境下においても、かぶりが発生しない、環境安定性に優れた静電荷像現像用トナー(以下、単に「トナー」と称することがある。)に関する。

20

【背景技術】

【0002】

トナー製造においてトナー表面にシリカ微粒子(以下、単に「シリカ」と称することがある)を付着させる工程は、通常、外添と呼ばれ、流動性の確保、高温下での保存安定性を付加する等の目的で一般的に行われている。近年はトナーの低温定着化が進み、トナーが融けやすい設計となってきたため、ますます高温下での保存安定性は課題となってきた。

【0003】

一般に、外添に用いられるシリカ微粒子は粒径により発現する効果が異なる。

30

一次粒径の小さいシリカ微粒子は表面積が大きく、トナーを大きく被覆するため、流動性向上への寄与が大きく、一次粒径の大きいシリカ微粒子はトナー間のスペーサーとして働くため、保存安定性とシリカ埋没抑制への寄与が大きい。そのため、これらを併用するのが一般的である。

【0004】

このように、シリカ微粒子のトナーへの外添は大きな効果をもたらすが、いくつかの弊害もある。まず、トナー表面が覆われるため、トナーを実際にプリンターで印字した際の定着性に悪影響を与える。外添後のトナーは、外添前のトナーより高温でないと定着しない。また、特に正帯電性トナーにおいてはシリカ微粒子自体がもともと負帯電性を示すため、表面処理等で緩和はできるものの、トナーへのシリカの被覆が多くなると、トナーの帯電量を低下させるおそれがある。

40

【0005】

さらに、画像形成時において、帯電のためにトナーを攪拌した際に、シリカがトナーに埋没し、トナー帯電量が低下する現象が起こることが知られている。このようなトナー帯電量の低下は、トナーへのシリカの被覆率が大きい程悪化する。そのため、より少ない被覆率でトナーの流動性改善効果、保存性改善効果をもたらすことが望ましい。

【0006】

さらに、シリカの凝集性が高い等の理由から、トナーへのシリカ付着が不均一である場合には、初期のトナー帯電量が不安定になる現象や、経時的にトナー帯電量が低下する現象が見られる。これらの現象も、プリンター内におけるトナーの不具合の原因となるおそ

50

れがあるため、好ましくない。

【0007】

特許文献1では、特定の構造のジシロキサン化合物を、表面に水酸基を有する無機粉体と80以上の温度で接触させることを特徴とするアミノ基を有する無機粉体の製造方法が開示されている。

【0008】

特許文献2では、種類の異なる2種類以上のシリコンオイルで被覆処理した表面被覆シリカであって、被覆した全シリコンオイルのうちクロロホルムにより抽出されるシリコンオイルの量が5～95質量%であり、かつ、少なくとも1種類のシリコンオイルが、前記抽出されるシリコンオイル中に含まれないことを特徴とする表面被覆シリカが

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-321844号公報

【特許文献2】特開2007-176747号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記特許文献1に開示された製造方法により得られる無機粉体は、トナーの耐久性向上の観点から設計されたものではなく、したがって、上記特許文献1には、静電荷像現像用正帯電性トナーの保存安定性を高めるための外添処方等は開示されていない。

20

また、上記特許文献2に開示された表面被覆シリカは、正帯電性と疎水性のバランスには言及しておらず、高温高湿環境下でトナー安定性をもたらず処方等は開示されていない。

【0011】

本発明の目的は、高温下でのトナーの保存安定性の改善である。印字特性に優れ、外添剤による帯電量低下のおそれが無く、プリンター内において保存安定性の高い静電荷像現像用トナーを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のBET比表面積を有する親水性のシリカ微粒子を疎水化処理する際に、特定の処理剤を特定量使用し、表面処理剤由来の炭素含有量と窒素含有量を制御することにより、上記課題が解決できることを見出した。

30

【0013】

即ち、本発明によれば、結着樹脂及び着色剤を含有す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トナーにおいて、該外添剤は、シリカ微粒子(A)を含有し、該シリカ微粒子(A)は、BET比表面積が70～200(m²/g)であるシリカ微粒子(S)をケイ素化合物により疎水化処理したものであり、且つ下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ該着色樹脂粒子100質量部に対し、0.4～2.0質量部添加されている

40

【0014】

【数1】

$$3.5 \times 10^{-2} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の炭素含有量(\%)}}{\text{疎水化処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m}^2\text{/g)}} \leq 4.8 \times 10^{-2} \quad \text{式(1)}$$

【0015】

【数2】

$$2.5 \times 10^{-3} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の窒素含有量(\%)}}{\text{疎水化処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m}^2\text{/g)}} \leq 3.3 \times 10^{-3} \quad \text{式(2)}$$

【0016】

本発明においては、前記シリカ微粒子(A)の吸着水分量が、0.1～0.7質量%であることが好ましい。

【0017】

本発明においては、前記外添剤は、個数平均一次粒径が5～14nmのシリカ微粒子(B)を更に含有し、該シリカ微粒子(B)は、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、0.05～3質量部添加されていることが好ましい。 10

【0018】

本発明においては、前記外添剤は、個数平均一次粒径が35～200nmのシリカ微粒子(C)を更に含有し、該シリカ微粒子(C)は、前記着色樹脂粒子100質量部に対し、0.05～3質量部添加されていることが好ましい。

【0019】

本発明においては、前記着色樹脂粒子は、正帯電性帯電制御剤を含有し、且つ体積平均粒径が4～12μmであり、且つ平均円形度が0.96以上であることが好ましい。

【発明の効果】

20

【0020】

上記の如き本発明の静電荷像現像用トナーによれば、温度条件及び湿度条件にかかわらず経時的に安定した帯電性を発揮し、多枚数の連続印刷を行ってもカブリ等による画質の劣化が起こり難く、且つ保存性に優れたトナーが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂及び着色剤を含有す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トナーにおいて、該外添剤は、シリカ微粒子(A)を含有し、該シリカ微粒子(A)は、BET比表面積が70～200(m²/g)であるシリカ微粒子(S)を表面処理剤により表面処理したものであり、且つ下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ該着色樹脂粒子100質量部に対し、0.4～2.0質量部添加されていることを特徴とする。 30

【0022】

【数3】

$$3.5 \times 10^{-2} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の炭素含有量(\%)}}{\text{表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m}^2\text{/g)}} \leq 5.5 \times 10^{-2} \quad \text{式(1)}$$

【0023】

【数4】

$$2.0 \times 10^{-3} \leq \frac{\text{シリカ微粒子(A)の窒素含有量(\%)}}{\text{表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m}^2\text{/g)}} \leq 4.0 \times 10^{-3} \quad \text{式(2)} \quad 40$$

【0024】

以下、本発明の静電荷像現像用トナー(以下、単に「トナー」と称することがある。)について説明する。

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有する着色樹脂粒子と、外添剤として特定の条件を満たすシリカ微粒子(A)を含有する。

本発明のトナーは、前記着色樹脂粒子の表面に、外添剤として前記シリカ微粒子(A)を付着添加することにより得られるものであることが好ましい。

以下、本発明に使用される着色樹脂粒子の製造方法、当該製造方法により得られる着色 50

樹脂粒子、当該着色樹脂粒子及びシリカ微粒子(A)を用いた本発明のトナーの製造方法並びに本発明のトナーについて、順に説明する。

【0025】

1. 着色樹脂粒子の製造方法

一般に、着色樹脂粒子の製造方法は、粉碎法等の乾式法、並びに乳化重合凝集法、懸濁重合法、及び溶解懸濁法等の湿式法に大別され、画像再現性等の印字特性に優れたトナーが得られ易いことから湿式法が好ましい。湿式法の中でも、ミクロンオーダーで比較的小さい粒径分布を持つトナーを得やすいことから、乳化重合凝集法、及び懸濁重合法等の重合法が好ましく、重合法の中でも懸濁重合法がより好ましい。

