

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5078059号
(P5078059)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 7 5

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-103409 (P2006-103409)	(73) 特許権者	599044397
(22) 出願日	平成18年4月4日 (2006.4.4)		株式会社アイメックス
(65) 公開番号	特開2007-279239 (P2007-279239A)		神奈川県平塚市代官町11番25号
(43) 公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)	(74) 代理人	100075351
審査請求日	平成21年4月2日 (2009.4.2)		弁理士 内山 充
審判番号	不服2011-17539 (P2011-17539/J1)	(72) 発明者	浅野 成敏
審判請求日	平成23年8月12日 (2011.8.12)		岡山県岡山市御津高津1630-8 株式
			会社アイメックス内
		(72) 発明者	中山 修造
			岡山県岡山市御津高津1630-8 株式
			会社アイメックス内
		(72) 発明者	植田 将司
			岡山県岡山市御津高津1630-8 株式
			会社アイメックス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂と着色剤を熔融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、得られた粉体を加熱処理して球形化する静電荷像現像用トナーの製造方法において、粉碎により得られた粉体を分級し、粗粒子側と微粒子側を除去処理したトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径80～220nmのシリカ0.5～6重量部と、平均一次粒子径4～30nmのシリカ0.1～3重量部とを添加したのち、熱風による浮遊状態で加熱処理してトナーの平均円形度0.930～0.980にするとともに、加熱処理による球形化処理によって発生するカップリング粒子の発生率を20%以下として、かつ該球形化処理後のトナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察したときに、平均一次粒子径80～220nmのシリカ粒子がトナー粒子の表面に3分の1以上が埋没した状態にすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】

シリカが、疎水化処理された疎水性シリカである請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】

浮遊状態で加熱処理する前のトナー母粒子の凝集度が下記計算式によって決められる凝集度20重量%以下である請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

計算式 凝集度(重量%) = {[5 × (100メッシュ残量) + 3 × (200メッシュ残量) + (440メッシュ残量)] / (5 × 5)} × 100

10

20

【請求項 4】

A 4 版用紙 6,000 枚の印字後のドクターブレードにトナーの融着物が全く存在しない請求項 3 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、トナー母粒子の加熱処理による球形化の際にカップリングが少なく生産性が向上し、現像機内でのブレード融着と、帯電ローラの汚染が抑制された静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子写真方式を利用した画像形成方法においては、感光体を一様に帯電させ、次いで感光体を露光して露光部分の電荷を消散させることにより静電荷的な潜像を形成し、静電荷像にトナーを付着させることにより可視化して現像し、可視化像を紙などの材料に転写し、転写された像を加熱などの手段により定着させる。現像方式には、磁性又は非磁性トナー 1 種類のみを用いる 1 成分方式と、トナーとキャリアの 2 種類の粉体を用いる 2 成分方式がある。いずれの方式においても、静電荷像現像用トナーは、形状が球形に近い状態であることが好ましい。形状が球形に近いとトナーの電荷分布が均一になると考えられ、カブリが少なく、細線再現性の良好な画像が得られる。また、転写率が向上し、転写不良による文字の中抜けが防止されたり、感光体が長寿命化するなど総合的な品質が向上する。

20

球形化トナーとしては、重合法で製造されたトナーや、混練・粉碎法で得られた粒子を熱気流中に分散させて表面を熔融させて球形化したトナーが知られている。重合法で製造されたトナーは、トナー粒子の形状がほぼ完全な球形になるが、そのために転写されずに感光体上に残ったトナーをクリーニング時にブレードで掻き取れないなどの不具合を生じやすいが、加熱処理により球形化したトナーは、熱風の温度を変えることで、トナーの平均円形度を 0.930 ~ 0.980 の間で制御することができ、クリーニング不良の問題は起こらない。

加熱処理により球形化したトナーは、熱処理中にトナー粒子どうしのカップリングが起こり、トナー粒子の粒径が増大してコピー 1 枚あたりのトナー消費量が増加する。また、トナー粒子の表面にワックスのしみ出しによりシリカなどの外添剤の付着性が低下し、その遊離シリカが現像ローラを汚染してカブリが発生したり、帯電ローラを汚染して感光体が帯電不良を起こし、画像上の白地部にゴーストが発生したりする。

30

加熱処理による球形化トナーの先行技術として、粉碎トナーの分級精度を向上させることにより、所望の粒径を有するトナーの収率を改善するとともに、電子写真プロセスなどの画像形成装置で小型化、高速化に適したトナーを製造する方法として、少なくとも着色剤及びバインダー樹脂を含有するトナー用樹脂組成物を微粉碎してトナー母粒子を得、得られたトナー母粒子に無機微粒子を外添処理し、熱風により表面改質処理に付し、その後所定の粒径分布に分級する静電潜像現像用トナーの製法が提案されている（特許文献 1）。この方法では、球形化前に無機微粒子を外添しているが、球形化前に微粉を分級していないので、トナー粒子は凝集しやすく、球形化の際にカップリングの発生が激しい。球形化工程の後に、球形化トナーを分級機で処理してカップリングによる粗大粒子を除去しているが、中粒径の製品トナーにもカップリング粒子は存在するし、収率が大きく低下するので、好ましくない。また、例示されている配合では平均一次粒子径 35 nm 以上の大粒径シリカが少なく、現像時のブレード融着などを防止することができない。

