

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376959号  
(P5376959)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	381
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	374
			G03G	9/08	

請求項の数 13 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2009-1327 (P2009-1327)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年1月7日(2009.1.7)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(65) 公開番号	特開2010-160231 (P2010-160231A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成22年7月22日(2010.7.22)	(72) 発明者	文田 英和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成24年1月6日(2012.1.6)	(72) 発明者	辻 善則 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		審査官	野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水系媒体中で製造されたトナー粒子を含有するトナー粒子分散液を加熱し、少なくともトナー粒子分散液中に存在する有機揮発成分を除去する揮発成分除去工程を含むトナー粒子の製造方法において、

該揮発成分除去工程が、外部循環経路及び蒸発容器を有する揮発成分除去装置を用い、該蒸発容器から該外部循環経路を経由して該蒸発容器内に戻すように該トナー粒子分散液を循環させ、その際、該外部循環経路内に100以上の飽和水蒸気を投入し、該トナー粒子分散液と該飽和水蒸気とを直接接触させることで該トナー粒子分散液を加熱する工程であることを特徴とするトナー粒子の製造方法。

10

【請求項2】

該外部循環経路内に導入する飽和水蒸気の温度が、105乃至180であることを特徴とする請求項1に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項3】

該外部循環経路内に導入する飽和水蒸気の蒸気圧P1(kPa)が、  
122(kPa) P1 1015(kPa)  
であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項4】

該外部循環経路内のトナー粒子分散液の圧力をP2(kPa)としたとき、  
P1 > P2

20

の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 5】

該トナー粒子分散液を外部循環経路を経由して該蒸発容器内に戻す際、該トナー粒子分散液を該蒸発容器内の気相部に噴出することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 6】

該蒸発容器内のトナー粒子分散液中に、さらに 100 以上の飽和水蒸気を投入することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 7】

該蒸発容器内のトナー粒子分散液中に投入する飽和水蒸気の温度が、105 乃至 180 であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 8】

該蒸発容器内のトナー粒子分散液中に投入する飽和水蒸気の蒸気圧  $P_3$  (kPa) が  $122$  (kPa)  $P_3$   $1015$  (kPa) であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 9】

該蒸発容器内のトナー粒子分散液の液温が 95 乃至 105 であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 10】

該蒸発容器は間接加熱手段を有さないことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 11】

水系媒体中のトナー粒子が、粒状の無機分散剤で被覆されていることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 12】

揮発成分除去工程を経た後の、ヘッドスペース法による加熱温度 150 における有機揮発成分分析によるトルエン換算のトナー粒子の質量を基準としたトナー粒子に含まれる有機揮発成分総量が 300 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 13】

揮発成分除去工程を経た後のトナー粒子の平均円形度が 0.955 乃至 0.995 であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のトナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット法の如き画像形成方法における静電荷潜像を現像するためのトナーに含有されるトナー粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法は、一般的には光導電性物質からなる感光体を利用し、種々の手段により該感光体上に静電荷潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像を行ってトナー像を形成し、必要に応じて普通紙の如き転写材に中間転写体を介して、又は、介さずにトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧等により転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。

【0003】

トナーの製造法としては粉碎法および重合法に大別される。例えば、粉碎法によるトナーの製造方法においては、結着樹脂及び着色剤が少なくともとも使用され、必要に応じてトナー粒子の摩擦帯電特性を調整するための荷電制御剤、離型剤を加えて混合し、熔融混練し、冷却固化した後、混練物を粉碎手段により微細化し、必要に応じて所望の粒度分布に分

10

20

30

40

50

級してトナー粒子を生成している。

【0004】

また、重合法としては、懸濁重合法を用いて直接トナー粒子を生成する方法がある（特許文献1参照）。また、重合性単量体、重合開始剤、界面活性剤、さらに必要に応じて架橋剤、連鎖移動剤、その他添加剤を含んだ単量体組成物を水系媒体中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有する乳化樹脂粒子を得、他方で着色剤を界面活性剤含有の水系媒体中に均一に分散させ、前記した乳化樹脂粒子と会合（凝集及び融着）させてトナー粒子を得る乳化重合法がある。これらの重合法で得られたトナー粒子は、必要に応じて分級を行い所望の粒度分布に調整される。

【0005】

これらの重合法により得られたトナー粒子は、離型剤としてワックスの如き低軟化点物質を粉砕法と比較して多量にトナー粒子中に内包化することが出来ることから、得られるトナー粒子が耐オフセット性に優れるという利点がある。

