

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-14833

(P2010-14833A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/087 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 1	2 H 0 0 5
	G 0 3 G 9/08 3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2008-172921 (P2008-172921)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年7月2日(2008.7.2)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	鈴木 一己
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	渡辺 陽一郎
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及び該電子写真用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】高画質、高生産性を満たした電子写真用トナー及び該電子写真用トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】少なくとも結着樹脂と、着色剤の分散に用いる着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を、該トナー組成物含有液を気相中で液滴化し、次いで液滴を固体粒子化して製造された電子写真用トナーにおいて、着色剤分散樹脂が結着樹脂とは異なり、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離することを特徴とする電子写真用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂と、着色剤の分散に用いる着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を、該トナー組成物含有液を気相中で液滴化し、次いで液滴を固体粒子化して製造された電子写真用トナーにおいて、着色剤分散樹脂が結着樹脂とは異なり、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】

前記着色剤分散用樹脂の有機溶媒溶解液が固形分含有量が低くなるほど溶解液のヘイズ値が小さくなることを特徴とする請求項 1 の電子写真用トナー。

10

【請求項 3】

前記結着樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1、2 の電子写真用トナー。

【請求項 4】

前記トナー組成物含有液が平均分子量 1000 未満の結晶性化合物又は結晶性化合物組成物からなる有機低分子材料を更に含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】

少なくとも結着樹脂と、該結着樹脂とは異なる着色剤分散用樹脂であって、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離する着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルから、該トナー組成物含有液を放出して液滴化する液滴化工程と、液滴化されたトナー組成物含有液を固体粒子化する粒子形成工程とを有することを特徴とするトナーの製造方法。

20

【請求項 6】

前記液滴化工程は、トナー組成物含有液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルを有する薄膜を機械的振動手段によって振動させることによって該ノズルからトナー組成物含有液を周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化工程であることを特徴とする請求項 5 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 7】

前記機械的振動手段は、前記薄膜のノズルを設けた領域の周囲に円環状に形成された振動発生手段であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナーの製造方法。

30

【請求項 8】

前記機械的振動手段は、前記薄膜に対して平行な振動面を有し、該振動面が垂直方向に縦振動する振動手段であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】

前記機械的振動手段がホーン型振動子であることを特徴とする請求項 8 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 10】

前記液滴化工程は、トナー組成物含有液を貯留する貯留部から、該貯留部に備えられた貫通孔より前記トナー組成物含有液を吐出する吐出工程と、該吐出工程で吐出されたトナー組成物含有液を、柱状から括れ状態を経て液滴化する液滴化工程であることを特徴とする請求項 5 に記載のトナーの製造方法。

40

【請求項 11】

前記貫通孔は、振動チャンバーノズルヘッドであることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 12】

前記機械的振動手段の振動周波数が 20 kHz 以上 2.0 MHz 未満であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 13】

50

請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする電子写真式画像形成装置。

【請求項 1 4】

請求項 1～4 いずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする電子写真式プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真に用いられる電子写真用トナーに関する。より詳しくは噴霧法で製造される比較的小粒径であって、安定な生産性と、良好な色特性とを有する電子写真用トナー及び該電子写真用トナーの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式による複写機あるいはプリンタ等の分野において、高画質化が要求されている。この要求を満たすべく、トナーの小粒径化が活発に検討されている。

従来からトナーの製法としては、結着樹脂や着色剤等を溶融混練し、この混練物を粉碎、分級することにより行う粉碎法が用いられている。しかし、この粉碎法により得られるトナーはトナー粒子の粒径分布が広く、トナーの小粒径化に対して技術的に、また収率等の生産性の面から限界がある。

【0003】

20

また、最近では、懸濁重合法、乳化重合凝集法によるトナー製造法、いわゆる重合型トナーが検討されている。この他にも、ポリマー溶解懸濁法と呼ばれる体積収縮を伴う工法も検討されている（特許文献 1 参照）。この方法はトナー材料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものである。この方法は懸濁重合法、乳化重合凝集法と異なり、用いることのできる樹脂に汎用性が広く、特に透明性や定着後の画像部の平滑性が要求されるフルカラープロセスに有用なポリエステル樹脂を用いることができる点で優れている。

【0004】

しかしながら、上記の重合型トナーにおいては、水系媒体中で分散剤を使用することを前提としているために、トナーの帯電特性を損なう分散剤がトナー表面に残存して環境安定性が損なわれるなどの不具合が発生することや、これを除去するために非常に大量の洗浄水を必要とすることが知られており、必ずしも製法として満足のいくものではない。

30

【0005】

これに代わるトナーの製造方法として、圧電パルスを利用して微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する工法が提案されている（特許文献 2 参照）。更に、ノズル内の熱膨張を利用し、やはり微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する工法が提案されている（特許文献 3 参照）。更には、音響レンズを利用し、同様の処理をする方法が提案されている（特許文献 4 参照）。

【0006】

上記手法はノズル詰りが発生しやすく不溶解物を微細に分散し液中に安定して存在させることが必要条件となる。しかし、有機溶媒中に着色顔料を安定して分散させるとは困難であり、更にトナーの機能を全て満足させるため数種の材料の混合物となるため、そのトナー組成液中に安定して着色顔料を分散させ、且つ乾燥粒子としたときに粒子内に均一に分散させるのは困難を極める。

40

【0007】

また、その分散安定性を得るために顔料分散剤を用いることが考えられるが、顔料分散剤は結着樹脂と相溶性が高いことが要求され、相溶性が高いほど可塑剤としての機能が発生しトナーの耐熱性を低下させることが分かっている。

【0008】

【特許文献 1】特開平 7-152202 号公報

50

【特許文献2】特許第3786034号公報

【特許文献3】特許第3952817号公報

【特許文献4】特許第3786035号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、従来における上記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち本発明は高画質、高生産性を満たした電子写真用トナー及び該電子写真用トナーの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、少なくとも結着樹脂と、該結着樹脂とは異なる着色剤分散用樹脂であって、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離する着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を気相中で液滴化し、次いで液滴を固体粒子化して得たトナーが上記課題を解決することができることを見出して本発明を完成した。

【0011】

即ち、上記課題を解決するために提供する本発明に係る電子写真用トナーは、具体的には下記(1)～(4)に記載の技術的特徴を有する。

また、上記課題を解決するために提供する本発明に係る電子写真用トナーの製造方法、電子写真画像形成装置、及びプロセスカートリッジは、具体的には下記(5)～(14)に記載の技術的特徴を有する。

【0012】

(1) 少なくとも結着樹脂と、着色剤の分散に用いる着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を、該トナー組成物含有液を気相中で液滴化し、次いで液滴を固体粒子化して製造された電子写真用トナーにおいて、着色剤分散樹脂が結着樹脂とは異なり、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離することを特徴とする電子写真用トナー。

(2) 前記着色剤分散用樹脂の有機溶媒溶解液が固形分含有量が低くなるほど溶解液のヘイズ値が小さくなることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真用トナー。

(3) 前記結着樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の電子写真用トナー。

(4) 前記トナー組成物含有液が平均分子量1000未満の結晶性化合物又は結晶性化合物組成物からなる有機低分子材料を更に含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の電子写真用トナー。

(5) 少なくとも結着樹脂と、該結着樹脂とは異なる着色剤分散用樹脂であって、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離する着色剤分散樹脂と着色剤とを有機溶媒に溶解乃至分散させたトナー組成物含有液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルから、該トナー組成物含有液を放出して液滴化する液滴化工程と、液滴化されたトナー組成物含有液を固体粒子化する粒子形成工程とを有することを特徴とするトナーの製造方法。

(6) 前記液滴化工程は、トナー組成物含有液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルを有する薄膜を機械的振動手段によって振動させることによって該ノズルからトナー組成物含有液を周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化工程であることを特徴とする上記(5)に記載のトナーの製造方法。

(7) 前記機械的振動手段は、前記薄膜のノズルを設けた領域の周囲に円環状に形成された振動発生手段であることを特徴とする上記(6)に記載のトナーの製造方法。

(8) 前記機械的振動手段は、前記薄膜に対して平行な振動面を有し、該振動面が垂直方向に縦振動する振動手段であることを特徴とする上記(6)に記載のトナーの製造方法。

(9) 前記機械的振動手段がホーン型振動子であることを特徴とする上記(8)に記載の

10

20

30

40

50

トナーの製造方法。

(10) 前記液滴化工程は、トナー組成物含有液を貯留する貯留部から、該貯留部に備えられた貫通孔より前記トナー組成物含有液を吐出する吐出工程と、該吐出工程で吐出されたトナー組成物含有液を、柱状から括れ状態を経て液滴化する液滴化工程であることを特徴とする上記(5)に記載のトナーの製造方法。

(11) 前記貫通孔は、振動チャンバーノズルヘッドであることを特徴とする上記(10)に記載の電子写真用トナーの製造方法。

(12) 前記機械的振動手手段の振動周波数が20kHz以上2.0MHz未満であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載のトナーの製造方法。

(13) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする電子写真式画像形成装置。

(14) 上記(1)～(6)いずれかに記載の電子写真用トナーを用いたことを特徴とする電子写真式プロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0013】

本発明の電子写真トナーによれば、高画質、高生産性を満たした電子写真用トナーを提供することができる。

また本発明の電子写真用トナーの製造方法によれば、高画質、高生産性を満たし、さらには単分散化が可能な電子写真用トナーの製造方法を提供することができる。

また本発明の電子写真画像形成装置及びプロセスカートリッジによれば、高画質を得るための電子写真画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の電子写真用トナー及び該電子写真用トナーの製造方法について詳細に説明する。

本発明におけるトナー組成物としては、少なくとも結着樹脂と、着色剤分散に用いる樹脂と着色剤が挙げられ、必要に応じて、外添剤、帯電制御剤及び有機低分子材料等のその他の成分が挙げられる。

【0015】

(樹脂)

前記結着樹脂としては、少なくとも有機溶媒に溶解する結着樹脂が挙げられる。

前記結着樹脂としては、通常使用される樹脂を適宜選択して使用することができるが、溶剤に不溶なゲル成分が0.5%未満であることが好ましい。ゲル成分が含まれると噴霧ノズルの詰りが生じ、生産安定性を損なう。従ってゲル成分が含まれている樹脂を用いる場合は樹脂を溶解後にろ過工程によりゲル成分をろ過して用いる。

【0016】

本発明に用いられる樹脂の例としては、スチレン系単量体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体等のビニル重合体、これらの単量体又は2種類以上からなる共重合体、ポリエステル系重合体、ポリオール樹脂、などが挙げられる。

【0017】

前記スチレン系単量体としては、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*-*n*-アミルスチレン、*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*-クロルスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレン等のスチレン、又はその誘導体、などが挙げられる。

【0018】

前記アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、あるいはアクリル酸メチル、ア

10

20

30

40

50

クリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 *n*-ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸、又はそのエステル類、などが挙げられる。

【0019】

前記メタクリル系単量体としては、例えば、メタクリル酸、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 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸 *n*-ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸又はそのエステル類、などが挙げられる。

10

【0020】

前記ビニル重合体、又は共重合体を形成する他のモノマーの例としては、以下の(1)～(18)が挙げられる。(1)エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；(2)ブタジエン、イソプレン等のポリエン類；(3)塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；(4)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；(5)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等のビニルエーテル類；(6)ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；(7) *N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の *N*-ビニル化合物；(8)、ビニルナフタリン類；(9)アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等；(10)マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；(11)マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；(12)マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、アルケニルコハク酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、メサコン酸モノメチルエステルの如き不飽和二塩基酸のモノエステル；(13)ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；(14)クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；(15)クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物；(16)該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物、アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマー；(17) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；(18) 4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマー。

20

30

【0021】

本発明の電子写真用トナーにおいて、結着樹脂のビニル重合体、又は共重合体は、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合に用いられる架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物として、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などが挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、これらの化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの、などが挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレ

40

50

ングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、これらの化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。

【0022】

その他、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物も挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類として、例えば、商品名MANDA（日本化薬社製）が挙げられる。

【0023】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

10

【0024】

これらの架橋剤は、前記ビニル重合体、又は共重合体を形成する他のモノマー100質量部に対して、0.01~10質量部用いることが好ましく、0.03~5質量部用いることがより好ましい。これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を1つ含む結合鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が好適に挙げられる。これらの中でも、スチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