40

カップリングしたトナー粒子の発生を防止し、カップリングしたトナー粒子を除去する方法として、例えば、混練粉碎法で作製した低融点成分を含むトナー粒子であっても、トナー粒子どうしの凝集を起こすことなく、熱処理により球形化し得るトナーの製造方法として、あらかじめトナー粒子の表面にカーボンブラック、シリカなどの無機物微粒子を付

50

着させて熱処理するトナーの製造方法が提案されている（特許文献２）。この方法によれば、多少の効果は得られるが、実用上は不十分である。熱処理による球形化前に添加された無機物微粒子は、球形化時の熱によってトナー粒子内に埋め込まれて遊離しにくくなるが、球形化後の流動性は低下するために、シリカなどの外添剤の追加が必要であり、遊離した外添剤の問題は避けられない。また、例示されている配合では現像時のブレード融着などを防げない。

また、トナーの消費量が少なく、トナーの飛散がなく、転写性に優れ、良好な画像を形成することができる電子写真用フルカラートナーとして、バインダー樹脂及び着色剤を含有する混練物を粉碎して得られた原料粒子に加熱処理を行って球形化したトナーであって、トナー粒子１００重量部に対して、加熱処理前に比表面積 $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉体 $0.2 \sim 3$ 重量部が添加され、加熱処理後に比表面積 $30 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉体 $0.2 \sim 3$ 重量部及び比表面積 $0.5 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機酸化物 $0.2 \sim 30$ 重量部が添加されてなる電子写真用フルカラートナーが提案されている（特許文献３）。このトナーは、加熱処理による球形化時の生産性は良好であるが、加熱処理後に添加される大粒径のシリカと無機酸化物が帯電部材の汚染を惹き起こす。

トナーに添加する外添剤について、トナーの流動性向上、トナーの帯電調整、電気抵抗調整、トナー間凝集の緩和、ブロッキング性の向上など様々な目的に応じて技術開発が進められている。大粒径のシリカに関しても、トナーの粒子間距離を持たせて接触面積を減少することでトナーの付着力を低減可能な平均粒径 $80 \sim 300 \text{ nm}$ の単分散球形シリカを外添したトナーが提案されている（特許文献４）。この方法では、粒径の大きい単分散球形シリカがトナー表面に固定されていないため遊離しやすく、帯電部材等を汚染しやすい。

【特許文献１】特開平１１－２９５９２９号公報

【特許文献２】特開平３－１７９３６３号公報

【特許文献３】特開２００２－３１１６４７号公報

【特許文献４】特開２００１－６６８２０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明は、トナー母粒子の加熱処理による球形化の際にカップリングが少なく生産性が向上し、現像機内でのブレード融着と、帯電ローラの汚染が抑制された静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくともバインダー樹脂と着色剤を熔融混練、粉碎し、得られた粉体を分級して粗粒子側と微粒子側を除去したトナー母粒子に、大粒径のシリカと小粒径のシリカを添加して加熱処理することによりトナー表面に固定化し、最終外添剤の添加量を減少し、現像機の帯電部材などの汚染を効果的に防止し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

（１）ポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂と着色剤を熔融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、得られた粉体を加熱処理して球形化する静電荷像現像用トナーの製造方法において、粉碎により得られた粉体を分級し、粗粒子側と微粒子側を除去処理したトナー母粒子１００重量部に対して、平均一次粒子径 $80 \sim 220 \text{ nm}$ のシリカ $0.5 \sim 6$ 重量部と、平均一次粒子径 $4 \sim 30 \text{ nm}$ のシリカ $0.1 \sim 3$ 重量部とを添加したのち、熱風による浮遊状態で加熱処理してトナーの平均円形度 $0.930 \sim 0.980$ にするとともに、加熱処理による球形化処理によって発生するカップリング粒子の発生率を 20% 以下として、かつ該球形化処理後のトナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察したときに、平均一次粒子径 $80 \sim 220 \text{ nm}$ のシリカ粒子がトナー粒子の表面に 3 分の 1 以上が埋没した状態にすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、

(2) シリカが、疎水化処理された疎水性シリカである(1)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法、

(3) 浮遊状態で加熱処理する前のトナー母粒子の凝集度が下記計算式によって決められる凝集度20重量%以下である(1)又は(2)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法、

計算式 凝集度(重量%) = {[5 × (100メッシュ残量) + 3 × (200メッシュ残量) + (440メッシュ残量)] / (5 × 5)} × 100

(4) A4版用紙6,000枚の印字後のドクターブレードにトナーの融着物が全く存在しない(3)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法、