【0006】

一方で、重合工程では、完全に重合性単量体を反応させることは困難であり、未反応重合性単量体がトナー粒子中に残留してしまうという問題があった。特に、懸濁重合法により生成されたトナー粒子の場合には、重合性単量体組成物中に顔料、荷電制御剤、又はノ及び磁性体等、重合反応を抑制する可能性のある成分が存在するために、未反応の重合性単量体が残存しやすい。特にカップリング処理した磁性体を用いた場合、この傾向が顕著となる傾向があった。

【0007】

また、結着樹脂を製造する際に、重合開始剤を使用する場合、重合開始剤に由来する副生成物が発生してしまう。場合によっては、副生成物の総量が未反応の重合性単量体の量を超えてしまうこともある。

【0008】

トナー粒子中に重合性単量体及び副生成物の如き有機揮発成分が多く存在すると、トナーの流動性が低下して作業環境を悪化させたり、不快な臭気を発生させる場合がある。また、有機揮発成分を多く含むトナー粒子を有するトナーを使用すると、感光体として有機半導体を使用した場合には、感光体へのトナー融着現象が発生しやすく、メモリーゴーストや画像のボケと言った感光体の劣化現象を伴う問題点を生じることがもある。

【0009】

特に近年、複写機又はプリンターの小型化、パーソナル化に伴い、装置上の制約が増し、前述の問題点に対する負荷が増している。また、環境に対する関心も高まっており、加熱加圧定着器で発生するトナー粒子由来の揮発成分を減少させることが要求されている。

【0010】

トナー粒子中の揮発成分を減少させる方法としては、結着樹脂を溶解しないが重合性単量体及びノあるい反応副生成物の如き有機揮発成分は溶解する高揮発性の有機溶媒で洗浄する方法；酸やアルカリで洗浄する方法；結着樹脂を溶解しない溶媒成分又は発泡剤を結着樹脂に配合して、得られるトナー粒子を多孔化することにより内部の揮発成分の揮散面積をふやす方法が挙げられる。しかしながら、トナー粒子の構成成分の溶出、溶媒成分の残留性、溶媒の選択が難しい。そこで、揮発成分を減少させるために、水系媒体中でトナー粒子又は結着樹脂の重合反応後に、飽和水蒸気を水系媒体中に導入することが提案されている（特許文献2参照）。この方法を用いれば、揮発成分を効率良く除去できる。

【0011】

しかしながら、水系媒体中に飽和水蒸気を投入する場合、処理物によっては激しく発泡してしまう為、飽和水蒸気量が制限されてしまう。結果として、揮発成分の除去効率を著しく低下させる原因となっていた。

【0012】

また、発泡を抑制しながら、揮発成分の除去を行う方法がいくつか提案されている。

【0013】

10

20

30

40

50

例えば、蒸発器内のトナー粒子の水系分散液の一部を抜き出し、それを外部熱交換器で加熱しながら、その加熱された水系分散液を減圧された蒸発器内の液相と蒸発器の上部から噴出することで、発泡を抑制しつつ揮発性有機化合物を留去することが提案されている（特許文献3参照）。

【0014】

しかしながら、外部熱交換器を用いた場合、経路が細くなる為、つまりによる循環ラインの閉塞等の問題が発生してしまう可能性がある。また、今後更に加速する複写機・プリンターの高画質化・多機能化・VOC（有機揮発成分）の環境規制に対応する為には、トナーに与える熱履歴を少なくすると同時に、有機揮発成分を十分に除去する必要がある。この要求に対応するには、上述の方法では十分ではない。更に、揮発成分の除去効率を高める必要がある。

10

【0015】

また、蒸発缶を減圧状態にし、消泡剤の存在下でトナー分散液下部から空気又は不活性ガスを注入することで、発泡を抑制しつつ有機揮発成分を除去する方法が提案されている（特許文献4参照）。しかしながら、消泡剤を使用した場合、トナー粒子から完全に消泡剤を除去することが難しく、トナー性能に悪影響を及ぼしてしまうことが問題となっていた。

【0016】

【特許文献1】特開昭59-61842号公報

【特許文献2】特許第3950743号公報

【特許文献3】特開2002-108014号公報

【特許文献4】特開2007-232775号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、上述のごとき問題を解決したトナーの製造方法を提供することである。

【0018】

また、本発明の目的は、重合法によるトナーの製造方法において、トナーに対するダメージを低減する為に短時間で有機揮発成分を除去すると同時に、有機揮発成分を十分に低減できる製造方法を提供することである。

30

【0019】

また、画像特性がより良好なトナーを従来以上に効率良く安定的に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、以下の方法によれば、従来より効率的に有機揮発成分を除去することが可能であり、画像特性が一層優れるトナーを提供できる製造方法を見出した。