【0026】

上記乳化重合凝集法は、乳化させた重合性単量体を重合し、樹脂微粒子エマルションを得て、着色剤分散液等と凝集させ、着色樹脂粒子を製造する。また、上記溶解懸濁法は、結着樹脂や着色剤等のトナー成分を有機溶媒に溶解又は分散した溶液を水系媒体中で液滴形成し、当該有機溶媒を除去して着色樹脂粒子を製造する方法であり、それぞれ公知の方法を用いることができる。

【0027】

本発明の着色樹脂粒子は、湿式法、または乾式法を採用して製造することが出来る。湿式法の中でも好ましい懸濁重合法を採用し、以下のようなプロセスにより行われる。

【0028】

(A) 懸濁重合法

(A-1) 重合性単量体組成物の調製工程

まず、重合性単量体及び着色剤、さらに必要に応じて添加される離型剤及び帯電制御剤等のその他の添加物を混合し、重合性単量体組成物の調製を行う。重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えば、メディア式分散機を用いて行う。

【0029】

本発明で重合性単量体は、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、モノビニル単量体を使用することが好ましい。モノビニル単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、及び -メチルスチレン等のスチレン誘導體；アクリル酸、及びメタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等のニトリル化合物；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。これらのうち、モノビニル単量体として、スチレン、スチレン誘導體、及びアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルが、好適に用いられる。

【0030】

ホットオフセット改善及び保存性改善のために、モノビニル単量体とともに、任意の架橋性の重合性単量体を用いることが好ましい。架橋性の重合性単量体とは、2つ以上の重合可能な官能基を持つモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導體等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート等の2個以上の水酸基を持つアルコールにカルボン酸が2つ以上エステル結合したエステル化合物；N,N-ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等の、その他のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

本発明では、架橋性の重合性単量体を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常

10

20

30

40

50

、 0.1 ~ 5 質量部、好ましくは 0.3 ~ 2 質量部の割合で用いることが望ましい。

【0031】

また、さらに、重合性単量体の一部として、マクロモノマーを用いると、得られるトナーの保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素 - 炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000 ~ 30,000 の反応性の、オリゴマー又はポリマーである。マクロモノマーは、モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度（以下、「T_g」と称することがある。）よりも、高いT_gを有する重合体を与えるものが好ましい。マクロモノマーは、モノビニル単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.03 ~ 5 質量部、さらに好ましくは 0.05 ~ 1 質量部用いることが望ましい。

10

【0032】

本発明では、着色剤を用いるが、カラートナーを作製する場合、ブラック、シアン、イエロー、マゼンタの着色剤を用いることができる。

ブラック着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、並びに酸化鉄亜鉛、及び酸化鉄ニッケル等の磁性粉等を用いることができる。

【0033】

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、その誘導体、及びアントラキノン化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17:1、及び60等が挙げられる。

20

【0034】

イエロー着色剤としては、例えば、モノアゾ顔料、及びジスアゾ顔料等のアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられ、C.I.ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、93、97、120、138、155、180、181、185、及び186等が挙げられる。

【0035】

マゼンタ着色剤としては、モノアゾ顔料、及びジスアゾ顔料等のアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられ、C.I.ピグメントレッド31、48、57:1、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、213、237、251、269及びC.I.ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

30

【0036】

本発明では、各着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。着色剤の量は、モノビニル単量体 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

【0037】

定着時におけるトナーの定着ロールからの離型性を改善する観点から、重合性単量体組成物には、離型剤を添加することが好ましい。離型剤としては、一般にトナーの離型剤として用いられるものであれば、特に制限無く用いることができる。

40

【0038】

上記離型剤は、エステルワックス及びノ又は炭化水素系ワックスを含有することが好ましい。これらのワックスを離型剤として使用することにより、低温定着性と保存性とのバランスを好適にすることができる。

本発明において離型剤として好適に用いられるエステルワックスは、多官能エステルワックスがより好適であり、例えば、ペンタエリストールテトラパルミネート、ペンタエリストールテトラベヘネート、ペンタエリストールテトラステアレート等のペンタエリストールエステル化合物；ヘキサグリセリンテトラベヘネートテトラパルミネート、ヘキサグリセリンオクタベヘネート、ペンタグリセリンヘプタベヘネート、テトラグリセリンヘキサベヘネート、トリグリセリンペンタベヘネート、ジグリセリンテトラベヘネート、グ

50

リセリントリベヘネート等のグリセリンエステル化合物；ジペンタエリストールヘキサミリテート、ジペンタエリストールヘキサパルミネート等のジペンタエリスリトールエステル化合物；等が挙げられ、中でもグリセリンエステル化合物が好ましく、また、ヘキサグリセリントラベヘネートテトラパルミネート、ヘキサグリセリンオクタベヘネート、テトラグリセリンヘキサベヘネート、トリグリセリンペンタベヘネートがより好ましく、ヘキサグリセリンオクタベヘネートが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

上記エステルワックスの酸価は、 2 mg KOH / g 以下であることが好ましく、 1 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、 0.5 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。なお、エステルワックスの酸価は、日本油化学協会（J O C S）制定の規準油脂分析法を用いて、J O C S 2.3.1-96に準拠して測定される値である。

10

【 0 0 4 0 】

上記エステルワックスの酸価が、上記上限を超える場合には、当該エステルワックス中に未反応の1価の脂肪酸由来のカルボン酸基が残存することから、液滴形成工程において、重合性単量体組成物の液滴を安定して形成することが難しくなり、着色樹脂粒子の粒径特性に悪影響を及ぼし、カブリ等による画質の劣化が起り易くなる他、定着時に揮発性物質の発生を促して臭気の原因になる場合もある。

【 0 0 4 1 】

本発明において、エステルワックスの水酸基価は、 15 mg KOH / g 以下であることが好ましく、 10 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、 5 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。なお、エステルワックスの水酸基価は、日本油化学協会（J O C S）制定の基準油脂分析試験法を用いて、J O C S 2.3.6.2-96に準拠して測定される値である。

20

【 0 0 4 2 】

上記エステルワックスの水酸基価が、上記上限を超える場合には、当該エステルワックス中に未反応の原料由来の水酸基が残存することから、液滴形成工程において、重合性単量体組成物の液滴を安定して形成することが難しくなり、着色樹脂粒子の粒径特性に悪影響を及ぼし、カブリ等による画質の劣化が起り易くなる場合がある。

【 0 0 4 3 】

本発明において離型剤として好適に用いられる炭化水素系ワックスは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、石油系ワックス等が挙げられ、中でも、フィッシュアトロブシュワックス、石油系ワックスが好ましく、石油系ワックスがより好ましい。

30

炭化水素系ワックスの数平均分子量は、 $300 \sim 800$ であることが好ましく、 $400 \sim 600$ であることがより好ましい。また、J I S K 2235 5.4で測定される炭化水素系ワックスの針入度は、 $1 \sim 10$ であることが好ましく、 $2 \sim 7$ であることがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記「石油系ワックス」とは、石油の精製工程から製造され、側鎖を有する飽和炭化水素を主成分とする常温で固体のものをいい、J I S K 2235では、パラフィンワックス、マイクロスタリンワックス、及びペトラタムの3種に大別している。本発明では、これらの3種の中から少なくとも1種を選択して離型剤の成分として用いることが好ましい。また、石油系ワックスの中でも、トナーの低温定着性、及び保存性のバランスを好適にする観点から、パラフィンワックス、及びマイクロスタリンワックスがより好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

上記離型剤の他にも、例えば、ホホバ等の天然ワックス；オゾケライト等の鉱物系ワックス；等を用いることができる。

離型剤は、上述した1種又は2種以上のワックスを組み合わせ用いてもよい。

上記離型剤は、モノビニル単量体100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 30$ 質量部用いられ、更に好ましくは $1 \sim 20$ 質量部用いられる。

50

【0046】

その他の添加物として、トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。

帯電制御剤としては、一般にトナー用の帯電制御剤として用いられているものであれば、特に限定されないが、帯電制御剤の中でも、重合性単量体との相溶性が高く、安定した帯電性（帯電安定性）をトナー粒子に付与させることができることから、正帯電性又は負帯電性の帯電制御樹脂が好ましく、さらに、正帯電性トナーを得る観点からは、正帯電性の帯電制御樹脂がより好ましく用いられる。