を提供するものである。

【発明の効果】

10

【0005】

本発明の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着と帯電ローラの汚染が共に少ない優れた性能を有している。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、少なくともバインダー樹脂と着色剤を溶融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、分級により粗粒子側と微粒子側を除去した粒度分布の狭いトナー母粒子100重量部に対して、大粒径の疎水性シリカ0.5～6重量部と、小粒径の疎水性シリカ0.1～3重量部を添加したのち、加熱処理によって球形化することにより、ブレード融着と帯電ローラの汚染が共に少ない優れた静電荷像現像用トナーを、高い生産性で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

20

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくともバインダー樹脂と着色剤を溶融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、得られた粉体を浮遊状態で加熱処理して球形化することにより得られる静電荷像現像用トナーにおいて、粉碎により得られた粉体を分級し、粗粒子側と微粒子側を除去したトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径35～300nmのシリカ0.5～6重量部と、平均一次粒子径4～30nmのシリカ0.1～3重量部を添加したのち、加熱処理して球形化され、トナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察したとき、平均一次粒子径35～300nmのシリカ粒子がトナー粒子の表面に埋没した状態である静電荷像現像用トナーである。

本発明の静電荷像現像用トナーは、シリカが、疎水化処理された疎水性シリカであることが好ましい。

30

本発明において、シリカ粒子がトナー粒子の表面に埋没した状態とは、シリカ粒子の体積の3分の1以上がトナー粒子の表面に埋め込まれている状態をいう。図1は、シリカ粒子のトナー粒子の表面への埋没の状態を示す説明図である。3つの図のうち、左側及び中央の図においては、シリカ粒子1がトナー粒子2の表面に埋没しているが、右側の図においては、シリカ粒子1はトナー粒子2の表面に埋没していない。

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、少なくともバインダー樹脂と着色剤を溶融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、得られた粉体を浮遊状態で加熱処理して球形化する静電荷像現像用トナーの製造方法において、粉碎により得られた粉体を分級し、粗粒子側と微粒子側を除去したトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径35～300nmのシリカ0.5～6重量部と、平均一次粒子径4～30nmのシリカ0.1～3重量部とを添加したのち、加熱処理して球形化する。本発明方法においては、シリカが、疎水化処理された疎水性シリカであることが好ましい。

40

本発明方法に用いるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、エチレン-ノルボルネン共重合体などの環状オレフィン共重合体、ジエン系樹脂、シリコーン系樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、石油樹脂、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリビニルブチラールなどを挙げることができる。これらの中で、ポリエステル系樹脂及びスチレン-(メタ)アクリル酸

50

エステル共重合体を好適に用いることができる。

ポリエステル系樹脂としては、例えば、芳香族ジカルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエステルなどを挙げることができる。スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ブチル共重合体などを挙げることができる。本発明方法に用いるバインダー樹脂は、ガラス転移温度が50～75であることが好ましく、55～70であることがより好ましい。ガラス転移温度が50未満であると、静電荷像現像用トナーの保存性が低下するおそれがある。ガラス転移温度が75を超えると、静電荷像現像用トナーの低温定着性が不十分となるおそれがある。

【0007】

本発明方法に用いる着色剤に特に制限はなく、無機又は有機の各種の顔料、染料などを用いることができる。黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、四三酸化鉄、二酸化マンガ、アニリンブラックなどを挙げることができる。黄色顔料としては、例えば、パーマネントイエロー、クロムイエロー、キノリンイエロー、ベンジジンイエロー、黄色酸化鉄、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ソルベント・イエロー162などを挙げることができる。赤色顔料としては、例えば、ベンガラ、レーキレッド、ローダミン6B、キナクリドン、カーミン6B、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・レッド184などを挙げることができる。青色顔料としては、例えば、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3などを挙げることができる。本発明方法において、静電荷像現像用トナー中の着色剤の含有量は1～20重量%であることが好ましく、2～8重量%であることがより好ましい。着色剤の含有量が1重量%未満であると、必要な画像濃度が得られないおそれがある。着色剤の含有量が20重量%を超えると、トナーの定着性が低下するおそれがある。

【0008】

本発明方法においては、バインダー樹脂に電荷制御剤を配合して溶融混練することができる。電荷制御剤を配合することにより、静電荷像現像用トナーの帯電特性を安定させ、カブリの発生を防止することができる。トナーを負帯電性に制御する電荷制御剤としては、例えば、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、含金属サリチル酸系化合物、ホウ素錯体化合物、カリックスアレーンなどを挙げることができる。トナーを正帯電性に制御する電荷制御剤としては、例えば、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、ニグロシン、グアニジン化合物、トリフェニルメタン染料、第四級アンモニウム塩などを挙げることができる。

本発明方法においては、バインダー樹脂に離型剤を配合して溶融混練することができる。離型剤を配合することにより、トナー粒子の定着ローラへの付着を防ぎ、オフセットの発生を防止することができる。本発明方法に用いる離型剤としては、例えば、カルナウバワックス、ライスワックスなどの植物ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの石油ワックス、モンタンワックス、キャンデリアワックスなどの鉱物ワックス、カーボワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ナフタレンワックスなどの合成ワックス、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの高級脂肪酸、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの高級アルコール、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドなどのアミド系ワックス、脂肪酸エステル、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレートなどの多価アルコールエステル、シリコンワニスなどを挙げることができる。