【0021】

すなわち、本発明は、以下の特徴事項を有する：

水系媒体中で製造されたトナー粒子を含有するトナー粒子分散液を加熱し、少なくともトナー粒子分散液中に存在する有機揮発成分を除去する揮発成分除去工程を含むトナー粒子の製造方法において、

40

該揮発成分除去工程が、外部循環経路及び蒸発容器を有する揮発成分除去装置を用い、該蒸発容器から該外部循環経路を経由して該蒸発容器内に戻すように該トナー粒子分散液を循環させ、その際、該外部循環経路内に100以上の飽和水蒸気を投入し、該トナー粒子分散液と該飽和水蒸気とを直接接触させることで該トナー粒子分散液を加熱する工程であることを特徴とするトナー粒子の製造方法である。

【発明の効果】

50

## 【0022】

本発明によれば、揮発成分除去工程にて、外部循環経路を有する蒸発容器を用い、循環経路内に100以上の飽和水蒸気を直接投入することで、発泡を促進させることなく、従来よりも多量に飽和水蒸気とトナー粒子分散液を接触させることが可能となる。

## 【0023】

結果として、有機揮発成分の除去効率を従来以上に高めることができる。

## 【0024】

更に、循環経路内に直接飽和水蒸気を投入することにより、外部熱交換器のような細い経路を経由する必要がなくなる。その結果、配管内を閉塞させることなく、安定して運転することができる。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

本発明に好ましく用いられる揮発成分除去工程における揮発成分除去装置を図1・2に示す。また、図3・図4は、本発明に係るシステムを示したものである。図5は、外部循環経路内に熱交換器を用いた従来の揮発成分除去装置である。図6は、回転盤の概略図を示す。但し、本発明に用いられる揮発成分除去装置としては、これらに限定されるものではない。

## 【0026】

以下、図面を用いて本発明のトナー粒子の製造方法の好ましい態様について説明する。

## 【0027】

20

図3において、溶解工程を行う溶解用容器1で調整された重合性単量体組成物は、造粒工程を行う造粒用容器10で水系媒体中へ分散される。分散及び造粒は、造粒用容器10内に設置された攪拌装置11に組み込まれた高速回転する攪拌羽根とスクリーンとの間に生じる強力な剪断力、衝撃及び乱流によって一定時間の攪拌分散により行われ、ミクロンオーダーの重合性単量体組成物の粒子が形成される。形成された重合性単量体組成物の粒子は、水系媒体とともに液投入口7を介して重合用容器12に送られる。重合用容器12内の重合性単量体組成物の粒子及び水系媒体は、ジャケット4による温調と攪拌駆動装置2により駆動する攪拌翼5により攪拌され、所望の温度に一定時間維持されることにより、重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体が重合され、トナー粒子が形成される。重合完了後、トナー粒子を含有する分散液(以下、トナー粒子分散液)は、蒸発容器3に送られる。

30

## 【0028】

続く揮発成分除去工程では、図1に示すように、蒸発容器3の下部に設置された攪拌翼6を用いてトナー粒子分散液を攪拌する。そして、トナー粒子分散液は、蒸発容器3の下方から抜き出され、循環ポンプ8を用いて送液されつつ、蒸発容器3上部から気相部へ向けて噴出される。この噴出により、発泡を抑止することが可能である。

## 【0029】

この際、トナー粒子分散液の加熱は、外部循環経路9中に飽和水蒸気を直接投入することで達成される。このように直接投入する直接加熱は熱交換器のような間接的な加熱に比べ、トナー粒子分散液に飽和水蒸気を、直接接触させることで効率良く加熱処理を行うことができる。また、循環配管内に激しい乱流を発生させることが可能で、配管内の付着や融着を低減することができる。

40

## 【0030】

次に、加熱されたトナー粒子分散液は、気相部にフラッシングされることで微分散され、気相部と接する揮発面が増えることにより蒸発が促進される。

## 【0031】

この時、ジャケット4からの加熱は行っても良いが、蒸発容器3の壁面の付着物を抑制するために加熱は行わないことが好ましい。

## 【0032】

外部循環経路9中で飽和水蒸気が投入された後の、トナー粒子分散液と水蒸気が混在し

50

た状態の流体の温度は、液 + 蒸気温度計 13 で測定される。

【0033】

また、図 1 に示すように、容器下部飽和水蒸気投入ライン 14 からトナー粒子分散液中に飽和水蒸気を投入することも可能である。外部循環経路 9 中と蒸発容器 3 内のトナー粒子分散液中の両方に飽和水蒸気を投入することで、より一層、揮発成分の除去効率を上げることが可能となる。