20

【0025】

本発明のビニル重合体又は共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2', 4'-ジメチル-4'-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルキシルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、α-(tert-ブチルパーオキシ)イソプロピルベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-エトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチル-オキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキアリルカーボネート、イソアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-ブチルパーオキシアゼレート、などが挙げられる。

30

40

【0026】

50

本発明のトナー製造法では、結着樹脂がスチレン-アクリル系樹脂の場合、樹脂成分のテトラヒドロフラン（THF）に可溶な成分（THF可溶成分）のGPCを用いた測定による分子量分布で、分子量3,000～50,000（数平均分子量換算）の領域にピークが存在する樹脂が、噴射安定性、オフセット性、保存性の点で好ましい。また、THF可溶成分のGPCを用いた測定において、分子量5,000～30,000の領域にメインピークを有する結着樹脂がより好ましく、5,000～20,000の領域にメインピークを有する結着樹脂が最も好ましい。

【0027】

結着樹脂がスチレン-アクリル系樹脂等のビニル重合体のときの酸価としては、0.1 mg KOH/g～100 mg KOH/gであることが好ましく、0.1 mg KOH/g～70 mg KOH/gであることがより好ましく、0.1 mg KOH/g～50 mg KOH/gであることが最も好ましい。

【0028】

ポリエステル系重合体を構成するモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

2価のアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、又は、ビスフェノールAにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状エーテルが重合して得られるジオール、などが挙げられる。

【0029】

ポリエステル樹脂を架橋させるためには、3価以上のアルコールを併用することが好ましい。前記3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、例えば、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、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、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、などが挙げられる。

【0030】

ポリエステル系重合体を形成する酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸等の不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物等の不飽和二塩基酸無水物、などがあげられる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメット酸、ピロメット酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、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-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、又はこれらの無水物、部分低級アルキルエステル、などが挙げられる。

【0031】

結着樹脂がポリエステル系樹脂の場合は、樹脂成分のTHF可溶成分の分子量分布で、分子量3千～5万の領域にピークが存在するのが、トナーの定着性、耐オフセット性の点で好ましく、また、THF可溶分としては、分子量10万以下の成分が90～100%となるような結着樹脂も好ましく、分子量5千～2万の領域にピークが存在する結着樹脂がより好ましい。

【0032】

結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、その酸価としては、0.1 mg KOH/g～10

0 mg KOH/gであることが好ましく、0.1 mg KOH/g ~ 70 mg KOH/gであることがより好ましく、0.1 mg KOH/g ~ 50 mg KOH/gであることが最も好ましい。

本発明において、結着樹脂の分子量分布は、THFを溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。

【0033】

本発明のトナーに使用できる結着樹脂としては、前記ビニル重合体成分及びポリエステル系樹脂成分の少なくともいずれか中に、これらの両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含む樹脂も使用することができる。ポリエステル系樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物、などが挙げられる。ビニル重合体成分を構成するモノマーとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0034】

また、ポリエステル系重合体、ビニル重合体とその他の結着樹脂を併用する場合、全体の結着樹脂の酸価が0.1 ~ 50 mg KOH/gを有する樹脂を60質量%以上有するものが好ましい。

【0035】

本発明において、トナー組成物の結着樹脂成分の酸価は、以下の方法（I）~（IV）により求め、基本操作はJIS K-0070に準ずる。

（I）試料は予め結着樹脂（重合体成分）以外の添加物を除去して使用するか、結着樹脂及び架橋された結着樹脂以外の成分の酸価及び含有量を予め求めておく。試料の粉碎品0.5 ~ 2.0 gを精秤し、重合体成分の重さをW gとする。例えば、トナーから結着樹脂の酸価を測定する場合は、着色剤又は磁性体等の酸価及び含有量を別途測定しておき、計算により結着樹脂の酸価を求める。

（II）300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（体積比4／1）の混合液150（ml）を加え溶解する。

（III）0.1 mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。

（IV）この時のKOH溶液の使用量をS（ml）とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB（ml）とし、以下の式（1）で算出する。ただしfはKOHのファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [(S - B) \times f \times 5.61] / W \quad \cdots (1)$$

【0036】

トナーの結着樹脂及び結着樹脂を含む組成物は、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度（Tg）が35 ~ 80℃であるのが好ましく、40 ~ 75℃であるのがより好ましい。Tgが35℃より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなることがある。また、Tgが80℃を超えると、定着性が低下することがある。

【0037】

本発明においての軟化温度はフローテスター（島津製作所CFT-500）にて以下の条件とする。

開始温度：40℃、昇温速度：3.0℃/分、試験加重：10 kgf、予熱時間：200秒、ダイ穴径：0.5 mm、ダイ長さ：10 mm

【0038】

（着色剤）

前記着色剤としては、特に制限はなく、通常使用される樹脂を適宜選択して使用することができるが、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、

10

20

30

40

50

R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びこれらの混合物、などが挙げられる。

前記着色剤の含有量としては、トナーに対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0039】

本発明で用いる着色剤の分散は、少なくとも樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練する方法、分散剤・着色剤をあらかじめ溶媒中にて分散する方法等があるがこれに限られるものではない。混合混練するには、3本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に使用される。また、溶媒中で分散する装置としてはビーズミルが好適に使用される。

【0040】

着色剤分散後の分散液中の着色剤の粒径は、500nm以下であることが望ましい。500nmより大きいと吐出ノズルに詰りを生じやすくなる。更にはトナーを形成した際に、着色剤の粒径が大きくなり、画質が低下しやすく、特に、OHPの光透過性が低下しやすい。更に好ましくは300nm以下である。300nm以下では光透過性の向上が目覚しく色再現範囲が大幅に向上する。なお、着色剤の粒径は、レーザー回折／散乱粒度分布測定装置「LA-920」(堀場製作所社製)で求めることができる。

【0041】

また、本発明に用いられる着色剤分散用樹脂は、結着樹脂とは異なり、有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離し、且つ該着色剤分散樹脂の有機溶媒への溶解性が結着樹脂よりも高いことを特徴とする。

例えば結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0042】

前記着色剤分散用樹脂は有機溶媒中では結着樹脂と相溶するが乾燥後の電子写真用トナー中では結着樹脂と分離する特徴を持つ。乾燥後、主たる樹脂と相溶した場合、トナー特性に重要な帯電特性などに不具合をもたらすことが懸念される。

【0043】

有機溶媒中で主たる樹脂と分散用樹脂が相溶か否かについては以下の方法で評価を行っ

た。

双方の樹脂を1：1の比率で混合し、使用する有機溶媒にて固形分10%液を作成する。前記固形分10%液の濁りの状態により判断する。光路長10mmセルにてヘイズ値を測定し、ヘイズが3%未満を相溶、3%以上を非相溶とした。有機溶媒中で主たる樹脂と分散用樹脂が非相溶な場合、トナー組成液中で着色剤及び分散用樹脂が凝集、沈降し安定した製造ができなくなる。

ヘイズ値は光路長10mmの石英セルに測定する溶解溶液を入れ、ヘイズ測定装置にてフィルムについて測定するのと同様にして測定する。

【0044】

また、乾燥後の主たる樹脂と分散用樹脂が非相溶であることは、作成されたトナーの断面をTEM観察、もしくは作成されたトナーの断面をCarl Zeiss社製 ULTLA55にてESBモードにて観察し分離状態を確認した。

【0045】

更に該分散用樹脂は主たる樹脂よりも有機溶媒への溶解安定性が高いことを特徴とする。溶解安定性が低い場合、粒子の乾燥固化中に凝集し、トナー粒子内での分散状態を保てなくなるばかりか、他のトナー組成材料の影響で噴射液中で凝集・沈降しやすくなり安定した連続生産性が得られなくなることが判っている。

溶解安定性とは、樹脂を有機溶媒に溶解させた場合、通常は樹脂分（固形分）が多いほど溶解液のヘイズ値は増加していくが安定性が低い樹脂は固形分含有量が低くなるほどヘイズ値が増加する傾向にある。

本発明において使用する着色剤分散用樹脂は溶解液固形分含有量が低くなるほどヘイズ値が小さくなることを特徴とする。

【0046】

（分散剤）

分散剤は着色剤表面に吸着し着色剤粒子の2次凝集を防ぐために使用される場合がある。分散剤としては酸価、アミン価を持つウレタン系分散剤、アクリル系分散剤、ポリエステル系分散剤、ロジン変性フェノール系分散剤などが挙げられるが用いられる有機溶媒に可溶であり、且つ前記分散用樹脂と相溶するものであれば使用可能である。

【0047】

分散剤の融点は50℃以上が好ましい。50℃未満では使用したトナーの耐熱保存性が著しく低下しトナーの固着等が発生する。更に好ましくは60℃以上である。

分散剤は分散用樹脂と相溶し、分散用樹脂を可塑化させる性質を持つ。従って前記分散用樹脂は熱可塑性樹脂の場合、結着樹脂よりも10℃以上軟化温度を高くし耐熱性を維持することが好ましく、且つ乾燥固化したには結着樹脂と分離し、結着樹脂を可塑化させないことが重要となる。

軟化温度を結着樹脂よりも10℃以上高くすることで分散剤にて可塑化された後の耐熱保存性を維持する。更に好ましくは20℃以上である。

【0048】

（有機低分子材料）

本発明において必要に応じて用いられる有機低分子材料は有機溶媒に不溶である平均分子量1000未満の結晶性化合物又は結晶性化合物組成物からなる。有機低分子材料の少なくとも一つは、樹脂を溶解する溶媒に不溶であり、該樹脂と不相溶である。用いられる樹脂と結晶性化合物が相溶しない場合、結晶性化合物は離型剤として機能する。この場合、離型機能を有する結晶性化合物の溶融温度は100℃以下が好ましく、更に好ましくは80℃以下である。溶融温度が100℃以上となると定着時にコールドオフセットが発生しやすくなる。

【0049】

また、前記離型機能結晶性化合物の溶融粘度点としては、当該離型機能結晶性化合物の溶融温度より20℃高い温度における測定値が5～1000cpsであることが好ましく、10～100cpsであることがより好ましい。

前記溶融粘度が、5 c p s 未満であると、離型性が低下することがあり、1, 0 0 0 c p s を超えると、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果が得られなくなることがある。

【0050】

結晶性化合物の例としては、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。更に、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド；低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-*n*-ステアリルメタクリレート、ポリ-*n*-라우リルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、*n*-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）；側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子、などを用いてもよい。

10

これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】

更に脂肪酸エステル、フタル酸等の芳香族酸のエステル、燐酸エステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステル、その他エステル、ベンジル、ベンゾイン化合物、ベンゾイル化合物等のケトン類、ヒンダードフェノール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、芳香族スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、長鎖アルコール、長鎖ジアルコール、長鎖カルボン酸、長鎖ジカルボン酸、などが挙げられる。

20

【0052】

具体的には、ジメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノブチルフマレート、モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジフェニルアジペート、ジベンジルトレフタレート、ジベンジルイソフタレート、ベンジル、ベンゾインイソプロピルエーテル、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルジフェニルエーテル、2-ベンゾイルナフタレン、ジベンゾイルメタン、4-ビフェニルカルボキシリクアシッド、ステアリルステアリン酸アミド、オレイルステアリン酸アミド、ステアリンオレイル酸アミド、オクタデカノール、*n*-オクチルアルコール、テトラコサン酸、エイコサン酸、ステアリン酸、ラウリン、ノナデカン酸、パルミチン酸ヒドロキシオクタン酸、ドコサン酸、特開2002-105414号公報に記載の一般式(1)～(17)の化合物、等が挙げられる。

30

【0053】

これら結晶性化合物は樹脂との組み合わせにより以下の機能を示す場合がある。

用いられる樹脂と結晶性化合物が、結晶性化合物の溶融温度以上の温度にて相溶する場合、結晶性化合物は可塑剤として機能する。つまり、該結晶性化合物により樹脂の軟化速度が向上し低温定着性を有することとなる。この場合該結晶性化合物の溶融温度は120℃以下が好ましく、更に好ましくは80℃以下となる。溶融温度が120℃を超えると低温定着性に効果がなくなる。