【0009】

本発明方法において、バインダー樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤などを溶融混練する方法に特に制限はなく、例えば、これらの材料をリボン型混合機、二重円錐型混合機、高速混合機、円錐型スクリュウ混合機などを用いてあらかじめ混合したのち、パンバリーミキサー、二軸混練押出機、3本ロールなどを用いて溶融混練することができる。冷却後

10

20

30

40

50

の熔融混練物を粉碎して粉体化する方法に特に制限はなく、例えば、インパクトクラッシャー、ハンマークラッシャーなどの衝撃式粉碎機を用いて粗粉碎したのち、ロッドミル、ボールミルなどの打撃式粉碎機や、カウンタージェットミルなどの圧縮空気源を利用したジェット式粉碎機などを用いて微粉碎することができる。

本発明方法においては、少なくともバインダー樹脂と着色剤を含む熔融混練物を粉碎して得られた粉体を分級し、粗粒子側と微粒子側を除去して得られる粒径分布の狭いトナー母粒子に大粒径のシリカと小粒径のシリカを添加したのち、加熱処理により球形化する。加熱処理による球形化の前に分級によりあらかじめ粗粒子側と微粒子側を除去しておくことにより、トナー母粒子の凝集度を低下させ、加熱処理に際してカップリング粒子の発生を抑制し、静電荷像現像用トナーの生産性を高めることができる。

10

本発明方法において、熔融混練物を粉碎して得られた粉体を分級する方法に特に制限はないが、乾式分級機を好適に用いることができる。乾式分級機としては、例えば、重力分級機、遠心分級機、慣性分級機などを挙げることができる。これらの中で、慣性分級機を好適に用いることができる。例えば、エルボージェットなどを挙げることができる。

【0010】

本発明方法においては、加熱処理による球形化前のトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径35～300nm、より好ましくは平均一次粒子径40～250nm、さらに好ましくは平均一次粒子径80～220nmのシリカ0.5～6重量部、より好ましくは0.7～5重量部と、平均一次粒子径4～30nm、より好ましくは平均一次粒子径5～20nmのシリカ0.1～3重量部、より好ましくは0.2～2重量部を添加する。適当量の大粒径のシリカと小粒径のシリカを併せて添加することにより、球形化工程におけるカップリング粒子の発生を抑制して生産性を高めるとともに、ブレード融着と帯電ローラの汚染が少ない高性能の静電荷像現像用トナーを得ることができる。トナー母粒子100重量部に対する平均一次粒子径35～300nmのシリカの添加量が0.5重量部未満であると、静電荷像現像用トナーのブレード融着が甚だしくなるおそれがある。トナー母粒子100重量部に対する平均一次粒子径35～300nmのシリカの添加量が6重量部を超えると、定着性が悪化するおそれがある。トナー母粒子100重量部に対する平均一次粒子径4～30nmのシリカの添加量が0.1重量部未満であると、トナー母粒子の凝集度が悪化し、球形化工程においてカップリング粒子率が上昇し、生産性が低下するおそれがある。トナー母粒子100重量部に対する平均一次粒子径4～30nmのシリカの添加量が3重量部を超えると、トナーの帯電量が高くなりすぎて、低湿時に濃度低下やカブリが発生するおそれがある。

20

30

本発明方法に用いる平均一次粒子径35～300nmのシリカは、BET法により測定した比表面積がほぼ5～50m²/gであり、平均一次粒子径4～30nmのシリカは、BET法により測定した比表面積がほぼ90～400m²/gである。

【0011】

本発明方法においては、大粒径のシリカと小粒径のシリカを添加した加熱処理による球形化前のトナー母粒子の凝集度が20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。トナー母粒子の凝集度は、100メッシュ、200メッシュ、440メッシュの篩を3段重ねにし、最上位置の100メッシュ篩にトナー5gを載置し、15秒間振動させたのち、各篩の上のトナー重量を測定し、次式により算出される値である。

40

$$\text{凝集度(重量\%)} = \{ [5 \times (100 \text{メッシュ残量}) + 3 \times (200 \text{メッシュ残量}) + (440 \text{メッシュ残量})] / (5 \times 5) \} \times 100$$

トナー母粒子の凝集度が20重量%を超えると、加熱処理による球形化に際して多量のカップリング粒子が発生し、静電荷像現像用トナーの収量が低下するおそれがある。加熱処理による球形化に際して発生するカップリング粒子の率は20%以下であることが好ましい。

本発明方法においては、熔融混練物の粉碎により得られた粉体に大粒径のシリカと小粒径のシリカを添加し、浮遊状態で加熱処理することにより球形化する。トナー粒子の形状

50

が球形に近いと、トナーの電荷分布が均一になり、カブリが少なく、細線再現性の良好な画像が得られる。また、転写率が向上し、転写不良による文字の中抜けが防止されたり、感光体が長寿命化するなど総合的な品質が向上する。