【0034】

しかしながら、トナー粒子分散液中に飽和水蒸気を多量に投入すると、処理液によっては発泡を促進させてしまう為、トナー粒子分散液中への飽和水蒸気の投入は処理液によって適宜選択されることが好ましい。

10

【0035】

投入する場合でも、外部循環経路 9 中への飽和水蒸気流入量に比べ少量であることが好ましい。また、本発明によれば、図 2 に示すように蒸発容器 3 の気相部にモーターに連結された回転可能な回転盤 16 を設け、蒸発容器 3 上部から回転盤 16 上に向けてトナー粒子分散液を噴出しても良い。回転盤 16 上に噴出されたトナー粒子分散液は、回転盤 16 の回転により、蒸発容器 3 の内壁面に向けて飛散され、蒸発容器 3 の内壁面を薄膜を形成しながら流下していく。

【0036】

回転盤 16 から壁面へ向けて飛散することにより、揮発面が増え、更に蒸発を促進することができる。また、回転盤 16 と飛散されるトナー粒子分散液は、薄膜を形成して液面に対してシャワー効果を得る。このシャワー効果は液面上にある泡を破泡する事にも働くため、泡層が回転盤 16 より上に成長しないように物理的に抑泡することが可能である。

20

【0037】

図 2 に示す揮発成分除去装置においても、処理液の発泡性に応じて、トナー粒子分散液中へ飽和水蒸気を流入させても良い。

【0038】

図 1・図 2 に共通する点であるが、水蒸気や有機揮発成分の蒸気を含む蒸発成分は、排気ライン 17 を通過して凝縮器 18 により凝縮され留分タンク 19 内に捕集される。凝縮できなかった成分は、系外に排出される。

【0039】

本発明においては、図 4 に示すように、重合用容器 12 内で重合を完了させた後に、同一タンクを用いて処理液を外部循環させ、外部循環経路 9 内に飽和水蒸気を投入しながら、容器上部から処理液を噴出し蒸発操作を行っても良い。

30

【0040】

また、蒸発容器 3 内に用いる攪拌翼としては、容器内全体を均一に攪拌できる装置が好ましい。例えば、パドル翼、三枚後退翼、アンカー翼、より好ましくはフルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、サンメラ翼（三菱重工業社製）、Hi-Fミキサー翼（総研化学社製）、ベンドリーフ翼（八光産業社製）、ディゾルバ翼（エムテック社製）が挙げられる。

【0041】

また、蒸発容器 3 の上に攪拌モーターを設け、シャフトを介して連結された攪拌翼を蒸発容器下部に具備する場合、容器上部から噴出されたトナー粒子分散液中のトナー粒子がシャフトに融着し、メンテナンス性を悪化させてしまう。更に、成長した融着物が処理液に混入し、後に続く生産工程で詰まり等の生産上のトラブルを誘発させてしまう懸念がある。

40

【0042】

これを防止するため蒸発容器 3 の下に攪拌モーター 15 を設け、蒸発容器下部に攪拌モーター 15 に連結された攪拌翼 6 を具備することが好ましい。図 1・図 2 に示す攪拌翼 6 はその一例である。

【0043】

50

本発明においては、外部循環経路に導入する飽和水蒸気の温度は、100 以上であることが好ましい。飽和水蒸気の温度が100 より小さい場合、蒸発容器3内の水系媒体の温度は常圧では沸点に到達せず、重合性単量体の蒸気を含む有機揮発成分の蒸気を蒸発容器3の系外へ除去する速度が落ちて好ましくない。

【0044】

また、本発明においては、トナー粒子の表面が粒状・難溶性の無機分散剤または界面活性剤で被覆されている。水系媒体中に均一に分散された状態であれば、循環経路内に100 以上の高温・高圧の飽和水蒸気を投入して、トナー粒子分散液の温度が100 以上となってもトナー粒子の品質への悪影響はない。トナー粒子の凝集も発生させず効率良くトナー粒子から有機揮発成分を除去できる。また、トナー粒子分散液が、外部循環経路9 10  
内で飽和水蒸気の投入により100 以上に曝されたとしても、外部循環経路9内の滞留時間は非常に短いという観点からも、トナー品質への悪影響は少ない。

【0045】

また、外部循環経路9内への飽和水蒸気の投入口を複数個設けることも可能である。飽和水蒸気の投入口を分割することで、トナー粒子分散液をより均質に加熱することが可能である。