正帯電性の帯電制御剤としては、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩、トリアミノトリフェニルメタン化合物及びイミダゾール化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのポリアミン樹脂、並びに4級アンモニウム基含有共重合体、及び4級アンモニウム塩基含有共重合体等が挙げられる。

10

負帯電性の帯電制御剤としては、Cr、Co、Al、及びFe等の金属を含有するアゾ染料、サリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのスルホン酸基含有共重合体、スルホン酸塩基含有共重合体、カルボン酸基含有共重合体及びカルボン酸塩基含有共重合体等が挙げられる。

本発明では、帯電制御剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.03～8質量部の割合で用いることが望ましい。帯電制御剤の添加量が、0.01質量部未満の場合にはカブリが発生することがある。一方、帯電制御剤の添加量が10質量部を超える場合には印字汚れが発生することがある。

20

【0047】

また、その他の添加物として、重合して結着樹脂となる重合性単量体を重合する際に、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、及び2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルチウラムジスルフィド、N,N'-ジオクタデシル-N,N'-ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

本発明では、分子量調整剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いることが望ましい。

【0048】

(A-2) 懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

本発明では、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含む重合性単量体組成物を、分散安定剤を含む水系媒体中に分散させ、重合開始剤を添加した後、重合性単量体組成物の液滴形成を行う。液滴形成の方法は特に限定されないが、例えば、（インライン型）乳化分散機（荏原製作所社製、商品名「マイルダー」）、高速乳化分散機（特殊機化工業製、商品名「T.K.ホモミクサー MARK II型」）等の強撹拌が可能な装置を用いて行う。

40

【0049】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノバレリク酸）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルブタノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシオキシイソフタレート、及びt-ブチルパーオキシイソブチレ

50

ート等の有機過酸化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。これらの中で、残留重合性単量体を少なくすることができ、印字耐久性も優れることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

【0050】

有機過酸化物の中でも、開始剤効率がよく、残留する重合性単量体も少なくすることができることから、パーオキシエステルが好ましく、非芳香族パーオキシエステルすなわち芳香環を有しないパーオキシエステルがより好ましい。

【0051】

重合開始剤は、前記のように、重合性単量体組成物が水系媒体中へ分散された後、液滴形成前に添加されても良いが、水系媒体中へ分散される前の重合性単量体組成物へ添加されても良い。

10

【0052】

重合性単量体組成物の重合に用いられる、重合開始剤の添加量は、モノビニル単量体100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部であり、さらに好ましくは0.3~15質量部であり、特に好ましくは1~10質量部である。

【0053】

本発明において、水系媒体は、水を主成分とする媒体のことを言う。

【0054】

本発明において、水系媒体には、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の無機化合物や、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤；両性界面活性剤；等の有機化合物が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0055】

上記分散安定化剤の中でも、無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることにより、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、また、洗浄後の分散安定化剤残存量を少なく

30

【0056】

(A-3) 重合工程

上記(A-2)のようにして、液滴形成を行い、得られた水系分散媒体を加熱し、重合を開始し、着色樹脂粒子の水分散液を形成する。

重合性単量体組成物の重合温度は、好ましくは50以上であり、更に好ましくは60~95である。また、重合の反応時間は好ましくは1~20時間であり、更に好ましくは2~15時間である。

【0057】

40

着色樹脂粒子は、そのまま外添剤を添加して重合トナーとして用いてもよいが、この着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型(又は、「カプセル型」ともいう)の着色樹脂粒子とすることが好ましい。コアシェル型の着色樹脂粒子は、低軟化点を有する物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

【0058】

上述した、上記着色樹脂粒子を用いて、コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。in situ 重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

50

【 0 0 5 9 】

*in situ*重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様なものを使用できる。その中でも、スチレン、アクリロニトリル、及びメチルメタクリレート等の、 T_g が80を超える重合体が得られる単量体を、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

10

【 0 0 6 1 】

シェル用重合性単量体の重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の、過硫酸金属塩；2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、及び2, 2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等の、アゾ系開始剤；等の水溶性重合開始剤を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100質量部に対して、好ましくは、0.1~30質量部、より好ましくは1~20質量部である。

【 0 0 6 2 】

シェル層の重合温度は、好ましくは50以上であり、更に好ましくは60~95である。また、重合の反応時間は好ましくは1~20時間であり、更に好ましくは2~15時間である。

20

【 0 0 6 3 】

(A-4) 洗浄、ろ過、脱水、及び乾燥工程

重合により得られた着色樹脂粒子の水分散液は、重合終了後に、常法に従い、ろ過、分散安定化剤の除去を行う洗浄、脱水、及び乾燥の操作が、必要に応じて数回繰り返されることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

上記の洗浄の方法としては、分散安定化剤として無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子の水分散液への酸、又はアルカリの添加により、分散安定化剤を水に溶解し除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを使用した場合、酸を添加して、着色樹脂粒子水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸等の無機酸、並びに蟻酸、及び酢酸等の有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

30

【 0 0 6 5 】

脱水、ろ過の方法は、種々の公知の方法等を用いることができ、特に限定されない。例えば、遠心ろ過法、真空ろ過法、加圧ろ過法等を挙げることができる。また、乾燥の方法も、特に限定されず、種々の方法が使用できる。

40

【 0 0 6 6 】

(B) 粉砕法

粉砕法を採用して着色樹脂粒子を製造する場合、以下のようなプロセスにより行われる。

まず、結着樹脂及び着色剤、さらに必要に応じて添加される離型剤及び帯電制御剤等のその他の添加物を混合機、例えば、ボールミル、V型混合機、ヘンシェルミキサー（：商品名）、高速ディゾルバ、インターナルミキサー、フォールバーグ等を用いて混合する。次に、上記により得られた混合物を、加圧ニーダー、二軸押出混練機、ローラ等を用いて加熱しながら混練する。得られた混練物を、ハンマーミル、カッターミル、ローラミル等の粉砕機を用いて、粗粉砕する。更に、ジェットミル、高速回転式粉砕機等の粉砕機を用

50

いて微粉碎した後、風力分級機、気流式分級機等の分級機により、所望の粒径に分級して粉碎法による着色樹脂粒子を得る。

【0067】

なお、粉碎法で用いる結着樹脂及び着色剤、さらに必要に応じて添加される離型剤及び帯電制御剤等のその他の添加物は、前述の(A)懸濁重合法で挙げたものを用いることができる。また、粉碎法により得られる着色樹脂粒子は、前述の(A)懸濁重合法により得られる着色樹脂粒子と同じく、*in situ*重合法等の方法によりコアシェル型の着色樹脂粒子とすることもできる。

【0068】

結着樹脂としては、他にも、従来からトナーに広く用いられている樹脂を使用することができる。粉碎法で用いられる結着樹脂としては、具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂等を例示することができる。

10

【0069】

2. 着色樹脂粒子

上述の(A)懸濁重合法、又は(B)粉碎法等の製造方法により、着色樹脂粒子が得られる。

以下、トナーを構成する着色樹脂粒子について述べる。なお、以下で述べる着色樹脂粒子は、コアシェル型のものとそうでないもの両方を含む。

【0070】

20

着色樹脂粒子の体積平均粒径(D_v)は、好ましくは $4 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 D_v が $4 \mu\text{m}$ 未満である場合には、重合トナーの流動性が低下し、転写性が悪化したり、画像濃度が低下したりする場合がある。 D_v が $12 \mu\text{m}$ を超える場合には、画像の解像度が低下する場合がある。

【0071】

また、着色樹脂粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が、好ましくは $1.0 \sim 1.3$ であり、更に好ましくは $1.0 \sim 1.2$ である。 D_v/D_n が 1.3 を超える場合には、転写性、画像濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。着色樹脂粒子の体積平均粒径、及び個数平均粒径は、例えば、粒度分析計(ベックマン・コールター製、商品名「マルチサイザー」)等を用いて測定することができる。