【0012】

本発明方法において、粉体を加熱処理する手段としては、例えば、流動床槽や、熱気流中に粉体を分散させて表面を熔融させて球形化する熱風球形化装置などを用いることができる。加熱処理により、トナー母粒子の平均円形度を転写性に優れる0.930～0.980とすることが好ましく、0.945～0.970とすることがより好ましい。平均円形度が0.930未満であると、トナー粒子と現像ローラや感光体との付着力が増加するために、得られる画像の画質が低下するおそれがある。平均円形度が0.980を超えると、感光体上の転写残トナーをブレードでクリーニングするときに、ブレードをすり抜けて完全に除去されないおそれがある。

10

本発明方法に用いるシリカは、疎水化処理された疎水性シリカであることが好ましい。疎水性シリカは、バインダー樹脂との親和性が大きく、トナー粒子から脱落しにくいし、シリカ粒子表面のシラノール基による吸湿性が改善され、高湿環境下でも優れた画像品質が得られ、好適に用いることができる。シリカの疎水化処理方法に特に制限はなく、例えば、シリコンオイルなどを用いる物理的処理、シラノール基のトリメチルシリル化などの化学的処理などを挙げることができる。

本発明方法において、トナー粒子と外添剤を混合する方法に特に制限はないが、攪拌時のせん断力の大きい混合機は、外添剤粒子を解砕しながら混合するので好適に用いることができる。このような混合機としては、例えば、高速攪拌型混合機〔三井鉱山(株)、ヘンシェルミキサー(登録商標)〕、〔三井鉱山(株)、Q型ミキサー〕や、機械的衝撃力を付与できる混合装置として〔ホソカワミクロン(株)、ノビルタ(登録商標)〕などを挙げることができる。高速攪拌型混合機〔三井鉱山(株)、ヘンシェルミキサー(登録商標)〕で混合する場合は、羽根の周速30m/s以上で混合することが好ましい。また、一度に大粒径シリカと小粒径シリカを添加して混合するより、先に大粒径シリカを混合したのち、小粒径シリカを添加する方法が好ましい。

20

【0013】

本発明方法において、加熱処理による球形化処理前にトナー母粒子に添加された平均一次粒子径35～300nmの大粒径のシリカは、加熱処理に際して全体又は部分的にトナー粒子に埋め込まれ固定されるので、トナー粒子の表面に残る部分が流動性の向上に寄与してブレード融着を抑制し、しかもトナー粒子から離脱することがないので、帯電ローラを汚染することもない。

30

本発明方法においては、加熱処理により球形化し、分級によりカップリング粒子を除去することができるが、カップリング粒子除去の前工程または後工程さらには前後の両工程で、トナー粒子に外添剤を添加することができる。カップリング粒子除去後に添加する外添剤としては、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、マグネタイトなどを挙げることができる。これらの中で、疎水性シリカ及び酸化チタンを好適に用いることができる。球形化後の外添剤の添加によりトナー粒子の流動性は向上するが、帯電ローラの汚染の原因ともなるので、球形化後の外添剤の添加量は、少なくすることが好ましい。本発明方法によれば、加熱処理による球形化前に添加し、部分的にトナー粒子に埋め込まれたシリカが流動性の向上に寄与するので、球形化後の外添剤の添加量を少なくし、帯電ローラの汚染を防止することができる。

40

【実施例】

【0014】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例において、評価は下記の方法により行った。

(1) バインダー樹脂の軟化温度

JIS K 7199に規定するキャピラリーレオメータ〔(株)島津製作所、CFT-5

50

00℃]を用い、シリンダ内径11.329mm、キャピラリーダイ内径1mm、長さ1mmとし、シリンダ内に樹脂1.0gを充填し、ピストンに荷重98Nをかけ、50 から5 /分で昇温し、充填された樹脂の2分の1が流出したときの温度をフローテスト $T_{1/2}$ とする。

(2) 凝集度

パウダーテスター[ホソカワミクロン(株)]を用いて、100メッシュ、200メッシュ、440メッシュの篩を3段重ねにし、最上位置の100メッシュ篩にトナー5gを載置し、15秒間振動させたのち、各篩の上のトナー重量を測定し、次式により凝集度を算出する。

$$\text{凝集度(重量\%)} = \{ [5 \times (100 \text{メッシュ残量}) + 3 \times (200 \text{メッシュ残量}) + (440 \text{メッシュ残量})] / (5 \times 5) \} \times 100 \quad 10$$

(3) 球形化工程の生産性

後述の実施例、比較例においては、球形化工程の処理条件(熱風温度、熱風風量、トナー母粒子の時間当たりの供給量など)に関して、全て同一条件で処理した。高画質化やトナー消費量の低減のためには、時間当たりの供給量を低下させればカップリング粒子率が低下して良くなるのであるが、ここでは同一条件で処理し、カップリング粒子率を比較することで、球形化工程の生産性の指標とした。

：カップリング粒子率が12%未満である。(良好)

：カップリング粒子率が12%以上、20%未満である。(実用上問題ない)

×：カップリング粒子率が20%以上である。(不良) 20

カップリング粒子率20%以上のトナーにおいて、円形度を約0.960に維持しつつ、カップリング粒子率12%未満にしようとしたら、生産性(時間あたりの供給量)を半分以下にする必要がある。