【0054】

40

本発明において、有機低分子材料が、樹脂に可溶であるか、不溶であるかの判断は以下の基準に従うものとする。

残留溶媒200 p p m 未満とされた樹脂95質量部に対し有機低分子材料5質量部を添加し、すり鉢でよく混合した混合物のガラス転移点を以下の条件で測定する。

20℃から5℃/m i nにて昇温させた時の混合物のガラス転移点をT g 1とする。

そのまま150℃まで昇温した後、10/m i nで20℃まで降温し、再度150℃まで昇温したときの混合物のガラス転移点をT g 2とする。

T g 1 - T g 2 > 10℃の場合は有機低分子材料と樹脂は相溶、T g 1 - T g 2 < 8℃の場合は非相溶とする。

【0055】

50

(有機溶剤)

本発明に用いられる有機溶剤は、結着樹脂及び有機低分子材料が溶解可能な有機溶剤であり、用いられる樹脂及び有機低分子材料の溶解性により適宜選択される。

本発明に用いられる溶媒の具体例としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルイソカルビノールなどのアルコール類；アセトン、2-ブタノン、エチルアミルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、3，4-ジヒドロ-2H-ピランなどのエーテル類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、*i*s*o*-オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類等を例示することができる。これら溶媒は単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0056】

(その他の材料)

樹脂、有機低分子物質、着色剤以外の材料として、トナー粒子に流動性、現像性、帯電性等を付与するための外添剤として無機微粒子を使用することができる。

前記無機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0057】

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5nm～2μmが好ましく、5nm～500nmがより好ましい。また、前記無機微粒子のBET法による比表面積としては、20～500m²/gが好ましい。

前記無機微粒子の前記電子写真用トナーにおける含有量としては、0.01～5.0質量%が好ましく、0.01～2.0質量%がより好ましい。

【0058】

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものを意味し、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、等が挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0059】

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加され、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子、などが挙げられる。該ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭いものが好ましく、体積平均粒径が0.01～1μmのものが好適である。

【0060】

[トナー製造方法]

本発明の製造方法を具現化するための製造装置について以下に説明する。

(液滴形成手段)

前記液滴形成手段としては、具体的には従来、液体を加圧してノズルから噴霧する一流体ノズル（加圧ノズル）や液体と圧縮気体を混合して噴霧する多流体スプレーノズル、回転する円盤を用いて液体を遠心力により液滴化する回転円盤型噴霧機が知られておりこれらを用いることも可能だが、小粒径のトナーを得ることが困難であるとともに、得られたトナーの粒度分布が広く分級を必要とするため、歩留が低下し、生産性が低下してしまうという欠点を有している。

10

【0061】

本発明者等はこの欠点を改良した、均一な粒度のトナーを得る製造方法として、複数の均一径ノズルを有する薄膜からトナー組成液を機械的振動手段により周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化方法を見出した。

すなわち、本発明の製造方法においては、トナー組成液の液滴は複数のノズルを有する薄膜を機械的に振動させることによって、該ノズルからトナー組成液を連続的に放出することにより均一粒径の液滴を生成することができる。機械的振動手段は、ノズルを有する膜に対して垂直方向に振動すればどのような配置でもよいが、本発明においては次の二通りの方式が好ましく用いられる。

【0062】

20

一つは、複数のノズルを有する薄膜に対して平行な振動面を有し、垂直方向に縦振動する機械的手段（機械的縦振動手段）を用いる方式であり、他の一つは、複数のノズルを有する薄膜の周囲に円環状に形成された機械的振動手段（円環状機械的振動手段）を設ける方式である。

以下、各方式について説明する。

【0063】

(機械的縦振動手段)

まず、機械的縦振動手段を設けたトナー製造装置の一例について図1の模式的構成図を参照して説明する。

トナーの製造装置1は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液を液滴化して放出する液滴化手段としての液滴噴射ユニット2と、この液滴噴射ユニット2が上方に配置され、液滴噴射ユニット2から放出される液滴化されたトナー組成液の液滴を固化してトナー粒子Tを形成する粒子化手段としての粒子形成部3と、粒子形成部3で形成されたトナー粒子Tを捕集するトナー捕集部4と、トナー捕集部4で捕集されたトナー粒子Tがチューブ5を介して移送され、移送されたトナー粒子Tを貯留するトナー貯留手段としてのトナー貯留部6と、トナー組成液10を収容する原料収容部7と、この原料収容部7内から液滴噴射ユニット2に対してトナー組成液10を送液する配管（送液管）8と、稼働時などにトナー組成液10を圧送供給するためのポンプ9とを備えている。

30

【0064】

また、原料収容部7からのトナー組成液10は、液滴噴射ユニット2による液滴化現象により自給的に液滴噴射ユニット2に供給されるが、装置稼働時等には上述したように補助的にポンプ9を用いて液供給を行う構成としている。なお、トナー組成液10として、ここでは、少なくとも樹脂及び着色剤、有機溶媒に可溶である結晶性化合物又は結晶性化合物組成物を含有するトナー組成物を溶剤に溶解又は分散した溶液、分散液を用いている。

40

【0065】

次に、液滴噴射ユニット2について図2、3に基づいて説明する。

図2は同液滴噴射ユニット2の概略断面説明図、図3は図2を下側から見た要部底面説明図である。

この液滴噴射ユニット2は、複数のノズル（吐出口）11が形成された薄膜12と、こ

50

の薄膜 12 を振動させる機械的振動手段（以下「振動手段という」）13 と、薄膜 12 と振動手段 13 との間に少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液 10 を供給する貯留部（液流路）14 を形成する流路部材 15 とを備えている。

【0066】

前記複数のノズル 11 を有する薄膜 12 は、前記振動手段 13 の振動面 13a に対して平行に設置されており、薄膜 12 の一部がハンダまたはトナー組成液に溶解しない樹脂結着材料によって流路部材 15 に接合固定されており、振動手段 13 の振動方向とは実質的に垂直な位置関係となる。前記振動手段 13 の振動発生手段 21 の上下面に電圧信号が付与されるように、通信手段 24 が設けられており、駆動信号発生源 23 からの信号を機械的振動に変換することができる。電気信号を与える通信手段としては、表面を絶縁被覆されたリード線が適している。また、振動手段 13 は後述する各種ホーン型振動子、ボルト締めランジュバン型振動子など、振動振幅の大きな素子を用いることが、効率的かつ安定なトナー生産には好適である。

【0067】

振動手段 13 は、振動を発生する振動発生手段 21 と、この振動発生手段 21 で発生した振動を増幅する振動増幅手段 22 とで構成され、駆動回路（駆動信号発生源）23 から所要周波数の駆動電圧（駆動信号）が振動発生手段 21 の電極 21a、21b 間に印加されることによって、振動発生手段 21 に振動が励起され、この振動が振動増幅手段 22 で増幅され、薄膜 12 と平行に配置される振動面 13a が周期的に振動し、この振動面 13a の振動による周期的な圧力によって薄膜 12 が所要周波数で振動する。

【0068】

この振動手段 13 としては、薄膜 12 に対して確実な縦振動を一定の周波数で与えることができるものであれば特に制限はなく、適宜選択して使用することができるが、薄膜 12 を振動させることから、振動発生手段 21 にはバイモルフ型のたわみ振動の励起される圧電体 21A が好ましい。圧電体 21A は、電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する機能を有する。具体的には、電圧を印加することにより、たわみ振動が励起され、薄膜 12 を振動させることが可能となる。

【0069】

振動発生手段 21 を構成する圧電体 21A としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）等の圧電セラミックスが挙げられるが、一般に変位量が小さい為、積層して使用されることが多い。この他にも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の圧電高分子や、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 、等の単結晶、などが挙げられる。

【0070】

振動手段 13 は、ノズル 11 を有する薄膜 12 に対して垂直方向の振動を与えるものであれば、どのような配置でもよいが、振動面 13a と薄膜 12 とは平行に配置される。

図示した例では振動発生手段 21 と振動増幅手段 22 で構成される振動手段 13 としてホーン型振動子を用いており、このホーン型振動子は、圧電素子などの振動発生手段 21 の振幅を振動増幅手段 22 としてのホーン 22A で増幅することができるため、機械的振動を発生する振動発生手段 21 自体は小さな振動でよく、機械的負荷が軽減するために生産装置としての長寿命化につながる。

【0071】

ホーン型振動子としては、公知の代表的なホーン形状でよく、例えば図 4 に示すようなステップ型、図 5 に示すようなエクスポネンシャル型、図 6 に示すようなコニカル型などを挙げることができる。これらのホーン型振動子は、ホーン 22A の面積の大きい面に圧電体 21A が配置され、圧電体 21A は縦振動を利用し、ホーン 22A の効率的な振動を誘起し、ホーン 22A に面積の小さい面を振動面 13a として、この振動面 13a が最大振動面となるように設計されている。圧電体 21 の上方と下方にはリード線 24 が配置され、駆動回路 23 より交流電圧信号を与える。これらホーン振動子の最大振動面は、13a となるように形状を設計されるものである。

また、振動手段 13 としては、特に高強度なボルト締めランジュバン型振動子を用いる

こともできる。このボルト締めランジュバン型振動子は圧電セラミックスが機械的に結合されており、高振幅励振時に破損することがない。

【0072】

貯留部及び前記機械的振動手段、前記薄膜の構成を、図2の概略図を用いて詳細に説明する。貯留部14には、液供給チューブ18が少なくとも1箇所設けられており、一部断面図に示されるように、流路を通じて液貯留部に液を導入する。また、必要に応じて気泡排出チューブ19を設けることも可能である。この流路部材15に取り付けた図示しない支持部材によって液滴噴射ユニット2が粒子形成部3の天面部に設置保持されている。なお、ここでは、粒子形成部3の天面部に液滴噴射ユニット2を配置している例で説明しているが、粒子形成部3となる乾燥部側面壁又は底部に液滴噴射ユニット2を設置する構成とすることもできる。

10

【0073】

機械的振動を発生する振動手段13の大きさは、発振振動数の減少に伴い大きくなることが一般的であり、必要な周波数に応じて、適宜振動手段に直接穴あけ加工を施し貯留部を設けることができる。また、貯留部全体を効率的に振動させることも可能である。

この場合、振動面とは、前記複数のノズルを有する薄膜が貼り合わされた面と定義される。

【0074】

このような構成の液滴噴射ユニット2の異なる例について図7及び図8を参照して説明する。

20

図7に示す例は、振動手段80(13)として、振動発生部としての圧電体81及び振動増幅部としてのホーン82で構成されるホーン型振動子80を用いて、ホーン82の一部に貯留部(流路)14を形成したものである。この液滴噴射ユニット2は、ホーン型振動子80のホーン82に一体形成した固定部(フランジ部)83によって粒子形成部3(乾燥手段)の壁面に固定されていることが好ましい、振動の損失を防ぐ観点から、図示しない弾性体を用いて固定してもよい。

【0075】

図8に示す例は、振動手段90(13)として、振動発生部としての圧電体91A、91B及びホーン92A、92Bがボルトで機械的に強固に固定されて構成されるボルト締めランジュバン型振動子90を用いて、ホーン92Aに貯留部(流路14)を形成したものである。周波数条件により、素子が大きくなる場合もあり、図示のように振動子の一部に流体導入／排出路及び貯留部を加工し、複数の薄膜を有する金属薄膜を貼り付けることができる。

30

【0076】

なお、図1では、液滴噴射ユニット2が1個だけ粒子形成部3に取付けられている例を示しているが、複数の液滴噴射ユニット2を粒子形成部3(乾燥塔)上部に並列にすることが、生産性向上の観点から好ましく、その個数は100～1000個の範囲であることが、制御性の観点から好ましい。この場合、液滴噴射ユニット2の各貯留部14には配管8を介して原料収容部(共通液溜め)7に通じ、トナー組成液10が供給される構成とする。トナー組成液10は、液滴化に伴って自給的に供給される構成とすることもできるし、また、装置稼働時等、補助的にポンプ9を用いて液供給を行う構成とすることもできる。

40

【0077】

液滴噴射ユニットの他の例について図9を参照して説明する。なお、図9は同液滴噴射ユニットの模式的断面説明図である。

この液滴噴射ユニット2は、前述した例と同様に、ホーン型振動子を振動手段13を用いて、この振動発生手段13の周囲を囲んでトナー組成液10を供給する流路部材15を配置し、振動発生手段13のホーン22に薄膜12と対向する部分に貯留部14を形成している。さらに、流路部材15の周囲に所要の間隔を置いて気流35を流す気流路37を形成する気流路形成部材36を配置している。なお、図示を簡略化するため、薄膜12の