30

【0072】

本発明の着色樹脂粒子の平均円形度は、画像再現性の観点から、 $0.96 \sim 1.00$ であることが好ましく、 $0.97 \sim 1.00$ であることがより好ましく、 $0.98 \sim 1.00$ であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の平均円形度が 0.96 未満の場合、印字の細線再現性が悪くなるおそれがある。

【0073】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

40

【0074】

着色樹脂粒子は正帯電性を示すことが好ましい。負帯電性の着色樹脂粒子を使用すると、トナーの帯電量が低下し、かつカブリが発生しやすくなるおそれがある。

【0075】

3. 本発明のトナーの製造方法

上述した(A)重合法又は(B)粉碎法により得られる着色樹脂粒子を、後述するシリカ微粒子(A)等の外添剤と共に混合攪拌することにより、着色樹脂粒子の表面に、均一

50

かつ好適に付着添加（外添）させることができる。

【0076】

後述するシリカ微粒子（A）等の外添剤を、着色樹脂粒子の表面に付着添加（外添）する方法は、特に限定されず、混合攪拌が可能な装置を用いて行うことができる。

混合攪拌が可能な装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー（：商品名、三井鉱山社製）、スーパーミキサー（：商品名、川田製作所社製）、Qミキサー（：商品名、三井鉱山社製）、メカノフュージョンシステム（：商品名、ホソカワミクロン社製）、メカノミル（：商品名、岡田精工社製）、及びノビルタ（：商品名、ホソカワミクロン社製）等の高速攪拌機が代表的に挙げられる。

【0077】

本発明のトナーは、外添剤として、シリカ微粒子（A）を含有する。

本発明に使用されるシリカ微粒子（A）は、BET比表面積が $70 \sim 200$ (m^2/g)であるシリカ微粒子（S）を表面処理剤により表面処理したものであり、且つ該シリカ微粒子（A）の炭素含有量（質量%）を、該表面処理前のシリカ微粒子（S）のBET比表面積（ m^2/g ）で割った値が $3.5 \times 10^{-2} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ であり、且つ、該シリカ微粒子（A）の窒素含有量（質量%）を、該表面処理前のシリカ微粒子（S）のBET比表面積（ m^2/g ）で割った値が $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ であり、且つ該シリカ微粒子（A）は、着色樹脂粒子100質量部に対し、 $0.4 \sim 2.0$ 質量部添加される。

【0078】

前記表面処理前のシリカ微粒子（S）のBET比表面積は、 $90 \sim 180$ (m^2/g)であることが好ましく、 $110 \sim 150$ (m^2/g)であることがより好ましい。

前記表面処理前のBET比表面積が 70 (m^2/g)より小さいと耐久性と保存性が低下するおそれがあり、逆に 200 (m^2/g)より大きいと高温高湿環境下での帯電量が低下し、かぶりが発生するおそれがある。

【0079】

該シリカ微粒子（A）の炭素含有量（質量%）を、該表面処理前のシリカ微粒子（S）のBET比表面積（ m^2/g ）で割った値は、表面処理後のシリカ微粒子（A）の疎水性の指標に相当し、その値は、 $3.7 \times 10^{-2} \sim 5.3 \times 10^{-2}$ であることが好ましく、 $4.0 \times 10^{-2} \sim 4.8 \times 10^{-2}$ であることがより好ましい。

この値が 3.5×10^{-2} より小さいと高温高湿環境下での帯電量が低下し、かぶりが発生するおそれがあり、逆に 5.5×10^{-2} より大きいと負帯電性が強くなり、常温常湿環境下でも帯電を低下させ、かぶりが発生するおそれがある。

【0080】

該シリカ微粒子（A）の窒素含有量（質量%）を、該表面処理前のシリカ微粒子（S）のBET比表面積（ m^2/g ）で割った値は、表面処理後のシリカ微粒子（A）の正帯電性の指標に相当し、その値は、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ であることが好ましく、 $2.5 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。

この値が 2.0×10^{-3} より小さいと高温高湿環境下での帯電量が低下し、かぶりが発生するおそれがあり、逆に 4.0×10^{-3} より大きい場合もシリカの疎水性が低下し、高温高湿環境下での帯電量が低下するおそれがある。

【0081】

シリカ微粒子（A）の添加量は、着色樹脂粒子100質量部に対し、 $0.5 \sim 1.8$ 質量部であることが好ましく、 $0.6 \sim 1.6$ 質量部であることがより好ましい。この添加量が、 0.4 質量部より少ないと高温高湿環境下での帯電量が低下し、かぶりが発生するおそれがあり、逆に 2.0 質量部より多いとトナー定着性を悪化させるおそれがある。

【0082】

シリカ微粒子（A）中の炭素含有量は高周波加熱赤外吸収法、窒素含有量は不活性ガス中加熱熱伝導法等、アンモニア蒸留分離アミド硫酸滴定法（ケルダール法）等によって測定することができる。具体的には、炭素及び窒素含有量は、全窒素・全炭素測定装置（住

10

20

30

40

50

化分析センター社製、SUMIGRAPHNC-22型)により測定でき、炭素含有量は金属炭素・硫黄分析装置(堀場製作所社製、EMIA-2200型)により、窒素含有量は金属酸素・窒素分析装置(堀場製作所社製、EMGA620-W)、窒素・酸素分析計(LECO社製)等により測定することができる。

【0083】

シリカ微粒子(A)の吸着水分量は、前記シリカ微粒子(A)の全質量を100質量%としたときに、0.1~0.7質量%であることが好ましく、0.1~0.5質量%であるのがより好ましく、0.2~0.4質量%であるのがさらに好ましい。シリカ微粒子(A)の吸着水分量が上記範囲を超える場合には、帯電性の低下が生じたり、感光体へのフィルムリングを生じたりするおそれがある。

10

シリカ微粒子(A)の吸着水分量の測定は、吸脱着測定装置や連続蒸気吸着装置等により行うことができる。

【0084】

本発明において外添剤として用いるシリカ微粒子(A)は、シリカ微粒子(S)を表面処理剤で表面処理したものであり、好ましくは、シリカ微粒子(S)をケイ素化合物で疎水化処理したものであり、より好ましくは、シリカ微粒子(S)を2種以上のケイ素化合物で疎水化処理したものである。この場合、高い正帯電性を付与するためには、前記ケイ素化合物のうち少なくとも1種はアミノ基を含有するケイ素化合物であり、他の少なくとも1種はアミノ基を含有しないケイ素化合物であることが好ましい。

これらのケイ素化合物のうち、アミノ基を含有するケイ素化合物は、シリカ微粒子(A)に主に正帯電性を付与し、アミノ基を含有しないケイ素化合物は、シリカ微粒子(A)に主に疎水性を付与する役割を担う。

20

【0085】

アミノ基を含有するケイ素化合物としては、特に特定のものに制約されることなく種々のものを使用できるが、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、アミノ変性シリコーンオイル、第四級アンモニウム塩型シラン等を用いることができる。それらの中でも、正帯電性を付与する能力と流動性との観点から、アミノ基含有シランカップリング剤が特に好ましい。このアミノ基含有シランカップリング剤の具体例としては、例えば、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)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メトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられるが、それらの中でも、帯電性能の環境安定性の向上効果が優れていることから、好ましくはアミノアルキル基を有するカップリング剤が好ましく、3-アミノプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

30

【0086】

一方、アミノ基を含有しないケイ素化合物としては、アミノ基を含まず疎水性を発現するものであれば、特に制約を受けることなく種々のものを用いることができるが、帯電性能の環境安定性や流動性の観点から、例えば、アルコキシシラン、アミノ基を含有しないシランカップリング剤、シラザン、シリコーンオイル、シリコーンレジン等が好ましく、特にアルコキシシラン、シリコーンオイル、シリコーンレジンが好ましい。上記アルコキシシランとしては、例えば、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のストレートシリコーンオイルやエポキシ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等の変性シリコーンオイル等が挙げられ、シリコーンレジンとしては、例えば、トリメチルシロキシケイ酸等が挙げられる。