(4) カップリング粒子率

球形化トナー粒子を走査型電子顕微鏡[日本電子データム(株)、JSM-5200]を用いて300個のトナー粒子を観察し、全粒子数中に存在するカップリング粒子を計数し、カップリング粒子率を算出する。

(5) ブレード融着

6,000枚印字後に、ドクターブレードを観察し、トナーの融着物の有無を確認し、融着物がある場合は、画像上の白抜けの位置と一致するか確認する。 30

：融着物は全く発生していない。

：融着物がわずかに発生しているが、画像への影響はない。

：融着物が発生し、画像にも白抜けが認められるが、実用上の問題はない。

×：融着物が甚だしく発生し、画像にも強い白抜けがある。

(6) 帯電ローラの汚染

6,000枚印字後に、帯電ローラの状態を目視により観察する。

：汚染が全く認められない。

：汚染がわずかに発生している。

：若干の汚染が発生しているが、実用上問題はない。

×：帯電ローラの全面に汚染が発生し、帯電ローラが外添剤の色(シリカの場合は白)に変わっている。 40

【0015】

実施例1

ポリエステル樹脂[数平均分子量3,400、重量平均分子量133,800、酸価5.0mgKOH/g、ガラス転移温度61℃、フローテスト $T_{1/2}$ 140℃]92.0重量部、カーボンブラック[キャボット社、Black Pearls L]5.0重量部、電荷制御剤[オリエント化学工業(株)、E-304]1.0重量部及び離型剤[三洋化成工業(株)、ユーメックス110TS]2.0重量部をあらかじめ高速攪拌混合機[三井鉱山(株)、ヘンシェルミキサー(登録商標)]を用いて混合し、得られた混合物を二軸押出機[(株)池貝、PCM30]を用いて150℃で熔融混練したのち、ジェット式粉碎機[ホソカワミ 50

クロン(株)、カウンタージェットミル]で粉碎し、気流式分級装置[日鉄鉱業(株)、エルボージェットEJ-PURO]を用いて粗粒子側と微粒子側を分級し、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ で粒度分布が狭いトナー母粒子を得た。

この粒度分布が狭いトナー母粒子100重量部に、疎水性シリカ[ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 150nm 、BET比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$]2.5重量部及び疎水性シリカ[キャボット社、TS-530、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 7nm 、BET比表面積 $225\text{m}^2/\text{g}$]1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、12%であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置[日本ニューマチック工業(株)、SFS-3]を用いて、熱風温度300で加熱処理し、平均円形度0.960、体積平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ の球形化トナー粒子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率は9%であり、球形化工程の生産性は良好であった。球形化トナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察すると、大粒径のシリカ粒子がトナー粒子の表面に埋没した状態であった。

10

この球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径 100nm]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合し、さらに200メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

得られた静電荷像現像用トナーと、非磁性一成分現像システムを備えたレーザープリンタ[ヒューレット・パカード社]を用いて、ブラックカートリッジにトナーを充填し、A4版用紙6,000枚に印字率5%で印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードに、融着物は全く発生していなかった。帯電ローラに、汚染がわずかに発生していた。

20

【0016】

実施例2

実施例1で得られた粒度分布が狭いトナー母粒子100重量部に、疎水性シリカ[ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 150nm 、BET比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$]5.0重量部及び疎水性シリカ[キャボット社、TS-530、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 7nm 、BET比表面積 $225\text{m}^2/\text{g}$]2.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、8%であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置[日本ニューマチック工業(株)、SFS-3]を用いて、熱風温度300で加熱処理し、平均円形度0.960、体積平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ の球形化トナー粒子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率は7%であり、球形化工程の生産性は良好であった。球形化トナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察すると、大粒径のシリカ粒子がトナー粒子の表面に埋没した状態であった。

30

この球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径 100nm]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合し、さらに200メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

実施例1と同様にして、A4版用紙6,000枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードに、融着物は全く発生していなかった。帯電ローラに若干の汚染が発生していたが、実用上の問題はなかった。

40

実施例3

実施例1で得られた粒度分布が狭いトナー母粒子100重量部に、疎水性シリカ[日本アエロジル(株)、RX-50、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 40nm 、BET比表面積 $35\text{m}^2/\text{g}$]1.5重量部及び疎水性シリカ[キャボット社、TS-530、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 7nm 、BET比表面積 $225\text{m}^2/\text{g}$]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、6%であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置[日本ニューマチック工業(株)、SFS-3]を用いて、熱風温度300で加熱処理し、平均円形度0.960、体積平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ の球形化トナー粒

50

子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率は15%であり、球形化工程の生産性はそれほど良くないが実用上問題なかった。球形化トナー粒子の切断面を透過型電子顕微鏡で観察すると、大粒径のシリカ粒子がトナー粒子の表面に埋没した状態であった。

この球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径100nm]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合し、さらに200メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

実施例1と同様にして、A4版用紙6,000枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードに、融着物は全く発生していなかった。帯電ローラに、汚染は全く認められなかった。