50

ノズル 11 は 1 個で示しているが、前述したように複数個設けられている。

また、図 10 に示すように、複数、例えば制御性の観点からは 100 ～ 1,000 個の液滴噴射ユニット 2 を、粒子形成部 3 を構成する乾燥塔貯留部 3A に並べて配置する。これにより、より生産性の向上を図ることができる。

【0078】

(円環状機械的振動手段)

図 11 は図 1 に示す装置において液滴噴射ユニットをリング式のものに代えたものである。

リング式の液滴噴射ユニット 2 について図 12 ～ 図 14 を参照して説明する。なお、図 12 は同液滴噴射ユニット 2 の断面説明図、図 13 は図 12 を下側から見た要部底面説明図、図 14 は液滴化手段の概略断面説明図である。

この液滴噴射ユニット 2 は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液 10 を液滴化して放出させる液滴化手段 11 と、この液滴化手段 11 にトナー組成液 10 を供給する貯留部（液流路）14 を形成した流路部材 15 とを備えている。

【0079】

液滴化手段 16 は、複数のノズル（吐出口）11 が形成された薄膜 12 と、この薄膜 12 を振動させる円環状の振動発生手段（電気機械変換手段）17 とで構成されている。ここで、薄膜 12 は、最外周部（図 14 の斜線を施して示す領域）をハンダ又はトナー組成液に溶解しない樹脂結着材料によって流路部材 15 に接合固定している。振動発生手段 17 は、この薄膜 12 の変形可能領域 16A（流路部材 15 に固定されていない領域）内の周囲に配されている。この振動発生手段 17 にはリード線 21、22 を通じて駆動回路（駆動信号発生源）23 から所要周波数の駆動電圧（駆動信号）が印加されることで、例えば撓み振動を発生する。

【0080】

液滴化手段 16 は、貯留部 14 に臨む複数のノズル 11 を有する薄膜 12 の変形可能領域 16A 内の周囲に円環状の振動発生手段 17 が配されていることによって、例えば図 15 に示す比較例構成のように振動発生手段 17A が薄膜 12 の周囲を保持している構成に比べて、相対的に薄膜 12 の変位量が大きくなり、この大きな変位量が得られる比較的大面積（ $\phi 1\text{ mm}$ 以上）の領域に複数のノズル 11 を配置することができ、これら複数のノズル 15 より一度に多くの液滴を安定的に形成して放出することができるようになる。

【0081】

図 11 では、液滴噴射ユニット 2 が 1 個配置されている例で図示しているが、好ましくは、図 16 に示すように、複数、例えば制御性の観点からは 100 ～ 1,000 個（図 16 では 4 個のみ図示）の液滴噴射ユニット 2 を、粒子形成部 3 の天面部 3A に並べて配置し、各液滴噴射ユニット 2 には配管 8A を原料収容部 7（共通液溜め）に通じさせてトナー組成液 10 を供給するようにする。これによって、一度により多くの液滴を放出させることができ、生産効率の向上を図ることができる。

【0082】

(液滴形成メカニズム)

次に、この液滴化手段としての液滴噴射ユニット 2 による液滴形成のメカニズムについて説明する。

上述したように液滴噴射ユニット 2 は、貯留部 14 に臨む複数のノズル 11 を有する薄膜 12 に、機械的振動手段である振動手段 13 によって発生した振動を伝播させて、薄膜 12 を周期的に振動させ、比較的大面積（ $\phi 1\text{ mm}$ 以上）の領域に複数のノズル 11 を配置し、それら複数のノズル 11 より液滴を安定的に形成して放出することができるようになる。

【0083】

図 17 に示すような単純円形膜 12 の周辺部 12A を固定した場合、基本振動は周辺が節になり、図 18 に示すように、薄膜の中心 O で変位 ΔL が最大（ ΔL_{max} ）となる断面形状となり、振動方向に周期的に上下振動する。

また、図 19、図 20 に示すような、より高次のモードが存在することが知られている。これらのモードは、円形膜内に、同心円状に節を 1 乃至複数持ち、実質的に軸対称な変形状である。また、図 21 に示すように、中心部が凸形状 12c とすることで液滴の進行方向を制御し、かつ振動振幅量を調整することが可能である。

【0084】

円形薄膜の振動により、円形膜各所に設けられたノズル近傍の液体には、膜の振動速度 V_m に比例した音圧 P_{ac} が発生する。音圧は、媒質（トナー組成液）の放射インピーダンス Z_r の反作用として生じることが知られており、音圧は、放射インピーダンスと膜振動速度 V_m の積で下記式（1）の方程式を用いて表される。

$$P_{ac}(r, t) = Z_r \cdot V_m(r, t) \quad (1)$$

膜の振動速度 V_m は時間とともに周期的に変動しているため時間（ t ）の関数であり、例えばサイン波形、矩形波形など、様々な周期変動を形成することが可能である。また、前述のとおり、膜の各所で振動方向の振動変位は異なっており、 V_m は、膜上の位置座標の関数でもある。本発明で用いられる膜の振動形態は、上述のとおり軸対象である。したがって、実質的には半径（ r ）座標の関数となる。

【0085】

以上のように、分布を持った膜の振動変位速度に対して、それに比例する音圧が発生し、音圧の周期的変化に対応してトナー組成液が、気相へ吐出される。

気相へ周期的に排出されたトナー組成液は、液相と気相との表面張力差によって球体を形成するため、液滴化が周期的に発生する。

【0086】

液滴化を可能とする膜の振動周波数としては 20 kHz ～ 2.0 MHz の領域が用いられ、50 kHz ～ 500 kHz の範囲がより好適に用いられる。20 kHz 以上の振動周期であれば、液体の励振によって、トナー組成液中の顔料やワックスなどの微粒子の分散が促進される。

更には、前記音圧の変位量が、10 kPa 以上となることによって、上述の微粒子分散促進作用がより好適に発生する。

【0087】

ここで、形成される液滴の直径は、前記膜のノズル近傍における振動変位が大きいほど大きくなる傾向にあり、振動変位が小さい場合、小滴が形成されるか、または液滴化しない。このような、各ノズル部位における液滴サイズのばらつきを低減するためには、ノズル配置を、膜振動変位の最適な位置に規定することが必要である。

【0088】

本発明においては、図 18 ～ 20 で説明されるように、前記機械的振動手段により発生するノズル近傍における膜の振動方向変位 ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{max} / \Delta L_{min})$ が、2.0 以内である部位にノズルが配置することにより、上記液滴サイズのばらつきを、高画質な画像を提供することのできるトナー微粒子として必要な領域に保てることを見出した。

トナー組成液の条件を変更し、粘度 20 mPa・s 以下、表面張力 20 乃至 75 mN/m の領域においてサテライトの発生開始領域が同様であったことから、前記音圧の変位量が、500 kPa 以下であることが必要となる更に好適には、100 kPa 以下である。

【0089】

（その他の液滴形成方法）

均一な粒度のトナーを得る製造方法として溶解乃至分散液を貯留部へ定量的に供給し、貯留部の一部に接する振動手段により前記貯留部に振動を加えながら、貯留部に設けた複数の貫通孔より該原料液体を造粒空間に放出し、原料流体を柱状から括れ状態を経て液滴化する手段等が挙げられる。

以下、図 22、図 23 に基づいてこの方式について述べる。

【0090】

前記貯留部は、少なくとも、前記トナー組成物含有液を加圧された状態において保持さ

れる必要があるため、S U S、アルミなどの金属等の部材からなり、1 0 M P a 程度の耐圧性があることが望ましいが、これに限るものではない。また、例えば、図 2 3 に示すように、貯留部へ液を供給する配管 8 で接続され、貫通孔を有する板を保持する機構 9 とを設けた構造が望ましい。また、貯留部全体を振動する振動手段 2 が、前記貯留部に接している。振動手段には振動発生装置 1 0 と導電線 1 1 によって接続されており、制御される形態が望ましい。貯留部内の圧力調整を行ったり、内部の気泡を除去するための開放弁 1 2 を設けることが、液柱の安定形成を行う上で好ましい。

【0091】

前記振動手段 2 は、一つの振動手段により、該貫通孔を有する貯留部全体を励振させるのが好ましい。

10

前記貯留部 1 に振動を与える振動手段 2 としては、確実な振動を一定の周波数で与えることができるものであれば特に制限はなく、適宜選択して使用することができるが、上述の観点から、例えば、前記貫通孔が、圧電体の伸縮により一定の周波数で振動されるのが好ましい。

【0092】

前記圧電体は、電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する機能を有する。具体的には、電圧を印加することにより、伸縮し、この伸縮により、貫通孔を振動させることができる。

前記圧電体としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）等の圧電セラミックスが挙げられるが、一般に変位量が小さい為、積層して使用されることが多い。この他にも、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等の圧電高分子や、水晶、L i N b O ₃、L i T a O ₃、K N b O ₃、等の単結晶、などが挙げられる。

20

【0093】

前記一定の周波数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 0 0 k H z 乃至 1 0 M H z が好ましく、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させる観点から、2 0 0 k H z 乃至 2 M H z がより好ましい。

【0094】

前記振動手段 2 は、貯留部と接しており、貯留部は貫通孔を有する板が保持されており、前記振動手段と貫通孔を有する板は、貫通孔から発生する液柱に振動を均一に与える観点から、平行に配置されていることが最も好ましく、振動の過程における変形が起こっても、その関係は傾きが 1 0 ° 以内に保たれることが望ましい。

30

前記貫通孔 4 は、1 個のみ設けても粒子生産は可能であるが、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を効率よく発生させる観点から、複数個設け、各貫通孔から吐出される液滴を、一の溶媒除去設備、図 2 2 に示した例では、溶媒除去設備 6 で乾燥させるのが好ましい。

【0095】

更なる生産性の向上の観点から、前記振動手段を有する貯留部も複数設けることが、より好ましい。この際、トナー粒子の生産性は、単位時間あたりに発生する液滴の個数（周波数）と、振動手段の数と、1 つの振動手段により作用する貫通孔の数の積で決定されるが、操作性の観点から、可能な限り 1 つの振動手段により作用する貫通孔の数、つまり 1 つの貯留部の有する貫通孔の数が多ければよいが、無制限に多いと、粒子径の均一性を保てない。従って、前記一個の振動手段により振動させる一個の貯留部に付随する貫通孔の個数としては、生産性と制御性の観点から、1 0 乃至 1 0 , 0 0 0 であるのが好ましい。

40

極めて均一な粒子径を有する微小液滴をより確実に発生させるために、より好ましくは、1 0 乃至 1 , 0 0 0 であることが望ましい。

【0096】

前記振動手段 2 の一部を、固定支持するための支持手段 3 は、装置に貯留部及び振動手段を固定するために設けられており、材質に限定は特に無いが、金属などの剛体であればよい。必要によっては余分な共振による貯留部の振動の乱れを発生させないために、振動緩和材としてのゴム材、樹脂材などが一部に設けられることもできる。

50

【0097】

液滴形成手段である前記貫通孔4は、先にも述べたように、前記トナー組成物原料流体を、液柱として吐出させる部材である。前記貫通孔の材質及び形状としては、特に制限はなく、適宜選択した形状とすることができるが、例えば、吐出孔が、厚み5～50 μm の金属板で形成され、かつ、その開口径が1～40 μm であることが、前記トナー組成物原料流体中に含まれる1 μm 以下の微粒子分散物を閉塞させることなく、かつ100kHz以上の振動周波数で極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させることを両立させる観点から好ましい。これは、前記液滴化現象により安定的に液滴を得ることが可能な周波数領域は、実質上貫通孔の直径が大きくなるにつれて減少するため、生産性を考慮して、100kHz以上の振動周波数を想定している。

10

なお、前記開口径は、真円であれば直径を意味し、楕円であれば短径を意味する。

【0098】

前記共通液室へ液を供給する手段5としては、チューブポンプ、ギアポンプ、ロータリーポンプ、シリンジポンプなどの定量ポンプであることが望ましい。また、圧縮空気などによって加圧し送液するタイプのポンプであってもよい。これら液供給手段で前記共通液室は前記トナー組成物原料流体で満たされ、更に液滴化可能な圧力まで昇圧することが可能である。液圧力はポンプ付属の圧力ゲージまたは専用の圧力センサにて測定が可能である。