40

【0087】

本発明において、外添剤は、シリカ微粒子(A)に加えて、個数平均一次粒径が5~14nmのシリカ微粒子(B)を更に含有することが好ましい。シリカ微粒子(B)の個数平均一次粒径は7~12nmであることがより好ましい。シリカ微粒子(B)はフューム

50

ドシリカであることが好ましい。

上記シリカ微粒子(B)の個数平均一次粒径が、5nm未満である場合には、着色樹脂粒子の表面から内部に、当該シリカ微粒子が埋没し易くなり、流動性をトナー粒子に十分に付与させることができず、印字性能に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、シリカ微粒子(B)の個数平均一次粒径が、14nmを超える場合には、トナー粒子の表面に対して、当該シリカ微粒子(B)が占める割合(被覆率)が低下するため、流動性をトナー粒子に十分に付与させることができず、トナーの保存性が低下するおそれがある。

【0088】

本発明において、外添剤は、更に個数平均一次粒径が35~200nmのシリカ微粒子(C)を含有することが好ましい。シリカ微粒子(C)の個数平均一次粒径は、35~120nmであることがより好ましく、40~80nmであることが更に好ましく、40~60nmであることが特に好ましい。

10

シリカ微粒子(C)の個数平均一次粒径が、35nm未満である場合には、スパーサー効果が低下し、当該シリカ微粒子が着色樹脂粒子の表面から内部に埋没し易くなり、経時的に好適な流動性をトナー粒子に付与させることができず、印字性能に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、シリカ微粒子(C)の個数平均一次粒径が、200nmを超える場合には、トナー粒子の表面から、当該シリカ微粒子(C)が遊離し易くなり、外添剤としての機能が低下し、印字性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0089】

シリカ微粒子(B)の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.05~3質量部であることが好ましく、0.1~2質量部であることがより好ましく、0.2~1質量部であることが更に好ましい。

20

シリカ微粒子(C)の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.05~3質量部であることが好ましく、0.2~2質量部であることがより好ましく、0.5~1.5質量部であることが更に好ましい。

シリカ微粒子(B)の含有量が0.05質量部未満の場合には、外添剤としての機能を十分に発揮させることができず、流動性が低下したり、保存性や耐久性が低下したりするおそれがある。一方、シリカ微粒子(B)の含有量が3質量部を超える場合には、トナー粒子の表面から、当該シリカ微粒子(B)が遊離し易くなり、高温高湿環境下での帯電性が低下してカブリが発生するおそれがある。

30

シリカ微粒子(C)の含有量が0.05質量部未満の場合には、外添剤としての機能を十分に発揮させることができず、印字性能に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、シリカ微粒子(C)の含有量が3質量部を超える場合には、トナー粒子の表面から、当該シリカ微粒子(C)が遊離し易くなり、外添剤としての機能が低下し、印字性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0090】

シリカ微粒子(B)としては、種々の市販品を用いることができ、例えば、クラリアント社製のHDK2150(：商品名、個数平均一次粒径：12nm)；日本アエロジル社製のR504(：商品名、個数平均一次粒径：12nm)、RA200HS(：商品名、個数平均一次粒径：12nm)；テイカ社製のMSP-012(：商品名、個数平均一次粒径：16nm)、MSP-013(：商品名、個数平均一次粒径：12nm)、キャボット社製のTG820F(：商品名、個数平均一次粒径：7nm)；等が挙げられる。

40

【0091】

シリカ微粒子(C)としては、種々の市販品を用いることができ、例えば、日本アエロジル社製のNA50Y(：商品名、個数平均一次粒径：35nm)、VPNA50H(：商品名、個数平均一次粒径：40nm)；クラリアント社製のH05TA(：商品名、個数平均一次粒径：50nm)；等が挙げられる。

【0092】

本発明において、外添剤に好ましく含有されるシリカ微粒子(B)及びシリカ微粒子(C)は、疎水化处理されていることが好ましい。疎水化处理剤としては、シリカ微粒子(C)

50

A) の疎水化処理に使用できるものと同様の、例えば、シランカップリング剤、及びシリコンオイル等を使用することができ、これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0093】

4. 本発明のトナー

上記工程を経て得られる本発明のトナーは、外添剤として、表面処理前であるシリカ微粒子(S)のBET比表面積の条件、並びに上述した式(1)及び式(2)をいずれも満たすシリカ微粒子(A)を、着色樹脂粒子100質量部に対し0.4~2.0質量部含有することにより、温度条件及び湿度条件にかかわらず経時的に安定した帯電性を発揮し、多枚数の連続印刷を行ってもカブリ等による画質の劣化が起こり難く、且つ保存性に優れたものとなる。

10

【実施例】

【0094】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例及び比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

【0095】

1. シリカ微粒子(A)の製造

[製造例1]

表面処理する前のシリカ微粒子(S)は、ハロゲン化ケイ素化合物の火炎加水分解により生成された微粒子であって、窒素吸着法(BET法)によって測定された比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名:「Aerosil 130」)を用いた。

20

BET比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粒子100部を反応槽に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、水4.5部を噴霧した。これにジメチルポリシロキサン(信越化学社製、商品名「KF-96-100cs」)30部、3-アミノプロピルトリメトキシシラン3部を噴霧し、150で1時間加熱攪拌し、その後冷却し、シリカ微粒子1を製造した。

【0096】

[製造例2]

表1に示す様に、製造例1において、ジメチルポリシロキサンの添加量を30部から22部に変更した以外は、製造例1と同様にしてシリカ微粒子2を製造した。

30

【0097】

[製造例3]

表1に示す様に、製造例1において、BET比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名:「Aerosil 130」)をBET比表面積 $90\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名:「Aerosil 90」)に、ジメチルポリシロキサンの添加量を30部から22部に、3-アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を3部から2.2部に変更した以外は、製造例1と同様にしてシリカ微粒子3を製造した。

40

【0098】

[製造例4]

表1に示す様に、製造例1において、BET比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名:「Aerosil 130」)をBET比表面積 $90\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名:「Aerosil 90」)に、3-アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を3部から1.5部に変更した以外は、製造例1と同様にしてシリカ微粒子4を製造した。

【0099】

[製造例5]

50

表 1 に示す様に、製造例 1 において、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 130」）を BET 比表面積 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 90」）に、ジメチルポリシロキサンの添加量を 30 部から 18 部に、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を 3 部から 1.5 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 5 を製造した。

【0100】

[製造例 6]

表 1 に示す様に、製造例 1 において、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 130」）を BET 比表面積 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 90」）に、ジメチルポリシロキサン 30 部をヘキサメチルジシラザン 30 部に、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を 3 部から 2.2 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 6 を製造した。

10

【0101】

[製造例 7]

表 1 に示す様に、製造例 1 において、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 130」）を BET 比表面積 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 90」）に変更し、ジメチルポリシロキサン 30 部を添加せず、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を 3 部から 6 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 7 を製造した。

20

【0102】

[製造例 8]

表 1 に示す様に、製造例 1 において、ジメチルポリシロキサンの添加量を 30 部から 22 部に変更し、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 3 部を添加しなかった以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 8 を製造した。

【0103】

[製造例 9]

表 1 に示す様に、製造例 1 において、ジメチルポリシロキサンの添加量を 30 部から 45 部に、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を 3 部から 5 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 9 を製造した。

30

【0104】

[製造例 10]

表 1 に示す様に、製造例 1 において、BET 比表面積 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 130」）を BET 比表面積 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ のヒュームドシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：「Aerosil 300」）に、ジメチルポリシロキサンの添加量を 30 部から 90 部に、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの添加量を 3 部から 10 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にシリカ微粒子 10 を製造した。

40

【0105】

2. 外添剤の評価

2-1. BET 比表面積の測定

BET 比表面積は、製造例 1 ~ 10 に使用されたシリカ微粒子原料、すなわち、表面処理を行う前のシリカ微粒子について、全自動 BET 比表面積測定装置（マウンテック社製、商品名：「Mac sorb HM model - 1208」）を用いて、窒素吸着法（BET 法）によって測定した。