【0046】

更に、本発明においては、外部循環経路9内に導入する飽和水蒸気の温度は、105 乃至180 であることが好ましく、蒸気圧 $P_1$  (kPa) は、122  $P_1$  1015 20  
であることが良い。

【0047】

122 kPa未満であると加熱効率が低く、有機揮発成分の留去に時間がかかるので好ましくない。また、1015 kPaを超えると通常の蒸気発生装置で飽和水蒸気を得られずコスト高の要因となるので好ましくない。

【0048】

また、飽和水蒸気が105 より小さい場合、加熱効率が低いだけでなく、外部循環経路9を経由してトナー粒子分散液が気相部に噴出される際に、放熱による温度低下が起こる。それにより凝縮が起こり、蒸発容器内3の液量が増えてしまう為好ましくない。

【0049】

飽和水蒸気が180 より大きい場合、圧力も高くなりトナー粒子分散液が激しく混合 30  
される。その際、トナー粒子と飽和水蒸気が接する機会が増え、トナー粒子に熱的なダメージを与える可能性がある為好ましくない。

【0050】

飽和水蒸気の温度と蒸気圧 $P_1$  は、図1・図2に示す蒸気温度計1、蒸気圧力計1により測定される。

【0051】

本発明において、外部循環経路9内のトナー粒子分散液の圧力を $P_2$  (kPa) とすると、 $P_1 > P_2$  であることが好ましい。この範囲内では、飽和水蒸気が外部循環経路9内にスムーズに流入される。 $P_1 = P_2$  の場合、飽和水蒸気が外部循環経路9内にスムーズに流入しないだけでなく、 40

循環経路内のトナー粒子分散液が飽和水蒸気ライン中へ逆流してしまう為、好ましくない。

【0052】

また、 $P_1$  と $P_2$  の圧力差が大きい程、トナー粒子分散液と飽和水蒸気が均一に混合し、加熱効率が良くなる。 $P_1$  と $P_2$  の圧力差は、30 kPa以上保つことが好ましい。尚、外部循環経路内のトナー粒子分散液の圧力 $P_2$  は、液圧力計21にて測定される。

【0053】

更に、飽和水蒸気と循環経路中のトナー粒子分散液を均質に混合する為に、飽和水蒸気投入口の上流側の配管にスタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテッド社製）を導入することも可能である。これにより、トナー粒子分散液の加熱効率を一層高めること 50

が可能である。

【0054】

また、本発明においては、トナー粒子分散液を外部循環経路9を經由して該蒸発容器3内に戻す際、トナー粒子分散液を蒸発容器内の気相部に噴出することが好ましい。

【0055】

飽和水蒸気を投入した循環経路内の液圧は、蒸発容器内気相部の圧力より高くなる為、循環ラインから蒸発容器内の出口においてフラッシングにより気相部に分散された状態で噴出される。これにより、トナー粒子分散液が気相部と接する面積が増え、蒸発が促進される。

【0056】

トナー粒子分散液を外部循環経路3を經由して液中に戻してしまうと、飽和水蒸気が液相から気相へ凝縮せずに通過する際に、発泡を促進してしまい、飽和水蒸気の流入量が制限されてしまうので好ましくない。

【0057】

気相部への噴出方法としては、特に限定されるものではないが、上述の回転盤16を用いた方法の他に、0.5乃至30mm程度の孔を複数個有するノズルを用いて、蒸発容器内のトナー粒子分散液に向けて噴出することも噴出方法の一例として挙げられる。この方法は、蒸発性能を高めると共に抑泡することも可能である。しかしながら、処理液によっては、粗粒の混入によりノズルが詰まる場合もあるので、ノズルの使用は、処理液により適宜選択されるものである。

【0058】

本発明においては、上述したように蒸発容器3下部の容器下部飽和水蒸気投入ライン14からトナー粒子分散液中に飽和水蒸気を投入することも可能である。トナー粒子分散液中に飽和水蒸気を投入する場合、飽和水蒸気の温度は、105乃至180であり、飽和水蒸気の蒸気圧 $P_3$  (kPa)が122  $P_3$  1015であることが好ましい。

【0059】

$P_3$ が122 kPa未満の場合、トナー粒子分散液中で飽和水蒸気が凝縮する可能性が高く、液面が上昇してしまうので好ましくない。また、1015 kPaを超えると通常の蒸気発生装置で飽和水蒸気を得られずコスト高の要因となるので好ましくない。