【0099】

(複数のノズルを有する薄膜)

20

ノズルを有する薄膜は、先にも述べたように、トナー用材料の溶解乃至分散液を、吐出させて液滴とする部材である。

この薄膜12の材質、ノズル11の形状としては、特に制限はなく、適宜選択した形状とすることができるが、例えば、薄膜12は厚み5～500 μm の金属板で形成され、かつ、ノズル11の開口径が3～30 μm であることが、ノズル11からトナー組成液10の液滴を噴射させるときに、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させる観点から好ましい。なお、前記ノズル11の開口径は、真円であれば直径を意味する。

【0100】

以上の液滴形成手段を用いることにより均一な粒度の噴霧粒子を得ることが可能となり、分級工程を必要としない高効率、低コストなトナー製造手段を得ることが可能となる。

30

【0101】

(乾燥手段)

液滴化されたトナー組成物含有液は次いで溶媒除去設備において溶媒を除去してトナー粒子とする。この溶媒除去設備は上記した各方式によって得られた液滴について共通のものであるので、これを図1に基づいて説明する。

なお、以下では、「恒率乾燥」及び「減率乾燥」という用語を用いているがこの用語について説明する。一般に、水分を含有する材料を乾燥用気体と接触させて加熱乾燥するとき、初期の予熱期間を経過すると直線的に含水率Wが減少する恒率乾燥期間を経て、含水率が直線的に低下せず飽和していく減率乾燥期間となる。液滴化したトナーについては水分を除去するのではなく溶媒を除去するのであるが、溶媒を除去する際にも前記と同様の現象がおこるので、本明細書においては、初期の予熱期間を経過して含水率が直線的に減少する脱溶媒現象を恒率乾燥といい、含水率が直線的に低下せず飽和していく脱溶媒現象を「減率乾燥」という。

40

【0102】

(恒率乾燥手段)

恒率乾燥手段である前記溶媒除去設備3としては、液滴31の溶媒を除去することができれば特に制限はないが、液滴13飛翔方向と同方向に乾燥気体35を流すことにより気流を発生させ、該気流により、液滴31を溶媒除去設備3内で搬送させると共に、該搬送中に前記液滴31中の溶媒を除去させることにより、噴霧乾燥粒子(トナー粒子)Tを形成するのが好ましい。なお、ここで、「乾燥気体」とは、大気圧下の露点温度が-10℃

50

以下の状態の気体を意味する。前記乾燥気体としては、液滴 31 を乾燥可能な気体であれば特に制限はなく、例えば、空気、窒素ガス、などが好適に挙げられる。

【0103】

前記乾燥気体の温度は、乾燥効率の面においてはより高温である方が好ましく、また噴霧乾燥の特性上、使用する溶媒の沸点以上の乾燥気体を使用したとしても、乾燥途中の恒率乾燥領域では液滴温度が溶媒沸点以上に上昇することはなく、得られるトナーに熱的損傷を与えることはない。しかしながら、トナーの主構成材料が熱可塑性樹脂であることから、乾燥後すなわち減率乾燥領域において、使用する樹脂のガラス転移点以上の乾燥気体にさらされると、トナー同士が熱融着を発生したり、形状が球形化したりしてしまう。したがって、前記乾燥気体の温度は、乾燥後の品温が 50℃未満となるように風量、吐出液量と兼ねて最適化することが望ましい。

10

【0104】

(噴霧乾燥粒子捕集部)

前記トナー捕集部 4 は、噴霧乾燥粒子を効率的に捕集し、搬送する観点から、噴霧乾燥粒子製造装置の底部に設けられた部材である。

前記噴霧乾燥粒子捕集部 4 の構造としては、噴霧乾燥粒子を捕集できれば特に制限はなく、適宜選択することができるが、上述の観点から、図示の例のように、開口径が漸次縮小するテーパ面 41 を有してなり、該開口径が入口部より縮小した出口部から、噴霧乾燥粒子 T を、乾燥気体 41 を用い、該乾燥気体 41 の流れを形成し、該乾燥気体の流れにより、噴霧乾燥粒子を噴霧乾燥粒子貯蔵容器に移送させるのが好ましい。

20

前記移送の方法としては、図示の例のように、乾燥気体により、噴霧乾燥粒子 T を噴霧乾燥粒子貯蔵容器 6 に圧送してもよいし、噴霧乾燥粒子貯蔵容器側から噴霧乾燥粒子 T を吸い込んでもよい。

【0105】

前記乾燥気体の流れとしては、特に制限はないが、遠心力を発生させて確実に噴霧乾燥粒子 T を移送できる観点から、渦流であることが好ましい。

さらに、該噴霧乾燥粒子 T の搬送をより効率的に行う観点から、噴霧乾燥粒子捕集部 4、及び噴霧乾燥粒子捕集容器 6 が、導電性の材料で形成され、かつ、これらがアースに接続されているのがより好ましい。また、前記トナー製造装置は、防爆仕様であることが好ましい。

30

【0106】

(減率乾燥及び外添剤混合手段)

本発明のトナー製造方法は減率乾燥手段を前記恒率乾燥手段と別途に設ける。恒率乾燥工程中の噴霧粒子温度を使用する樹脂のガラス転移点未満とすると、恒率乾燥工程後の噴霧粒子には 10000 ppm 以上の溶媒が残留する。残留する残留溶媒を効率的に除去するのは非常に困難である。

そのような残留溶媒値の噴霧粒子をトナーとして用いることは臭気、安全性等の問題が発生する。その為に残留溶媒値を 200 ppm 未満にする必要がある。好ましくは 50 ppm 未満である。

【0107】

40

減率乾燥手段としては伝導伝熱式攪拌乾燥機、流動層乾燥機、移動層乾燥機等が用いられる。通常噴霧乾燥粒子の有機低分子物質の融解温度は使用する樹脂のガラス転移点以上であるため、減率乾燥時の乾燥温度は使用する樹脂のガラス転移点 T_g よりも低い温度であることが好ましく、さらに好ましくは 10℃以上低い温度が好ましい。また、乾燥効率を上げるために常温以上の乾燥温度であることが好ましい。更に好ましくは使用する樹脂のガラス転移点 T_g - 20℃以上好ましい。

【0108】

本発明は恒率乾燥工程後の噴霧乾燥物の残留溶媒値が 10000 ppm 以上の状態で体積平均粒径が 50 nm 以上の外添剤を混合し、減率乾燥工程を経て 200 ppm 未満とすること特徴とする。残留溶媒値が 10000 ppm 以上の噴霧粒子に外添剤を混合するこ

50

とにより噴霧粒子間のスペーサーとなることで粒子同士の凝集、結着を防ぎ、更には噴霧粒子の表面が乾燥気体に晒されることにより乾燥効率を大幅に向上させることが可能である。

このときの外添剤の体積平均粒径は50nm以上必要であり、好ましくは100nm以上である。50nm未満の粒子は混合後すぐに噴霧粒子に埋没しすぐにスペーサー効果がなくなってしまう。

【0109】

また（外添剤）でも前述したが50nm以上の外添剤はスペーサー効果を付与し、現像性、転写性を向上させるが、一方でトナー粒子から離脱しやすく、離脱した外添剤は画像形成装置内で感光体、転写体等に固着しフィルミングの原因となる問題がある。トナー粒子残留溶媒値が10000ppm以上の状態で混合することにより、トナー粒子表面が若干可塑化された状態で混合可能なためその一部が埋め込まれ離脱率が大きく減少し、更に50nm以上と比較的大きい粒径のせいか完全にトナー粒子に埋没することなく、そのスペーサー効果は維持された状態を作り出すことが可能となる。また、10000ppm未満での混合は離脱率を抑制することが困難となる。

【0110】

前記外添剤混合工程と減率乾燥工程は例えば伝導伝熱攪拌乾燥方式の減率乾燥を用いることにより同時に行うことが可能である。その装置の一例として大川原製作所のリボコンが挙げられる。外添剤の混合と減率乾燥を同工程で行うことにより、より効率的にトナー粒子を得ることが可能となる。

【0111】

減率乾燥にはストリップング法が効果的である。ストリップング法とは残留溶媒を除供する手段として水蒸気に暴露させ、樹脂と溶媒との親和性を低下させると共に溶媒と水との共沸現象を利用して乾燥を促進する手法であり、溶媒を用いた造粒法では乾燥時に一般的に用いられる手法である。ストリップングにより残留溶媒を除去した後水分乾燥することで残留溶媒値は飛躍的に減少する。

【0112】

以下、本発明の電子写真用トナーを用いる画像形成装置を図面に示した実施の形態により詳細に説明する。

図24は、本発明に係る電子写真式画像形成装置の一実施の形態であるカラー画像形成装置の内部構成図の一例を示す。この具体例はタンデム型間接転写方式の電子写真複写装置であるが、本発明の画像形成装置は二成分現像剤を用いた電子写真方式の全てに適用されるものであり、本具体例に限ったものではない。図中符号100は複写装置本体、200は複写装置本体100を載せる給紙テーブル、300は複写装置本体100上に取り付けるスキャナ（読取り光学系）、400はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置（ADF）である。複写装置本体100の中央位置には、横方向へ延びる無端ベルト状の中間転写体10を設ける。そして、図示例では中間転写体を3つの支持ローラ14、15、16に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。

【0113】

この図示例では、3つの支持ローラの中で、第2の支持ローラ15の左に、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置17を設ける。また、3つの支持ローラの中で第1の支持ローラ14と第2の支持ローラ15間に張り渡した中間転写体10上には、その搬送方向に沿って、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの4つの画像形成手段18を横に並べて配置してタンデム画像形成部20を構成する。タンデム画像形成部20の直上には、図24に示すように、さらに露光装置21を設ける。一方、中間転写体10を挟んでタンデム画像形成部20と反対の側には、2次転写装置22を備える。2次転写装置22は、図示例では、2つのローラ23間に、無端ベルトである2次転写ベルト24を掛け渡して構成し、中間転写体10を介して第3の支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写体10上の画像をシートに転写する。2次転写装置22の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置25を設ける。定着装置

25は、無端ベルトである定着ベルト26に加圧ローラ27を押し当てて構成する。上述した2次転写装置22は、画像転写後のシートをこの定着装置25へと搬送するシート搬送機能も備えている。なお、図示例では、このような2次転写装置22および定着装置25の下に、上述したタンデム画像形成部20と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置28を備える。さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置400の原稿台30上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じてそれで押さえる。

【0114】

不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス32上へと移動させた後、他方コンタクトガラス32上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ300を駆動し、第1走行体33および第2走行体34を走行する。そして、第1走行体33で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第2走行体34に向け、第2走行体34のミラーで反射して結像レンズ35を通して読取りセンサ36に入れ、原稿内容を読み取る。また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ14、15、16のうちの1つを回転駆動して他の2つの支持ローラを従動回転し、中間転写体10を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段18でその感光体40を回転して各感光体40上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体10の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体10上に合成カラー画像を形成する。

【0115】

一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル200の給紙ローラ42の1つを選択回転し、ペーパーバンク43に多段に備える給紙カセット44の1つからシートを繰り出し、分離ローラ45で1枚ずつ分離して給紙路46に入れ、搬送ローラ47で搬送して複写機本体100内の給紙路48に導き、レジストローラ49に突き当てて止める。そして、中間転写体10上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転し、中間転写体10と2次転写装置22との間にシートを送り込み、2次転写装置22で転写してシート上にカラー画像を記録する。画像転写後のシートは、2次転写装置22で搬送して定着装置25へと送り込み、定着装置25で熱と圧力とを加えて転写画像を定着した後、切換爪55で切り換えて排出ローラ56で排出し、排紙トレイ57上にスタックする。または、切換爪55で切り換えてシート反転装置28に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録した後、排出ローラ56で排紙トレイ57上に排出する。一方、画像転写後の中間転写体10は、中間転写体クリーニング装置17で、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成部20による再度の画像形成に備える。