【0106】

2-2. 炭素含有量及び窒素含有量

上記シリカ微粒子 1 ~ 10 について、金属炭素・硫黄分析装置（堀場製作所社製、EM

50

IA-2200型)を用いて各シリカ微粒子全体の炭素含有量を、金属酸素・窒素分析装置(堀場製作所社製、EMGA620-W)を用いて各シリカ微粒子全体の窒素含有量を、それぞれ測定した。

【0107】

2-3. 吸着水分量の測定

上記シリカ微粒子1~10について、水分吸・脱着測定装置(日本シイベルヘグナー社製、商品名:「IGAsorp」)を用いて、吸着水分量を測定した。

装置内にサンプルのシリカ微粒子を窒素気流中に1時間放置し、その後、温度32℃、湿度80%の空气中で1時間、水分を吸着させ、(増加した質量/サンプル質量)×100を吸着水分量とした。

【0108】

上記シリカ微粒子1~10の測定及び評価結果を、表面処理剤の種類及び添加量と併せて表1に示す。

【0109】

【 表 1 】

	シリカ 微粒子1	シリカ 微粒子2	シリカ 微粒子3	シリカ 微粒子4	シリカ 微粒子5	シリカ 微粒子6	シリカ 微粒子7	シリカ 微粒子8	シリカ 微粒子9	シリカ 微粒子10
表面処理前のBET比表面積(m ² /g)	130	130	90	90	90	90	90	130	130	300
ジメチルポリシロキサンの添加量(部)	30	22	22	30	18	0	0	22	45	90
ヘキサメチルジシラザンの添加量(部)	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0
3-アミノプロピルトリメトキシシランの添加量(部)	3	3	2.2	1.5	1.5	2.2	6	0	5	10
炭素含有量(質量%)	5.6	4.7	3.6	4.3	3.4	1.4	1.6	3.6	7.3	12.0
炭素含有量/表面処理前のBET比表面積(10 ⁻² ・g/m ²)	4.31	3.62	4.00	4.78	3.78	1.56	1.78	4.00	5.62	4.00
窒素含有量(質量%)	0.40	0.40	0.28	0.20	0.20	0.10	0.60	0.00	5.3	1.00
窒素含有量/表面処理前のBET比表面積(10 ⁻³ ・g/m ²)	3.08	3.08	3.11	2.22	2.22	1.11	6.67	0.00	4.08	3.33
吸着水分量(質量%)	0.30	0.27	0.23	0.20	0.16	0.10	0.98	0.10	0.98	2.35

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

3. 着色樹脂粒子の製造及び評価

重合性単量体としてスチレン 81 部と n-ブチルアクリレート 19 部、ブラック着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、商品名：#25B）5 部を、インライン型乳化分散機（荏原製作所社製、商品名：エバラマイルダー）を用いて分散させて、重合性単量体混合物を得た。

上記重合性単量体混合物に、帯電制御剤として帯電制御樹脂（藤倉化成社製、商品名「アクリベース FCA-161P」）1 部、離型剤として脂肪酸エステルワックス（日本油脂社製、商品名「WEP3」）5 部、マクロモノマーとしてポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94$ ）0.3 部、架橋性単量体としてジビニルベンゼン 0.6 部、及び分子量調整剤として t-ドデシルメルカプタン 1.6 部を添加し、混合、溶解して、重合性単量体組成物を調製した。

【0111】

他方、室温下で、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）10.2 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.2 部を溶解した水溶液を、攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。

【0112】

上記水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温下で、上記重合性単量体組成物を投入し、攪拌した。そこへ重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油社製、商品名：パーブチル O）6 部を添加した後、インライン型乳化分散機（荏原製作所社製、商品名：エバラマイルダー）を用いて、15,000 rpm の回転数で 10 分間高速剪断攪拌して分散を行い、重合性単量体組成物の液滴形成を行った。

【0113】

上記重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、90 に昇温し、重合反応を開始させた。重合転化率が、ほぼ 100% に達したときに、シェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート 1 部、及びイオン交換水 10 部に溶解したシェル用重合開始剤である 2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）（和光純薬社製、商品名：VA-086、水溶性）0.3 部を添加し、90 で 4 時間反応を継続した後、水冷して反応を停止し、コアシェル型構造を有する着色樹脂粒子の水分散液を得た。

【0114】

上記着色樹脂粒子の水分散液を、室温下で、硫酸を攪拌しながら滴下し、pH が 6.5 以下となるまで酸洗浄を行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄・濾過・脱水）を数回繰り返した。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥機の容器内に入れ、45 で 48 時間乾燥を行い、乾燥した着色樹脂粒子を得た。

【0115】

得られた着色樹脂粒子について、体積平均粒径（ D_v ）、個数平均粒径（ D_n ）及び粒径分布（ D_v/D_n ）を調べた。

測定試料（着色樹脂粒子）を約 0.1 g 秤量し、ピーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸水溶液（富士フィルム社製、商品名：ドライウエル）0.1 mL を加えた。そのピーカーへ、更にアイソトン II を 10 ~ 30 mL 加え、20W（Watt）の超音波分散機で 3 分間分散させた後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）を用いて、アパーチャー径；100 μm 、媒体；アイソトン II、測定粒子個数；100,000 個の条件下で、着色樹脂粒子の体積平均粒径（ D_v ）、及び個数平均粒径（ D_n ）を測定し、粒径分布（ D_v/D_n ）を算出した。

得られた着色樹脂粒子の体積平均粒径（ D_v ）は 9.7 μm 、個数平均粒径（ D_n ）は 8.5 μm 、粒径分布（ D_v/D_n ）は 1.14 であった。

【0116】

得られた着色樹脂粒子について、平均円形度を調べた。

容器中に、予めイオン交換水 10 mL を入れ、その中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸）0.02 g を加え、更に測定試料（着色樹脂粒子）0.02 g を加え、超音波分散機で 60 W (W a t t)、3 分間分散処理を行った。測定時の着色樹脂粒子濃度が 3,000 ~ 10,000 個 / μ L となるように調整し、0.4 μ m 以上の円相当径の着色樹脂粒子 1,000 ~ 10,000 個についてフロー式粒子像分析装置（シメックス社製、商品名：F P I A - 2 1 0 0）を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

円形度は下記計算式 1 に示され、平均円形度は、その平均をとったものである。

計算式 1：（円形度）=（粒子の投影面積に等しい円の周囲長）/（粒子投影像の周囲長）

10

得られた着色樹脂粒子の平均円形度は 0.987 であった。

【0117】

4. 静電荷像現像用トナーの製造

[実施例 1]

上記「3. 着色樹脂粒子の製造及び評価」の項で述べた着色樹脂粒子 100 部に対し、シリカ微粒子（A）として、上記製造例 1 で製造したシリカ微粒子 1 を 0.8 部、シリカ微粒子（B）として、疎水化処理された個数平均一次粒径 7 nm のシリカ微粒子（キャボット社製、商品名：T G 8 2 0 F）を 0.2 部、シリカ微粒子（C）として、疎水化処理された個数平均一次粒径 50 nm のシリカ微粒子（クラリアント製、商品名：H 0 5 T A）を 1.5 部添加し、高速攪拌機（三井鉱山社製、商品名：ヘンシェルミキサー）を用いて、10 分間、周速 40 m / s で混合攪拌して外添処理を行い、実施例 1 のトナーを製造した。

20

【0118】

[実施例 2]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 2 で製造したシリカ微粒子 2 0.6 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のトナーを製造した。

【0119】

[実施例 3]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 3 で製造したシリカ微粒子 3 0.8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 のトナーを製造した。

30

【0120】

[参考例 4]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 4 で製造したシリカ微粒子 4 0.8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして参考例 4 のトナーを製造した。

【0121】

[参考例 5]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 5 で製造したシリカ微粒子 5 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして参考例 5 のトナーを製造した。

40

【0122】

[比較例 1]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 6 で製造したシリカ微粒子 6 0.8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 のトナーを製造した。