【0017】

10

比較例1

実施例1で得られた粒度分布が狭いトナー母粒子100重量部に、疎水性シリカ[日本アエロジル(株)、RX-50、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径40nm、BET比表面積35m²/g]0.3重量部及び疎水性シリカ[キャボット社、TS-530、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径7nm、BET比表面積225m²/g]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、4%であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置[日本ニューマチック工業(株)、SFS-3]を用いて、熱風温度300で加熱処理し、平均円形度0.960、体積平均粒径8.1μmの球形化トナー粒子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率は10%であり、球形化工程の生産性は良好であった。

20

この球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径100nm]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合し、さらに200メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

実施例1と同様にして、A4版用紙6,000枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードに、融着物が甚だしく発生し、画像にも強い白抜けがあった。帯電ローラに、汚染は全く認められなかった。

比較例2

比較例1で得られた球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径100nm]0.5重量部と、疎水性シリカ[日本アエロジル(株)、RX-50、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径40nm、BET比表面積35m²/g]1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合し、さらに200メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

30

実施例1と同様にして、A4版用紙6,000枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードに融着物がわずかに発生していたが、画像への影響はなかった。帯電ローラの全面に汚染が発生し、帯電ローラの色が白に変わっていた。

【0018】

比較例3

40

実施例1で得られた粒度分布が狭いトナー母粒子100重量部に、疎水性シリカ[キャボット社、TS-530、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径7nm、BET比表面積225m²/g]0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサー[三井鉱山(株)]を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、3%であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置[日本ニューマチック工業(株)、SFS-3]を用いて、熱風温度300で加熱処理し、平均円形度0.960、体積平均粒径8.0μmの球形化トナー粒子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率は5%であり、球形化工程の生産性は良好であった。

この球形化トナー粒子100重量部に、酸化チタン[個数平均粒径100nm]0.5重量部と、疎水性シリカ[日本アエロジル(株)、RX-50、ヘキサメチルジシラザンに

50

より疎水化处理、平均一次粒子径 40 nm 、 BET 比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$] 1.0 重量部を添加し、ヘンシェルミキサー [三井鉱山(株)] を用いて混合し、さらに 200 メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

実施例 1 と同様にして、 $A4$ 版用紙 $6,000$ 枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードには融着物が甚だしく発生し、画像にも強い白抜けがあった。帯電ローラに若干の汚染が発生していたが、実用上の問題はなかった。

【 0 0 1 9 】

比較例 4

実施例 1 で得られた粒度分布が狭いトナー母粒子 100 重量部に、疎水性シリカ [日本アエロジル(株)、 $\text{RX}-50$ 、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 40 nm 、 BET 比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$] 0.5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサー [三井鉱山(株)] を用いて混合した。得られたトナー母粒子の凝集度は、 27% であった。このトナー母粒子を、熱風球形化装置 [日本ニューマチック工業(株)、 $\text{SFS}-3$] を用いて、熱風温度 300 で加熱処理し、平均円形度 0.960 、体積平均粒径 $8.4\text{ }\mu\text{m}$ の球形化トナー粒子を得た。球形化トナー粒子のカップリング粒子率が 35% であり、球形化工程の生産性が不良であった。

この球形化トナー粒子 100 重量部に、酸化チタン [個数平均粒径 100 nm] 0.5 重量部と、疎水性シリカ [日本アエロジル(株)、 $\text{RX}-50$ 、ヘキサメチルジシラザンにより疎水化处理、平均一次粒子径 40 nm 、 BET 比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$] 1.5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサー [三井鉱山(株)] を用いて混合し、さらに 200 メッシュスクリーンを備えた超音波振動篩を通して、静電荷像現像用トナーを得た。

実施例 1 と同様にして、 $A4$ 版用紙 $6,000$ 枚に印字したのち、ブレードの融着の状態と、帯電ローラの汚染の状態を観察した。ブレードには融着物がわずかに発生していたが、画像への影響はなかった。帯電ローラには、汚染がわずかに発生していた。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 の外添剤の添加の状態を第 1 表に、評価結果を第 2 表に示す。

【 0 0 2 0 】

10

20

【表 1】

第 1 表

	球形化前		球形化後	
	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)
実施例 1	疎水性シリカ (150 nm) 疎水性シリカ (7 nm)	2.5 1.0	酸化チタン (100 nm)	0.5
実施例 2	疎水性シリカ (150 nm) 疎水性シリカ (7 nm)	5.0 2.0	酸化チタン (100 nm)	0.5
実施例 3	疎水性シリカ (40 nm) 疎水性シリカ (7 nm)	1.5 0.5	酸化チタン (100 nm)	0.5
比較例 1	疎水性シリカ (40 nm) 疎水性シリカ (7 nm)	0.3 0.5	酸化チタン (100 nm)	0.5
比較例 2			酸化チタン (100 nm) 疎水性シリカ (40 nm)	0.5 1.0
比較例 3	疎水性シリカ (7 nm)	0.5	酸化チタン (100 nm) 疎水性シリカ (40 nm)	0.5 1.0
比較例 4	疎水性シリカ (40 nm)	0.5	酸化チタン (100 nm) 疎水性シリカ (40 nm)	0.5 1.5