【0116】

さて、上述したタンデム画像形成部20において、個々の画像形成手段18は、ドラム状の感光体40のまわりに、帯電装置60、現像装置61、1次転写装置62などを備えている。感光体クリーニング装置63は少なくともブレードクリーニング部材を持つ。また、現像装置61は、図25に示すように現像剤容器65内に、現像剤攪拌・搬送手段としてのトナー補給側攪拌スクリュウ66、現像剤担持体側攪拌スクリュウ67、現像剤担持体（現像ローラ）68、ドクタブレード77を備える。第一の現像剤攪拌室86の容器外壁には図示しない補給口を設けて図示しないトナー補給装置からトナーが供給される。トナー補給側の攪拌スクリュウ66は、トナー補給装置から補給されたトナーと現像剤容器65内の現像剤（磁性粒子とトナーとを有する二成分現像剤）とを攪拌、搬送する。また、第二の現像剤攪拌室87（現像剤担持体側）の攪拌スクリュウ67は、現像剤容器65内の現像剤を攪拌、搬送する。（以後、第二の現像剤攪拌室を現像側攪拌室と呼ぶ。）補給側攪拌室と現像側攪拌室は図26に示すように仕切り板80で仕切られており、両端部に現像剤の受け渡す開口部がある。現像側攪拌室の現像剤は現像スリーブに汲み上げら

れ、ドクタブレードによって量を規制され潜像担持体である感光体との摺擦部に供給される。この時、ドクタブレードにより現像剤は最も大きな摺擦力を与えられる。

【0117】

図27に本発明の電子写真用トナーを用いたプロセスカートリッジの概略構成を示す。図27において、210はプロセスカートリッジ全体を示し、211は感光体、212は帯電手段、213は現像手段、214はクリーニング手段を示す。

本発明においては、上述の感光体211、帯電装置手段212、現像手段213及びクリーニング手段214等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

10

【0118】

本発明の電子写真用トナーを用いたプロセスカートリッジを有する画像形成装置の一例としては、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光光を受ける。こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は現像手段によりトナーで現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。

20

像転写後の感光体の表面は、少なくともブレードクリーニング部材を持つクリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【実施例】

【0119】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

本実施例では酢酸エチルを有機溶媒として用いた。

【0120】

（実施例及び比較例にて用いられる樹脂）

30

（a）ポリエステル樹脂A：DIC社製 試作品69. 3℃

1%固形分液ヘイズ値2. 8% 30%固形分液ヘイズ値0. 8%

（b）ポリエステル樹脂B：三洋化成社製 試作品 軟化点62. 4℃

1%固形分液ヘイズ値5. 2% 30%固形分液ヘイズ値1. 2%

（c）スチレンアクリル樹脂：三洋化成社製 試作品 軟化点75. 3℃

1%固形分液ヘイズ値0. 1% 30%固形分液ヘイズ値0. 3%

（d）アクリルウレタン樹脂：日本ポリウレタン社製 試作品 軟化点測定不可

1%固形分液ヘイズ値0. 1% 30%固形分液ヘイズ値0. 3%

（e）フェノールノボラック樹脂：DIC社製 TD-2090 軟化点120℃

1%固形分液ヘイズ値0. 1% 30%固形分液ヘイズ値0. 1%

40

（f）帯電制御樹脂A：藤倉化成社製 FCA-2508N 試作品 軟化点測定不可

1%固形分液ヘイズ値0. 3% 30%固形分液ヘイズ値0. 9%

【0121】

（酢酸エチル中での各相溶性）

各樹脂、酢酸エチルを1：1：18の混合比で溶解させた溶解液のヘイズ値が3%未満を○、3%以上を×とした。

上記の試験結果を表1に示す。

【0122】

【表 1】

	a	b	c	d	e	f
a	---	○	×	○	○	○
b	---	---	×	○	○	○
c	---	---	---	○	○	○
d	---	---	---	---	○	○
e	---	---	---	---	---	○
f	---	---	---	---	---	---

10

【0123】

(乾燥後の各相溶性)

各樹脂、酢酸エチルを1：1：18の混合比で溶解させた溶解液を噴射乾燥した粉体断面をTEM観察し、樹脂の分離が確認できる場合を○、確認できない場合を×とした。

上記の試験結果を表2に示す。

【0124】

【表 2】

	a	b	c	d	e	f
a	---	×	○	○	○	○
b	---	---	○	○	○	○
c	---	---	---	○	○	○
d	---	---	---	---	○	○
e	---	---	---	---	---	×
f	---	---	---	---	---	---

20

【0125】

(着色剤分散液の作成)

[着色剤分散液A]

シアン顔料 (P. B. 15：3 東洋インキ社製 PFG7351) 10部

着色剤分散剤A (味の素社製試作品) 1部

酢酸エチル 39部

を混合攪拌した液を1mm径のジルコニアビーズを用いてボールミルにて分散し、該分散液に

(a) ポリエステル樹脂A 9部

酢酸エチル 41部

を混合攪拌し溶解させた溶解液を投入後、ペイントシェーカーにて8時間分散し着色剤分散液Aを得た。

40

【0126】

[着色剤分散液B]

シアン顔料 (P. B. 15：3 東洋インキ社製 PFG7351) 10部

着色剤分散剤A (味の素社製試作品) 1部

酢酸エチル 39部

を混合攪拌した液を1mm径のジルコニアビーズを用いてボールミルにて分散し、該分散液に

(b) ポリエステル樹脂B 9部

酢酸エチル 41部

を混合攪拌し溶解させた溶解液を投入後、ペイントシェーカーにて8時間分散し着色剤分

50

散液 B を得た。

【0127】

[着色剤分散液 C]

シアン顔料 (P. B. 15 : 3 東洋インキ社製 P F G 7 3 5 1) 10 部

着色剤分散剤 B (味の素社製試作品) 1 部

酢酸エチル 39 部

を混合攪拌した液を 1mm 径のジルコニアビーズを用いてボールミルにて分散し、該分散液に

(d) アクリルウレタン樹脂 9 部

酢酸エチル 41 部 10

を混合攪拌し溶解させた溶解液を投入後、ペイントシェーカーにて 8 時間分散し着色剤分散液 C を得た。

【0128】

[着色剤分散液 D]

マゼンタ顔料 (P. R. 269 DIC 社製 1022KB) 10 部

着色剤分散剤 B (E F K A 社製) 1 部

酢酸エチル 39 部

を混合攪拌した液を 1mm 径のジルコニアビーズを用いてボールミルにて分散し、該分散液に

(e) フェノールノボラック樹脂 9 部 20

酢酸エチル 41 部

を混合攪拌し溶解させた溶解液を投入後、ペイントシェーカーにて 8 時間分散し着色剤分散液 D を得た。

【0129】

(離型剤分散液の作成)

次に、結着樹脂としての樹脂、及びワックスを添加した下記組成からなる分散液を調製した。

結着樹脂としてのポリエステル樹脂 A 300 質量部、パラフィンワックス (H P E - 11) 90 質量部、マレイン酸変性パラフィンワックス (P - 166) 10 質量部を、酢酸エチル 600 質量部に、攪拌羽を有するミキサーを使用して、10 分間攪拌を行い、分散させた後、ダイノミルを用いて 8 時間分散を施した。 30

【0130】

(トナー組成物含有液の作成)

[トナー組成物含有液 A の調製] (比較例)

着色剤分散液 A 50 質量部

ワックス分散液 50 質量部

(a) ポリエステル樹脂 A 70 質量部

酢酸エチル 830 質量部

を混合、ホモミキサーで攪拌し固形分 10 % トナー組成物含有液 A を作成した。

トナー組成物含有液 A は作成直後、室温放置 3 日後でも安定した分散状態を保っていた。 40

【0131】

[トナー組成物含有液 B の調製] (比較例)

着色剤分散液 B 50 質量部

ワックス分散液 50 質量部

(a) ポリエステル樹脂 A 70 質量部

酢酸エチル 830 質量部を混合、ホモミキサーで攪拌し固形分 10 % トナー組成物含有液 A を作成した。

トナー組成物含有液 B は作成直後は安定した分散状態を保っていたが、室温放置 3 日後に 50

は着色剤が沈降し、透明な上澄液が生じていた。

【0132】

[トナー組成物含有液Cの調製] (実施例)

着色剤分散液C	50質量部
ワックス分散液	50質量部
(a) ポリエステル樹脂A	70質量部
酢酸エチル	830質量部

を混合、ホモミキサーで攪拌し固形分10%トナー組成物含有液Aを作成した。

トナー組成物含有液Cは作成直後、室温放置3日後でも安定した分散状態を保っていた。

10

【0133】

[トナー組成物含有液Dの調製] (実施例)

着色剤分散液D	50質量部
ワックス分散液	50質量部
(a) ポリエステル樹脂A	70質量部
酢酸エチル	830質量部

を混合、ホモミキサーで攪拌し固形分10%トナー組成物含有液Dを作成した。

トナー組成物含有液Dは作成直後、室温放置3日後でも安定した分散状態を保っていた。

20

【0134】

[トナー組成物含有液Eの調製] (比較例)

着色剤分散液B	50質量部
ワックス分散液	50質量部

(c) スチレンアクリル樹脂 70質量部、酢酸エチル830質量部を混合、ホモミキサーで攪拌し固形分10%トナー組成物含有液Eを作成した。

トナー組成物含有液Eは作成直後に着色剤が凝集し、室温放置10分で着色剤が沈降し、透明な上澄液が生じていた。

【0135】

[トナー組成物含有液Fの調製] (比較例)

トナー組成物含有液Aに(f) 帯電制御樹脂A0.5質量部、酢酸エチル9.5質量部を混合攪拌しトナー組成物含有液Fを作成した。

30

トナー組成物含有液Fは作成直後に着色剤が凝集し、室温放置10分で着色剤が沈降し、透明な上澄液が生じていた。

【0136】

[トナー組成物含有液Gの調製] (実施例)

トナー組成物含有液Cに(f) 帯電制御樹脂A0.5質量部、酢酸エチル9.5質量部を混合攪拌しトナー組成液Gを作成した。

トナー組成物含有液Gは作成直後、室温放置3日後でも安定した分散状態を保っていた。

40

各トナー組成物含有液における結着樹脂と着色剤樹脂との組み合わせ、及び分散状態についての結果をまとめると次の表3に示すとおりである。

トナー組成物含有液Cの室温放置3日後の状態を示す図を図28Cとして、また、トナー組成物含有液Aの室温放置3日後の状態を示す図を図28Dとして示した。

【0137】

【表 3】

	着色剤 分散樹脂	結着樹脂	その他樹脂	分散状態 (室温放置3日後)
トナー組成物含有液A (比較例)	a	a	—	安定
トナー組成物含有液B (比較例)	b	a	—	3日後に着色剤沈降
トナー組成物含有液C (実施例)	d	a	—	安定
トナー組成物含有液D (実施例)	e	a	—	安定
トナー組成物含有液E (比較例)	b	c	—	10分で着色剤沈降
トナー組成物含有液F (比較例)	a	a	f	10分で着色剤沈降
トナー組成物含有液G (実施例)	d	a	f	安定

10

【0138】

(トナー母体の作成)

作成したトナー組成物含有液のうち作成直後では分散状態を保つトナー組成物含有液A, B, C, D, Gを図1、図11、図22に示した電子写真用トナー製造装置を用いて噴霧乾燥させてトナー母体A, B, C, D, G、A', B', C', D', G'、A'', B'', C'', D'', G''を得た。

【0139】

[トナー母体A, B, C, D, Gの製造]

20

具体的には上述の方法で製造されるが、貯留部へ定量的に供給し、貯留部の一部に接する振動手段により、前記貯留部を介してトナー組成物含有液を励振しながら、貯留部に設けた複数の貫通孔より該トナー組成物含有液を造粒空間に放出し、トナー組成物含有液を柱状から括れ状態を経て液滴化し、該液滴を造粒空間において固体粒子に変化させる振動チャンバーノズルヘッド(図23参照)を用いた噴霧手段を用いて噴霧乾燥した後、流動層乾燥機にて50℃雰囲気中で減率乾燥してトナー母体A, B, C, D, Gを作成した。

【0140】

[トナー母体A', B', C', D', G'の製造]

更にチャンバーノズルヘッドを用いた噴霧手段の代わりにトナー組成物含有液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルを有する薄膜を機械的振動手段によって振動させることによって該薄膜のノズルから前記トナー組成液を周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化する機械的縦振動手段の液噴射ユニット(図1参照)を用いた噴霧手段を用いて噴霧乾燥した後、流動層乾燥機にて50℃雰囲気中で減率乾燥してトナー母体A', B', C', D', G'を作成した

30

更にリング式の液滴噴射ユニット(図11参照)を用いた噴霧手段を用いて噴霧乾燥した後、流動層乾燥機にて50℃雰囲気中で減率乾燥してトナー母体A'', B'', C'', D'', G''を作成した。