【0123】

[比較例 2]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0.8 部を、上記製造例 7 で製

50

造したシリカ微粒子 7 0 . 8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 のトナーを製造した。

【 0 1 2 4 】

[比較例 3]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0 . 8 部を、上記製造例 8 で製造したシリカ微粒子 8 0 . 8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 のトナーを製造した。

【 0 1 2 5 】

[比較例 4]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0 . 8 部を、上記製造例 9 で製造したシリカ微粒子 9 0 . 8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 4 のトナーを製造した。

【 0 1 2 6 】

[比較例 5]

表 2 に示す様に、実施例 1 において、シリカ微粒子 1 0 . 8 部を、上記製造例 1 0 で製造したシリカ微粒子 1 0 0 . 8 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 5 のトナーを製造した。

【 0 1 2 7 】

5 . トナーの物性評価

上記実施例 1 ~ 実施例 3、参考例 4 ~ 参考例 5、及び比較例 1 ~ 比較例 5 の静電荷像現像用トナーについて、トナー特性を調べた。詳細は以下の通りである。

【 0 1 2 8 】

5 - 1 . 帯電量 (常温常湿 (N / N) 環境下、高温高湿 (H / H) 環境下) の測定

キャリア (パウダーテック社製、商品名 「 N Z - 3 」) 9 . 9 5 g と、試料 (トナー) 0 . 0 5 g を秤量し、容積 1 0 0 c c のガラス瓶に入れ、3 0 分間、1 5 0 回転 / 分の回転数で回転させた後、ブローオフメーター (東芝ケミカル社製、商品名 「 T B - 2 0 3 」) を用い、窒素ガス 4 . 5 k P a の圧力でブロー、9 . 5 k P a の圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定した。

測定は、温度 2 3 、相対湿度 5 0 % で行った。

【 0 1 2 9 】

5 - 2 . 高温高湿 (H / H) 環境下かぶり試験

印字耐久性試験には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (H L - 3 0 4 0 C N) を用いた。現像装置のトナーカートリッジに、トナーを充填した後、高温高湿環境下 (温度 : 3 5 、湿度 : 8 0 %) に 2 4 h 放置した。

放置後、白べた印字を一枚行い、かぶりがないかを目視で確認した。その後、白色度計 (日本電色社製) を用いて白べた印字物の紙面上の白色度を測定した。

[(印字前の白色度) - (白べた印字物の白色度)] = (かぶり濃度)

とし、かぶり濃度を算出した。

【 0 1 3 0 】

5 - 3 . 印字耐久性 (常温常湿 (N / N) 環境下、高温高湿 (H / H) 環境下) 試験

印字耐久性試験には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (H L - 3 0 4 0 C N) を用い、現像装置のトナーカートリッジに、トナーを充填した後、印字用紙をセットした。

常温常湿 (N / N) 環境下 (温度 : 2 3 、湿度 : 5 0 %) で、2 4 時間放置した後、同環境下にて、5 % 印字濃度で 1 0 , 0 0 0 枚まで連続印刷を行った。

5 0 0 枚毎に、黒ベタ印字 (印字濃度 1 0 0 %) を行い、反射式画像濃度計 (マクベス社製、商品名 : R D 9 1 8) を用いて黒ベタ画像の印字濃度を測定した。さらに、その後、白ベタ印字 (印字濃度 0 %) を行い、白ベタ印字の途中でプリンターを停止させ、現像後の感光体上における非画像部のトナーを、粘着テープ (住友スリーエム社製、商品名 : スコッチメンディングテープ 8 1 0 - 3 - 1 8) に付着させた後、剥ぎ取り、それを印字

10

20

30

40

50

用紙に貼り付けた。次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の白色度（B）を、白色度計（日本電色社製、商品名：ND-1）で測定し、同様にして、未使用の粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定し、この白色度の差（B-A）をカブリ値（％）とした。この値が小さいほど、カブリが少なく良好であることを示す。

印字濃度が1.3％以上で、且つカブリ値が3％以下の画質を維持できる連続印刷枚数を調べた。

また、同様の印字耐久性試験を、高温高湿（H/H）環境下（温度：35、湿度：80％）においても行った。

なお、表1中、「10,000<」とあるのは、10,000枚の時点においても、印字濃度が1.3％以上で、且つカブリ値が3％以下の画質を維持できたことを示す。

10

【0131】**5-4. 保存性評価**

トナーを10g精秤して、ガラス瓶に入れて密閉し、55の温水中に8時間静置した後、ガラス瓶を取り出し、開封後に目開きが355μmの篩にトナーを載せた。次いで、この篩を粉体測定機（細川ミクロン社製、商品名「パウダーテスター」）を用いて、振動強度目盛り4の条件で15秒間振動した後、各篩上に残ったトナーの質量を測定して、保存性の評価を行った。篩上に残ったトナーの質量が少ないものが、保存性が良いとの評価になる。

【0132】

実施例1～実施例3、参考例4～参考例5、及び比較例1～比較例5の静電荷像現像用トナーの測定及び評価結果を、シリカ微粒子（A）の種類及び添加量と併せて表2に示す。

20

【0133】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	参考例4	参考例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
シリカ微粒子(A)	シリカ 微粒子1	シリカ 微粒子2	シリカ 微粒子3	シリカ 微粒子4	シリカ 微粒子5	シリカ 微粒子6	シリカ 微粒子7	シリカ 微粒子8	シリカ 微粒子9	シリカ 微粒子10
添加量(部)	0.8	0.6	0.8	0.8	1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
N/N帯電量($\mu\text{C/g}$)	37.2	35.2	36.1	28.8	32.5	33.1	25.1	18.0	16.3	27.3
H/H帯電量($\mu\text{C/g}$)	21.8	18.4	21.2	26.5	23.8	23.8	9.6	14.2	12.3	15.9
HHかぶり	0.5	1.0	0.9	1.1	1.2	3.8	30.3	5.2	11.2	8.1
N/N耐久性(枚)	10000 <	10000 <	10000 <	10000 <	10000 <	10000 <	10000 <	8000	7000	8000
H/H耐久性(枚)	10000 <	10000 <	10000 <	9000	8000	8000	7000	7000	5000	5000
保存性	0.2	0.8	2.4	1.9	2.3	3.3	2.5	2.8	1.0	7.3

【 0 1 3 4 】

6. トナー評価のまとめ

以下、表1及び表2を参照しながら、トナー評価について検討する。

まず、比較例1のトナーについて検討する。表1より、比較例1のトナーは、表面処理

10

20

30

40

50

前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積が $90 (m^2 / g)$ であり、シリカ微粒子 (A) の炭素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $1.56 \times 10^{-2} (g / m^2)$ であり、シリカ微粒子 (A) の窒素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $1.11 \times 10^{-3} (g / m^2)$ であるシリカ微粒子 6 を外添剤として含有する。

表 2 より、比較例 1 のトナーは、常温常湿 (N / N) 環境下における帯電量の値が $33.1 \mu C / g$ 、高温高湿 (H / H) 環境下における帯電量の値が $23.8 \mu C / g$ 、常温常湿 (N / N) 環境下におけるカブリ発生枚数が $10,000$ 枚を超える結果となり、且つ、高温高湿 (H / H) 環境下におけるカブリ発生枚数が $8,000$ 枚である。したがって、比較例 1 のトナーについては、少なくとも、帯電量に問題は見られない。

しかし、比較例 1 のトナーは、高温高湿 (H / H) 環境下におけるカブリ濃度が 3.8 と高く、保存性の値が 3.3 と高い。

したがって、シリカ微粒子 (A) の炭素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $3.5 \times 10^{-2} (g / m^2)$ 未満であり、且つシリカ微粒子 (A) の窒素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $2.0 \times 10^{-3} (g / m^2)$ 未満であるシリカ微粒子 6 を含む比較例 1 のトナーは、印字耐久性及び保存性に劣ることが分かる。