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

【表 2】

第2表	凝集度 (重量%)	カップリング 粒子率 (%)	球形化工程の 生産性	ブレード融着	帯電ローラ汚染
実施例 1	12	9	○	◎	○
実施例 2	8	7	○	◎	△
実施例 3	6	15	△	◎	◎
比較例 1	4	10	○	×	◎
比較例 2				○	×
比較例 3	3	5	○	×	△
比較例 4	27	35	×	○	○

【0022】

第2表に見られるように、粉碎により得られた粉体を分級して粗粒子側と微粒子側を除去したトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径150nmの疎水性シリカ2.5重量部と平均一次粒子径7nmの疎水性シリカ1.0重量部とを添加したのち加熱処理して球形化し、球形化トナー粒子100重量部に対して個数平均粒径100nmの酸化チタン0.5重量部を添加した実施例1の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着は全く発生せず、帯電ローラの汚染もわずかしが発生していない。また、同じトナー母粒子100重量部に対して、平均一次粒子径150nmの疎水性シリカ5.0重量部と平均一次粒子径7nmの疎水性シリカ2.0重量部とを添加したのち加熱処理して球形化し、球形化トナー粒子100重量部に対して個数平均粒径100nmの酸化チタン0.5重量部を添加した実施例2の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着は全く発生せず、帯電ローラの汚

10

20

30

40

50

染は若干発生しているが、実用上の問題はない。さらに、同じトナー母粒子 100 重量部に対して、平均一次粒子径 40 nm の疎水性シリカ 1.5 重量部と平均一次粒子径 7 nm の疎水性シリカ 0.5 重量部とを添加したのち加熱処理して球形化し、球形化トナー粒子 100 重量部に対して個数平均粒径 100 nm の酸化チタン 0.5 重量部を添加した実施例 3 の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着も帯電ローラの汚染も全く発生していない。

これに対して、実施例 3 と同様な処理であっても、加熱処理による球形化前のトナー母粒子 100 重量部に対する平均一次粒子径 40 nm の疎水性シリカの添加量が 0.3 重量部である比較例 1 の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着が甚だしく発生する。比較例 1 と同様に処理し、球形化トナー粒子 100 重量部に対して、個数平均粒径 100 nm の酸化チタン 0.5 重量部に加えて、平均一次粒子径 40 nm の疎水性シリカ 1.0 重量部を添加した比較例 2 の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着は減少するが、帯電ローラの全面に汚染が発生する。この結果から、加熱処理による球形化前のトナー母粒子への平均一次粒子径 40 nm の疎水性シリカの添加量が少ないと、球形化トナー粒子への外添剤の添加では、静電荷像現像用トナーの性能を向上し得ないことが分かる。

トナー母粒子 100 重量部に対して、平均一次粒子径 7 nm の疎水性シリカのみ 0.5 重量部を添加して、実施例 1 と同様に加熱により球形化処理した比較例 3 の静電荷像現像用トナーは、ブレード融着が甚だしく発生し、帯電ローラにも若干の汚染が発生する。トナー母粒子 100 重量部に対して、平均一次粒子径 40 nm の疎水性シリカのみ 0.5 重量部を添加して、実施例 1 と同様に加熱により球形化処理した比較例 4 では、カップリング粒子が多量に発生し、生産性が不良である。この結果から、加熱処理による球形化前のトナー母粒子に、平均一次粒子径 150 nm 又は 40 nm の疎水性シリカと、平均一次粒子径 7 nm の疎水性シリカを適量ずつ添加することが、優れた性能を有する静電荷像現像用トナーを高い生産性で製造するために必要であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、少なくともバインダー樹脂と着色剤を溶融混練し、冷却したのち粉碎により粉体化し、分級により粗粒子側と微粒子側を除去した粒度分布の狭いトナー母粒子 100 重量部に対して、大粒径の疎水性シリカ 0.5 ~ 6 重量部と、小粒径の疎水性シリカ 0.1 ~ 3 重量部を添加したのち、加熱処理によって球形化することにより、ブレード融着と帯電ローラの汚染が共に少ない優れた静電荷像現像用トナーを、高い生産性で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

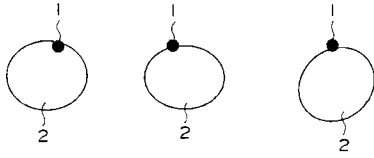
【図 1】シリカ粒子のトナー粒子の表面への埋没の状態を示す説明図である。

【符号の説明】

【0025】

- 1 シリカ粒子
- 2 トナー粒子

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 斎藤 勝敏
岡山県岡山市御津高津1630-8 株式会社アイメックス内
- (72)発明者 岡村 一馬
岡山県岡山市御津高津1630-8 株式会社アイメックス内

合議体

審判長 小牧 修
審判官 金高 敏康
審判官 清水 康司

- (56)参考文献 特開平11-338182(JP,A)
特開2000-347443(JP,A)
特開平3-179363(JP,A)
特開2003-162090(JP,A)
特開2000-56501(JP,A)
特開2000-56499(JP,A)
特開2000-3069(JP,A)
特開2004-258265(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/18