【0141】

このトナー母体の作成時にトナーの製造安定性について評価を行った。トナー母体粒子を1.0kg得るためにトナー材料液10kgを連続噴霧したときのノズルヘッドの流量安定性を10kg吐出後流量/初期流量にて評価を行い99%を以上を安定性が高いとして○、95%未満を安定性が得られていないとして×評価した。

40

また、得られたトナー母体のTEM断面観察を行い、トナー内部の顔料分散状態及び結着樹脂と着色剤分散用樹脂の分離状態を確認した。

図28AにトナーCの、図28BにトナーAのそれぞれの断面写真を示した。

【0142】

更に、得られたトナー母体の耐熱保存性試験を行った。耐熱保存性試験は以下の条件で行った。

測定装置：針入度試験機(日科エンジニアリング)、ダイヤルゲージ、針、針保持具、重り、架台、水準器、水平調整ネジ、タッピングマシン、30mlスクリュースバイアル、

50

恒温槽

【0143】

試験の手順は以下の通りである。

- (1) 30mlスクリーブバイアルにトナー母体を10g入れ蓋をする。
- (2) そのスクリーブバイアルをタッピングマシンにセットし100回タッピングする。
- (3) タッピング後の資料を槽内温度50℃とした恒温槽に24時間放置する。
- (4) 恒温槽から取り出し、23℃環境に2時間放置する。
- (5) 放置後蓋を開け針入度試験機にセットする。
- (6) 落下した針のトナー層に刺さった深さを読み取る。
- (7) 10回測定し平均値を求める。

10

針の進入した深さが深いほどトナーの耐熱保存性が優れている。ここでは3mm以上を合格、3mm未満を不合格とした。

試験結果を表4に示す。

【0144】

【表4】

		10kg吐出後流量 /初期流量(%)		内部の樹脂 分離状態	内部の顔料 分散状態	耐熱保存性 結果
チャンバー	トナー母体A	94.3%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体B	91.3%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体C	99.8%	○	分離	良好	5mm
	トナー母体D	99.5%	○	分離	良好	4mm
	トナー母体G	101%	○	分離	良好	貫通
ホーン	トナー母体A'	93.8%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体B'	93.5%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体C'	99.8%	○	分離	良好	5mm
	トナー母体D'	100%	○	分離	良好	5mm
	トナー母体G'	99.6%	○	分離	良好	貫通
リング	トナー母体A''	94.5%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体B''	92.2%	×	相溶	凝集	1mm
	トナー母体C''	99.2%	○	分離	良好	6mm
	トナー母体D''	99.5%	○	分離	良好	5mm
	トナー母体G''	99.3%	○	分離	良好	貫通

20

30

【0145】

(トナーの作成)

各噴射手段を用いたトナー母体A、B、C、D、G、A'、B'、C'、D'、G'、A''、B''、C''、D''、G''の記号が同じトナー母体は同材料構成、同状態の為、基本的には同じ特性を示す。以下ではトナー母体A、B、C、D、G、について外添剤の混合を行いトナーを作成した例を評価する。

40

トナー母体A、B、C、Dに100質量部に対しH1303（疎水化シリカ）1.5質量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーA、B、C、Dを得た。前記外添剤は流動性の付与及び帯電特性の調整の為混合した。

トナー母体Gは、母体の帯電能力が優れており、耐熱性も向上しているため外添剤での帯電能力の必要がなく、流動性の調整の為、トナー母体G 100質量部に対しH1303（疎水化シリカ）0.5質量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.5質量部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーGを得た。

50

【0146】

(現像剤の作成)

本発明のトナーは一成分現像剤、二成分現像剤どちらかに限られるものではないが、本実施例では下記のキャリアとトナー：キャリアが7：93となるよう混合し二成分現像剤A、B、C、D、Gとして評価を行った。

【0147】

(キャリア)

芯材：平均粒径35ミクロンの球形フェライト粒子

コート材：シリコーン樹脂とメラミン樹脂の混合物

【0148】

タンデム型カラー電子写真装置（「Imagio Neo C350」；株式会社リコー製）によって以下の評価を行った。

前記装置の現像ユニットに現像剤を投入し、付着量 0.3 mg/cm^2 に調整した $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ のベタ画像を特菱アート（三菱製紙社製110K紙）に光沢度30となる定着温度で出力し、1枚目、10枚目、100枚目、1000枚目、10000枚目についてX-Rite 918にてID及び $L^*a^*b^*$ を測定し画質評価を行い、平均値及びバラツキを評価した。トナー粒子内の顔料分散状態は画像のID、彩度 $c^* (\sqrt{a^{*2}+b^{*2}})$ に表れ、分散状態が優れているほど値が大きくなる。

試験結果を表5に示す。

【0149】

【表5】

	ID	a^*	b^*	c^*	判定
トナーA	1.52 ± 0.5	-39.0 ± 1.0	-45.0 ± 3.0	59.8 ± 2.0	×
トナーB	1.38 ± 0.8	-39.0 ± 1.5	-43.6 ± 5.0	59.0 ± 3.0	×
トナーC	1.69 ± 0.3	-40.2 ± 0.5	-50.0 ± 1.0	64.2 ± 1.0	○
トナーD	1.67 ± 0.3	-40.0 ± 0.5	-49.9 ± 1.0	64.0 ± 1.0	○
トナーG	1.66 ± 0.3	-40.2 ± 0.5	-50.0 ± 1.0	64.2 ± 1.0	○

【0150】

以上により本発明はノズルより噴霧されたトナーにおいて、安定連続噴霧性を持ち、トナーとしても高安定高画質を併せ持つトナーであることは明らかである。また本発明のトナー製造法により単分散であり安定した定着性を持つトナーが作成可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0151】

本発明のトナーによれば高品質の画像を形成することができ、また、本発明のトナーの製造方法によれば高い生産性でトナーを製造することができるので、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像するための現像剤用のトナー及びその製造方法として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0152】

【図1】本発明に係るトナーの製造方法を適用した本発明に係るトナーの製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの説明に供する拡大説明図である。

【図3】図2を下側から見た底面説明図である。

【図4】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するステップ型のホーン型振動子の例を示す模式的説明図である。

【図5】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するエクスポネンシャル型のホーン型

振動子の例を示す模式的説明図である。

【図 6】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するコニカル型のホーン型振動子の例を示す模式的説明図である。

【図 7】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの他の例の説明に供する拡大説明図である。

【図 8】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの更に他の例の説明に供する拡大説明図である。

【図 9】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの更にまた他の例の説明に供する拡大説明図である。

【図 10】図 9 の液滴噴射ユニットを複数個配置した例の説明に供する説明図である。

【図 11】本発明に係るトナーの製造方法を適用した本発明に係るトナーの製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。

【図 12】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの説明に供する拡大説明図である。同じく薄膜の中央部に凸部を形成した場合の説明図である。

【図 13】図 13 を下側から見た底面説明図である。

【図 14】同液滴噴射ユニットの液滴化手段の拡大断面説明図である。

【図 15】比較例構成に係る液滴化手段の拡大断面説明図である。

【図 16】同トナーの製造装置の具体的適用の説明に供する要部説明図である。

【図 17】同液滴噴射ユニットによる液滴化の動作原理の説明に供する薄膜の模式的説明図である。

【図 18】同じく基本振動モードの説明に供する説明図である。

【図 19】同じく 2 次振動モードの説明に供する説明図である。

【図 20】同じく 3 次振動モードの説明に供する説明図である。

【図 21】同じく薄膜の中央部に凸部を形成した場合の説明図である。

【図 22】本発明を実施するためのトナー粒子製造装置の一例の説明図である。

【図 23】本発明におけるトナー製造装置の貯留部の一例の説明図である。

【図 24】カラー画像形成装置の内部構成の一例を示す図である。

【図 25】現像装置の内部構成図の一例を示す図である。

【図 26】現像装置の内部構成図の一例を示す図である。

【図 27】プロセスカートリッジの概略構成を示す図である。

【図 28 A】本発明に係わるトナーに係わる実施例のトナー断面写真の例である。

【図 28 B】本発明に係わるトナーに係わる比較例のトナー断面写真の例である。

【図 28 C】本発明に係わるトナーに用いられる良好に分散されたトナー組成含有液の放置後の例である。

【図 28 D】本発明に係わるトナーに用いられない分散不良となるトナー組成含有液の放置後の例である。

【符号の説明】

【0153】

- 1 トナーの製造装置
- 2 液滴噴射ユニット
- 3 溶媒除去設備（粒子形成部）
- 4 トナー捕集部
- 5 チューブ
- 6 トナー捕集部
- 7 原料収容部
- 8 配管
- 9 ポンプ
- 10 トナー組成液
- 11 ノズル
- 12 薄膜

10

20

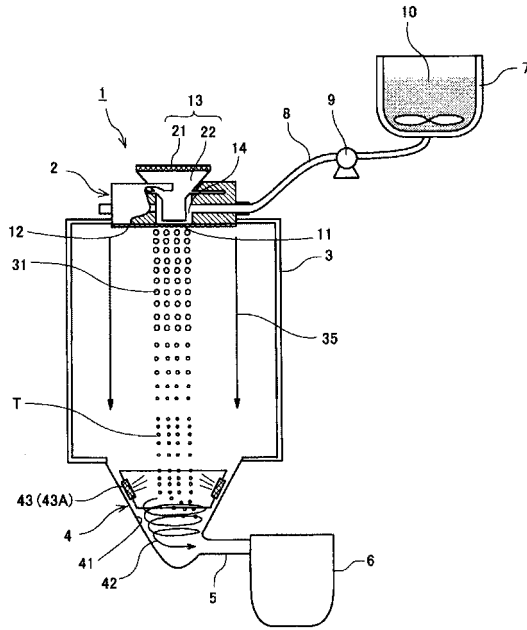
30

40

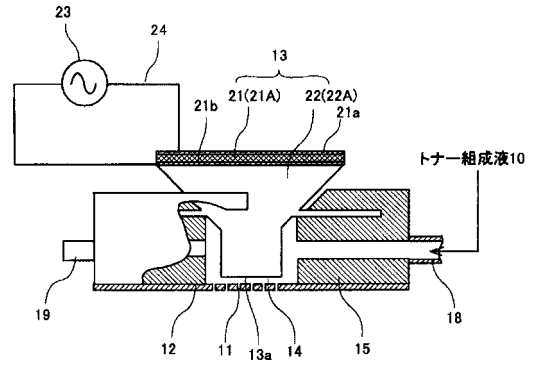
50

1 3	振動手段	
1 3 a	振動面	
1 4	貯留部	
1 5	流路部材	
1 6	液滴化手段	
1 7	振動発生手段（電気機械変換手段）	
1 8	液供給チューブ	
1 9	気泡排出チューブ	
2 0	支持部材	
2 1	振動発生手段	10
2 1 A	圧電体	
2 2	振動増幅手段	
2 2 A	ホーン	
2 3	駆動回路（駆動信号発生源）	
2 4	通信手段	
3 1	液滴	
3 5	気流	
3 6	気流路形成部材	
3 7	気流路	
8 0	ホーン型振動子	20
8 1	圧電体	
8 2	ホーン	
8 3	固定部	
9 0	ランジュバン型振動子	
9 1	圧電体	
9 2	ホーン	
T	トナー粒子	