【 0 1 3 5 】

次に、比較例 2 のトナーについて検討する。表 1 より、比較例 2 のトナーは、表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積が $90 (m^2 / g)$ であり、シリカ微粒子 (A) の炭素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $1.78 \times 10^{-2} (g / m^2)$ であり、シリカ微粒子 (A) の窒素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $6.67 \times 10^{-3} (g / m^2)$ であるシリカ微粒子 7 を外添剤として含有する。

表 2 より、比較例 2 のトナーは、常温常湿 (N / N) 環境下におけるカブリ発生枚数が $10,000$ 枚を超える結果である。したがって、比較例 1 のトナーについては、少なくとも、常温常湿 (N / N) 環境下における印字耐久性に問題は見られない。

しかし、比較例 2 のトナーは、常温常湿 (N / N) 環境下における帯電量の値が $25.1 \mu C / g$ と低い。また、比較例 2 のトナーは、高温高湿 (H / H) 環境下における帯電量の値が $9.6 \mu C / g$ と低く、同環境下におけるカブリ濃度が 30.3 と高く、同環境下におけるカブリ発生枚数が $7,000$ 枚と少なく、保存性の値が 2.5 と高い。特に、高温高湿 (H / H) 環境下における帯電量の値は、実施例 1 ~ 実施例 3、参考例 4 ~ 参考例 5、及び比較例 1 ~ 比較例 5 のトナー中最も低く、同環境下におけるカブリ濃度は、これらのトナー中最も高い。

したがって、シリカ微粒子 (A) の炭素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $3.5 \times 10^{-2} (g / m^2)$ 未満であり、且つシリカ微粒子 (A) の窒素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $4.0 \times 10^{-3} (g / m^2)$ を超える値であるシリカ微粒子 7 を含む比較例 2 のトナーは、特に高温高湿 (H / H) 環境下における帯電性、印字耐久性及び保存性に劣ることが分かる。

【 0 1 3 6 】

続いて、比較例 3 のトナーについて検討する。表 1 より、比較例 3 のトナーは、表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積が $130 (m^2 / g)$ であり、シリカ微粒子 (A) の炭素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が $4.00 \times 10^{-2} (g / m^2)$ であり、シリカ微粒子 (A) の窒素含有量 (質量 %) を表面処理前のシリカ微粒子 (S) の B E T 比表面積 (m^2 / g) で割った値が 0.00 であるシリカ微粒子 8 を外添剤として含有する。

表 2 より、比較例 3 のトナーは、常温常湿 (N / N) 環境下における帯電量の値が $18.0 \mu C / g$ と低く、同環境下におけるカブリ発生枚数が $8,000$ 枚と少ない。また、比較例 3 のトナーは、高温高湿 (H / H) 環境下における帯電量の値が $14.2 \mu C / g$

10

20

30

40

50

と低く、同環境下におけるカブリ濃度が5.2と高く、同環境下におけるカブリ発生枚数が7,000枚と少なく、保存性の値が2.8と高い。

したがって、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値は $3.5 \times 10^{-2} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ (g/m^2)の範囲内であるが、シリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 2.0×10^{-3} (g/m^2)未満であるシリカ微粒子8を含む比較例3のトナーは、帯電性、印字耐久性及び保存性に全般的に劣ることが分かる。

【0137】

次に、比較例4のトナーについて検討する。表1より、比較例4のトナーは、表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積が130(m^2/g)であり、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 5.62×10^{-2} (g/m^2)であり、シリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 4.08×10^{-3} (g/m^2)であるシリカ微粒子9を外添剤として含有する。

表2より、比較例4のトナーは、保存性の値が1.0である。したがって、比較例4のトナーについては、少なくとも、保存性に問題は見られない。

しかし、比較例4のトナーは、常温常湿(N/N)環境下における帯電量の値が $16.3 \mu C/g$ と低く、同環境下におけるカブリ発生枚数が7,000枚と少ない。特に、常温常湿(N/N)環境下における帯電量の値は、実施例1～実施例3、参考例4～参考例5、及び比較例1～比較例5のトナー中最も低く、同環境下におけるカブリ発生枚数は、これらのトナー中最も少ない。

また、比較例4のトナーは、高温高湿(H/H)環境下における帯電量の値が $12.3 \mu C/g$ と低く、同環境下におけるカブリ濃度が11.2と高く、同環境下におけるカブリ発生枚数が5,000枚と少ない。特に、高温高湿(H/H)環境下におけるカブリ発生枚数は、実施例1～実施例3、参考例4～参考例5、及び比較例1～比較例5のトナー中最も少ない。

したがって、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 5.5×10^{-2} (g/m^2)を超える値であり、且つシリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 4.0×10^{-3} (g/m^2)を超える値であるシリカ微粒子9を含む比較例4のトナーは、特に常温常湿(N/N)環境下における帯電性及び印字耐久性、並びに高温高湿(H/H)環境下における印字耐久性にいずれも劣ることが分かる。

【0138】

次に、比較例5のトナーについて検討する。表1より、比較例5のトナーは、表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積が300(m^2/g)であり、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 4.00×10^{-2} (g/m^2)であり、シリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が 3.33×10^{-3} (g/m^2)であるシリカ微粒子10を外添剤として含有する。

表2より、比較例5のトナーは、常温常湿(N/N)環境下における帯電量の値が $27.3 \mu C/g$ と低く、同環境下におけるカブリ発生枚数が8,000枚と少ない。また、比較例5のトナーは、高温高湿(H/H)環境下における帯電量の値が $15.9 \mu C/g$ と低く、同環境下におけるカブリ濃度が8.1と高く、同環境下におけるカブリ発生枚数が5,000枚と少なく、保存性の値が7.3と高い。特に、高温高湿(H/H)環境下におけるカブリ発生枚数は、実施例1～実施例3、参考例4～参考例5、及び比較例1～比較例5のトナー中最も少なく、また、保存性の値は、これらのトナー中最も高い。

したがって、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値は $3.5 \times 10^{-2} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ (g/m^2)の範囲内であり、シリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値は $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ (g/m^2)の範囲内であるが、表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積が 200 (m^2/g)を超えるシリカ微粒子10を含む比較例5のトナーは、帯電性、印字耐久性及び保存性に全般的に劣り、特に高温高湿(H/H)環境下における印字耐久性、及び保存性に劣ることが分かる。

【0139】

一方、実施例1～実施例3及び参考例4～参考例5のトナーは、表1より、表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積が $70 \sim 200$ (m^2/g)の範囲内であり、シリカ微粒子(A)の炭素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が $3.5 \times 10^{-2} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ (g/m^2)の範囲内であり、シリカ微粒子(A)の窒素含有量(質量%)を表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積(m^2/g)で割った値が $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ (g/m^2)の範囲内であるシリカ微粒子を外添剤として含有する。

表2より、これらの実施例1～実施例3及び参考例4～参考例5のトナーは、いずれも、常温常湿(N/N)環境下における帯電量の値が $28.8 \mu C/g$ 以上と高く、同環境下におけるカブリ発生枚数が $10,000$ 枚を超える。また、これらの実施例1～実施例3及び参考例4～参考例5のトナーは、いずれも、高温高湿(H/H)環境下における帯電量の値が $18.4 \mu C/g$ 以上と高く、同環境下におけるカブリ濃度が 1.2 以下と低く、同環境下におけるカブリ発生枚数が $8,000$ 枚以上であり、保存性の値が 2.4 以下と低い。

したがって、表面処理前のシリカ微粒子(S)のBET比表面積の条件、及び上述した式(1)及び式(2)をいずれも満たし、且つ、着色樹脂粒子 100 質量部に対し $0.4 \sim 2.0$ 質量部の範囲内の添加量であるシリカ微粒子(A)を含有する本発明のトナーは、温度条件及び湿度条件にかかわらず経時的に安定した帯電性を発揮し、多枚数の連続印刷を行ってもカブリ等による画質の劣化が起こり難く、且つ保存性に優れた静電荷像現像用トナーであることが分かる。

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-121663(JP,A)
特開2006-290712(JP,A)
特開2001-281914(JP,A)
特開平04-143775(JP,A)
特開2009-025598(JP,A)
特開2005-189259(JP,A)
特開2008-170590(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/113