【0060】

また、飽和水蒸気が105より小さい場合、加熱効率が低くなってしまふ為好ましくない。

【0061】

飽和水蒸気が180より大きい場合、圧力も高くなりトナー粒子分散液が激しく混合される。その際、トナー粒子と飽和水蒸気が接する機会が増え、トナー粒子に熱的なダメージを与える可能性がある為好ましくない。

【0062】

飽和水蒸気の温度と蒸気圧 $P_3$ は、図1・図2に示す蒸気温度計2、蒸気圧力計2により測定される。

【0063】

本発明においては、蒸発容器内のトナー粒子分散液の液温が95乃至105であることが好ましい。上記温度は、昇温が終了し、液温が安定化した時の温度を示す。

【0064】

蒸発容器3内の液温が95より小さい場合、蒸発効率が著しく低下するので好ましくない。また、液温が105より高い場合、トナー粒子への熱的なダメージが増加する為、好ましくない。尚、蒸発容器3内の液温は、図1・図2に示す蒸発容器内液温計20にて測定される。

【0065】

本発明において造粒用容器10内に設置する攪拌装置11としては、例えば、ウルトラタックス (I K A社製)、ポリトロン (キネマティカ社製)、TKオートホモミクサー

10

20

30

40

50



(特殊機化工業社製)、ナショナルクッキングミキサー(松下電器産業社製)の如きバッチ式攪拌機;エバラマイルダー(荏原製作所社製)、TKパイプラインホモミクサー、TKホモミックラインフロー(特殊機化工業社製)、コロイドミル(日本精機社製)、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機(三井三池化工機製)、キャピトロン(ユーロテック社製)、ファインフローミル(太平洋機工社製)の如き連続式攪拌機;クレアミックス(エムテック社製)、フィルミックス(特殊機化工業社製)の如きバッチ又は連続両用攪拌機;マイクロフルイダイザー(みづほ工業社製)、ナノメーカー、ナノマイザー(ナノマイザー社製)、APVゴーリン(ゴーリン社製)の如き高圧乳化機;超音波ホモジナイザー(ブランソン社製)の如き超音波乳化機が挙げられる。

【0066】

10

得られるトナー粒子の粒子径のコントロールは、通常、使用する分散安定剤の量及び攪拌羽根の回転数で行う。攪拌羽根の周速は、攪拌羽根の先端において、周速15乃至40 m/secに制御するのが、得られる粒子の粒度分布のシャープ化の点で好ましい。周速15 m/sec未満の周速では、短時間で液滴粒子径を小さくすることが困難であり、また、周速40 m/sec以上にするとトナー粒子として使用するのに不十分な非常に細かい粒子が多数生成され、粒度分布が幅広のものになりやすい。周速20乃至35 m/secに攪拌羽根の先端周速を制御するのがより好ましい。

【0067】

本発明のトナー粒子の製造方法によれば、150における有機揮発成分の総量が300 ppm以下、好ましくは200 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下のトナー粒子を効率良く製造し得る。150における有機揮発成分の含有量が300 ppm以下のトナー粒子に外添剤を外添したトナーは、150における有機揮発成分の総量が300 ppm以下における有機揮発成分の総量が300 ppm以下であり、150における有機揮発成分の総量が200 ppm以下のトナー粒子に外添剤を外添したトナーは、120における有機揮発成分の総量が200 ppm以下であり、150における有機揮発成分の総量が100 ppm以下のトナー粒子に外添剤を外添したトナーは、150における有機揮発成分の総量が100 ppm以下である。

20

【0068】

さらに、本発明のトナー粒子の製造方法によれば、結着樹脂が、スチレン重合体、スチレン誘導体の重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体及びそれらの混合物からなるグループから選択されるビニル系樹脂を主要成分として含有する場合、ビニル系単量体の残留量が75 ppm以下、好ましくは50 ppm以下のトナー粒子を効率良く製造し得る。これらのトナー粒子からビニル系単量体の残留量が75 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下のトナーを提供し得るものである。

30

【0069】

さらに、本発明によれば、揮発成分除去工程後のトナー粒子の平均円形度が0.955から0.995の範囲内であることが好ましい。

【0070】

本発明における円形度とは、トナーのフロー式粒子像分析装置で測定される個数基準の粒径における0.60 μm以上の円相当径の粒子群の平均円形度を示す。

40

【0071】

平均円形度が0.955より小さい場合、トナー表面のエッジ部が多くなり、一つの粒子内での電荷の局在化が起こり、帯電量分布がブロードになる傾向がある。その為、潜像に対して忠実に現像されない為、好ましくない。平均円形度が0.995より大きい場合、クリーニング不良が懸念される為に好ましくない。