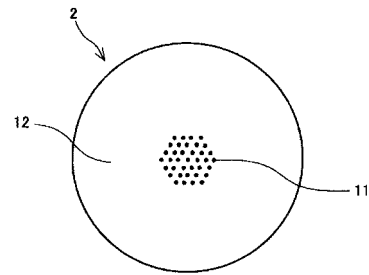
【図 1】



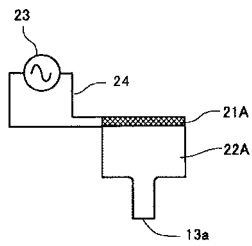
【図 2】



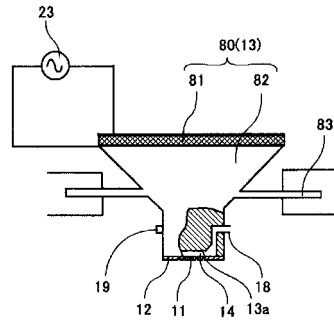
【図 3】



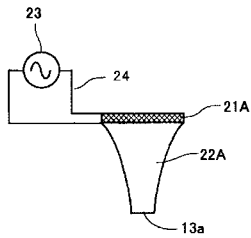
【図 4】



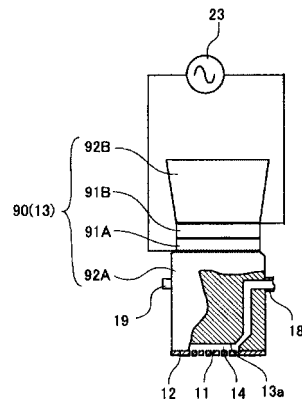
【図 7】



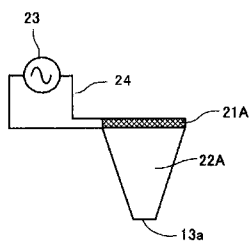
【図 5】



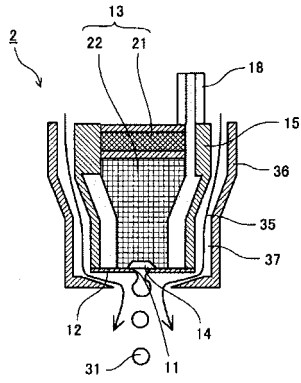
【図 8】



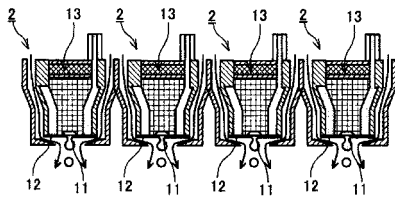
【図 6】



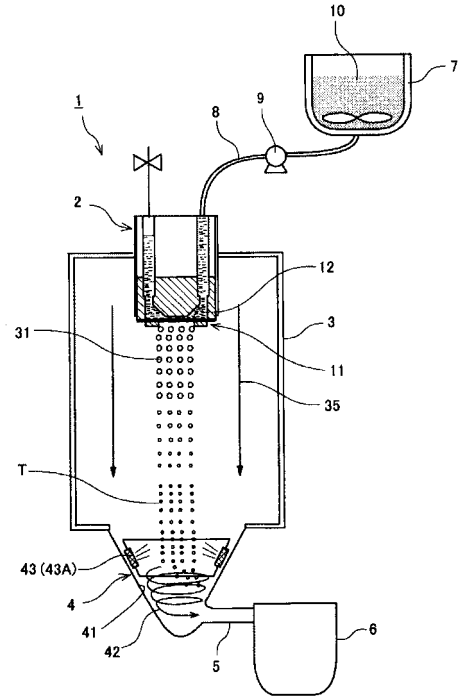
【図 9】



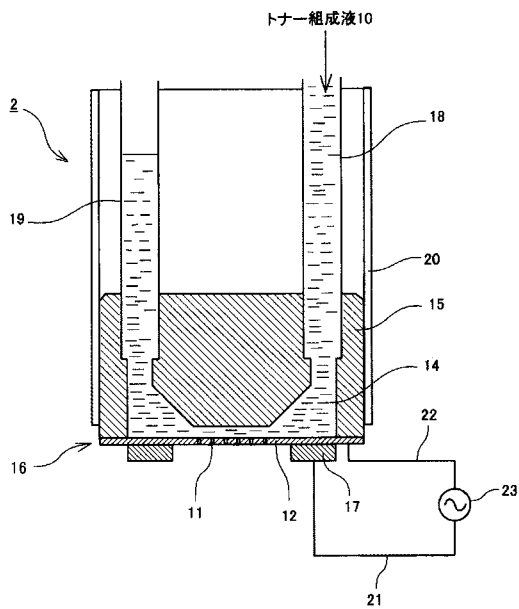
【図 10】



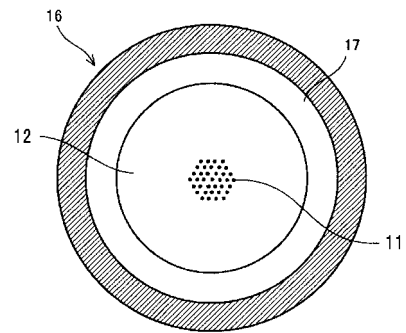
【図 11】



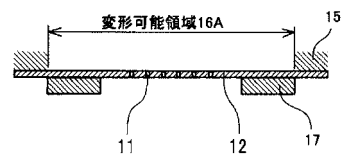
【図 12】



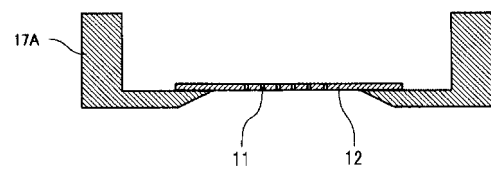
【図 13】



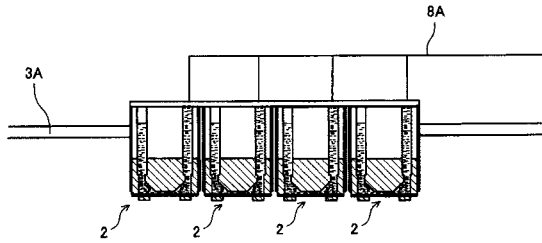
【図 14】



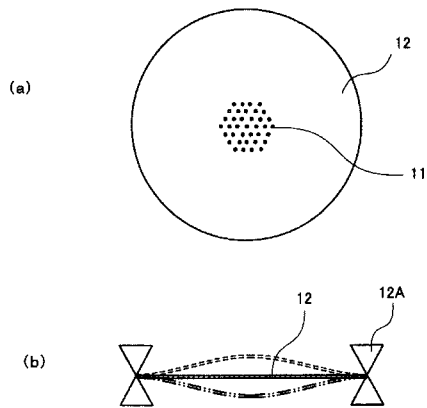
【図 15】



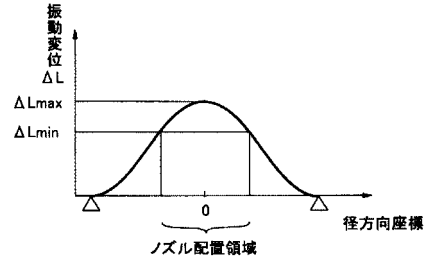
【図 16】



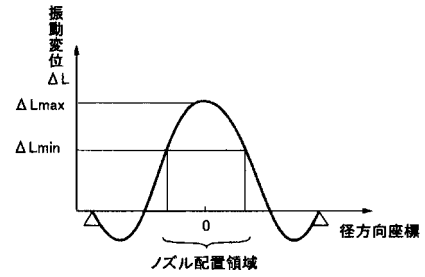
【図 17】



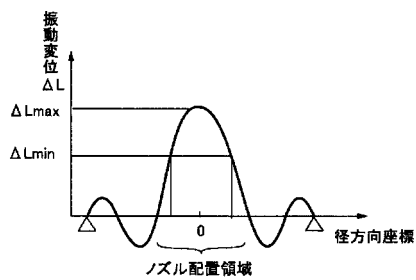
【図 18】



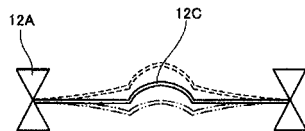
【図 19】



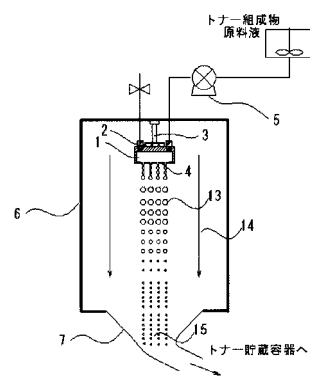
【図 20】



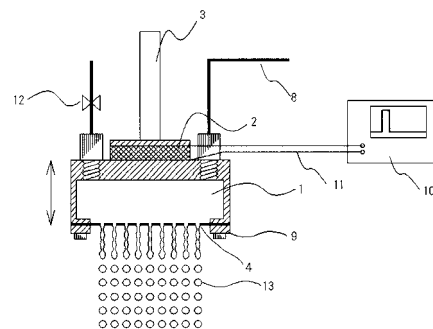
【図 21】



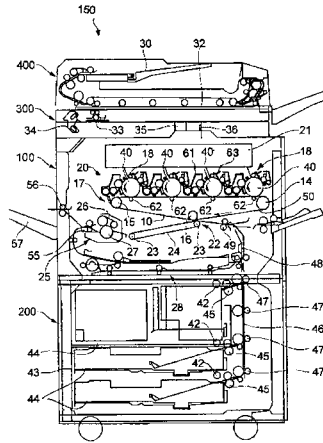
【図 22】



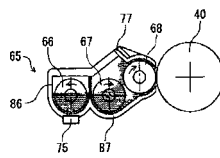
【図 23】



【図 24】

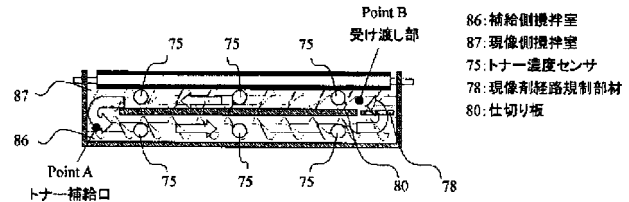


【図 25】

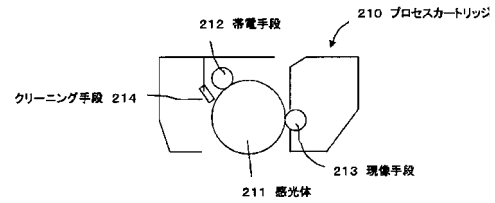


40: 像担持体 (感光体)
 86: 補給側搬送室
 67: 現像側搬送室
 68: 現像スリーブ
 75: トナー濃度センサ
 77: ドクタープレード

【図 26】

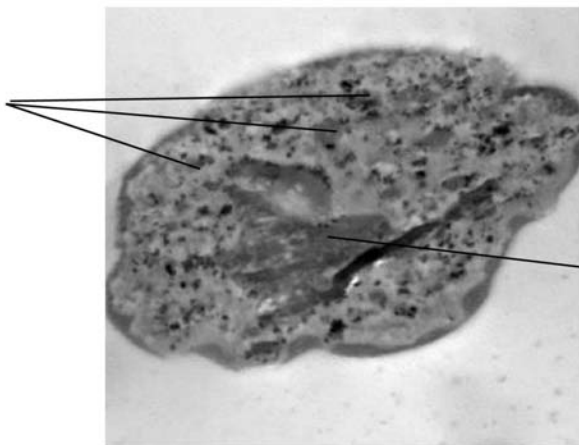


【図 27】



【図 28A】

着色剤分散用
樹脂

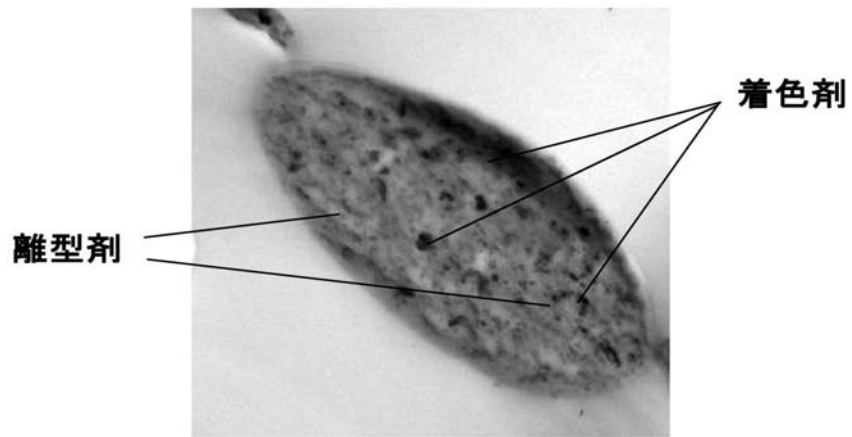


着色剤: 細かく全体に
分散された最も暗い部分

離型剤

0310-3.514
 Print Mag = 15044x @ 100 mm
 Acquired Mar 22, 2007 at 4:59
 500 nm
 Direct Mag = 15000x

【図 28 B】



【図 28 C】



【図 28 D】



フロントページの続き

- (72)発明者 大谷 伸二
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 本多 隆浩
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 法兼 義浩
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- Fターム(参考) 2H005 AA01 AB03 CA08 EA06 EA07 EA10