【0072】

外部循環経路9内・蒸発容器3内のトナー粒子分散液の液温が過度に上昇した場合、トナー粒子表面が平滑になりすぎて、平均円形度が0.995を超えることが懸念される。或いは、水系媒体中のトナー粒子同士が凝集を起こし、平均円形度が0.955より小さ

50

くなる可能性がある。従って、トナー粒子分散液の温度が過度に上昇しないように、外部循環経路9内・蒸発容器3内に投入する飽和水蒸気の温度・圧力を調整する必要がある。

【0073】

また、揮発成分除去工程前のトナー粒子の平均円形度をA、揮発成分除去工程後のトナー粒子の平均円形度をBとすると、 $-0.025 < A - B < 0.025$ となるように揮発成分除去工程の運転条件をコントロールすることが好ましい。水系媒体中のトナー粒子同士の凝集が著しく $-0.025 > A - B$ となる場合、若しくは、表面が著しく平滑になり $A - B > 0.025$ となる場合は、何れもトナーへの熱的なダメージが大きく品質へ悪影響を及ぼしてしまう為好ましくない。

【0074】

本発明のトナー粒子の製造方法は、磁性トナー粒子の製造方法にも好ましく用いることができる。例えば懸濁重合法による湿式造粒法の場合の磁性トナー粒子を製造する場合に使用される磁性体について、以下に説明する。

【0075】

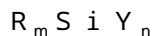
磁性トナーに使用される磁性体は、その表面が疎水化されていることが好ましい。磁性体を疎水化する際は、水系媒体中で、磁性体粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いることが非常に好ましい。この疎水化処理方法は、気相中で処理するより磁性体粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性体粒子間の帯電反発作用が働くため、磁性体はほぼ一次粒子の状態表面処理される。

【0076】

カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性体表面を処理する方法は、クロロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要がない。また、これまで気相中では磁性体粒子同士が合一しやすく、良好な処理を施すことが困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになるため、疎水化の効果は絶大である。

【0077】

本発明に係わる磁性体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記一般式



[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1乃至3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1乃至3の整数を示す]

で示されるものである。

【0078】

例えば、以下のものが挙げられる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、 - (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン。

【0079】

この中でも、磁性体の分散性をより向上させるためには2重結合を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。フェニルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシ

10

20

30

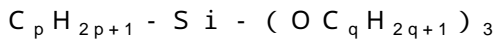
40

50

ロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。これは、特に懸濁重合を行う場合、2重結合を有するカップリング剤で処理すると、磁性体と重合性単量体とのなじみが良好になる為であると考えられる。トナー粒子中での磁性体の分散性が良好なものとなる。

【0080】

しかし、これら2重結合を有するカップリング剤のみの使用では、磁性体に十分な疎水性を持たせることは困難であり、疎水性が十分でない磁性体がトナー表面に露出することによる影響により、トナーの粒度分布も広いものになってしまう。この理由は定かではないが、カップリング剤自身の疎水性や、磁性体表面の活性基との反応性、及び磁性体表面の被覆性が劣ることによるものであると考えられる。このため、十分な疎水性を得る為に以下の式で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を併用することがより好ましい。



[式中、pは2乃至20の整数を示し、qは1乃至3の整数を示す]

【0081】

上記式において、pが2より小さいと疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性粒子の露出を抑制するのが難しくなる。またpが20より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性体粒子同士の合一が多くなり、磁性体粒子を十分に分散性させることが困難になり、粒度分布がブロード気味になる。また、qが3より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。

【0082】

より好ましくは、上記式においてpが3乃至15の整数であり、qが1又は2であるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用することである。

【0083】

その処理量は磁性体100質量部に対して、シランカップリング剤が総量で0.05乃至20質量部、好ましくは0.1乃至10質量部であり、磁性体の表面積、カップリング剤の反応性に応じて処理剤の量を調整することが好ましい。

【0084】

また、上記疎水化処理時に用いられる水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1乃至5質量%添加するのが良い。pH調整剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられ、有機溶剤としてはアルコール類等が挙げられる。

【0085】

なお、複数種のシランカップリング剤を用いる場合、同時に又は時間差をもって複数種のカップリング剤を投入し、磁性体の処理を行う。

【0086】

こうして得られる磁性体は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、磁性体の重合性単量体中での分散性は良好なものとなる。

【0087】

本発明のトナーにおいて用いられる磁性体は、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素の如き元素を含んでもよい。また、磁性体は四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものであり、これらを1種または2種以上併用して用いられる。これら磁性体は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2乃至30m<sup>2</sup>/g、より好ましくは3乃至28m<sup>2</sup>/gであり、更にモース硬度が5乃至7のものが好ましい。

【0088】

例えば、懸濁重合法による湿式造粒法の場合、磁性体は、重合性単量体又は結着樹脂1

10

20

30

40

50

00質量部に対して、10乃至200質量部を用いることが好ましい。より好ましくは20乃至180質量部を用いることである。10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を超えると、得られたトナーのトナー担持体への磁力による保持力が強まり現像性が低下したり、個々のトナー粒子への磁性体の均一な分散が難しくなるだけでなく、定着性が低下してしまう。

**【0089】**

なお、トナー中の磁性体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TGA7で測定する。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度25 /分で常温から900までトナーを加熱し、100 から750 まで間の減量質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性体量とする。

10

**【0090】**

本発明に係わる磁性トナーに用いられる磁性体は、例えばマグネタイトの場合、下記方法で製造される。第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHを7以上（好ましくはpH8乃至14）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

**【0091】**

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至14に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌し、カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解砕することで疎水性処理磁性酸化鉄粒子が得られる。或いは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄粒子を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。いずれにせよ、酸化反応終了後に乾燥工程を経ずに表面処理を行うことが肝要である。

20

**【0092】**

第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等が可能である。

30

**【0093】**

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法において、硫酸鉄を用いる場合、一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び硫酸鉄の溶解度からその水溶液は鉄濃度0.5乃至2mol/lのものが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。また、反応に際しては、空気量が多い程、また反応温度が低いほど微粒化しやすい。

**【0094】**

このようにして製造された疎水性磁性体粒子を材料とした磁性トナーを使用することにより、安定したトナーの帯電性が得られ、転写効率が高く、高画質及び高安定性が可能となる。

40

**【0095】**

上記のようにして得られた磁性体は、トナー粒子に含有される着色剤としても好適に用いることができるが、本発明で製造されるトナーに好適に用いることのできる上記磁性体以外の着色剤として、カーボンブラック及び以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤が挙げられる。

**【0096】**

イエロー色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、イエローの顔料として、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、

50

2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、17、23、62、65、73、74、81、83、93、94、95、97、98、109、110、111、117、120、127、128、129、137、138、139、147、151、154、155、167、168、173、174、176、180、181、183、191及びC.I.バットイエロー1、3、20。イエロー染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントイエロー19、44、77、79、81、82、93、98、103、104、112、162。これらは、単独で或いは2以上が併用して用いられる。

#### 【0097】

マゼンタ色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、マゼンタ顔料として以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、48；2、48；3、48；4、49、50、51、52、53、54、55、57、57；1、58、60、63、64、68、81、81；1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。マゼンタ染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、52、58、63、81、82、83、84、100、109、111、121、122；C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパースバイオレット1の如き油溶染料；C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料。これらは、単独で或いは2以上が併用して用いられる。

#### 【0098】

シアン色に好適な着色剤としては、顔料或いは染料を用いることができる。具体的には、シアン顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、60、62、66；C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45。シアン染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントブルー25、36、60、70、93、95。これらは、単独で或いは2以上併用して用いられる。

#### 【0099】

着色剤は、単独で又は2種以上を混合し、また更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性及びトナー中への分散性の点から選択される。例えば懸濁重合法による湿式造粒法の場合、着色剤の添加量は、重合性単量体又は樹脂100質量部に対して1乃至20質量部が用いられる。

#### 【0100】

本発明で製造されるトナー粒子は離型剤を含有していても良い。離型剤としては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックスおよびその誘導体；フィッシュヤートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンドリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体。誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。更には、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、或いはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックスが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0101】

離型剤として使用できるワックスの具体例としては、ピスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業社）；ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）；サゾールH1、H2、C80、C105、C77（シューマン・サゾール社）；HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12（日本精鐵株式会社）；ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）；木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODAにて入手可能）。

10

## 【0102】

トナー粒子には、荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。更に、例えば懸濁重合法による湿式造粒法の場合、トナー粒子を製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。ネガ系荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料或いはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン。ポジ系荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物。

20

## 【0103】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法とトナー粒子に外部添加する方法とがある。これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではない。内部添加する場合は、好ましく重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して0.1乃至10質量部、より好ましくは0.1乃至5質量部の範囲で用いられる。また、外部添加する場合、トナー粒子100質量部に対し好ましくは0.005乃至1.0質量部、より好ましくは0.01乃至0.3質量部である。

## 【0104】

本発明において、乳化重合法や懸濁重合法による湿式造粒法の場合、重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

30

## 【0105】

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-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、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-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-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リル、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の如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド。

40

## 【0106】

本発明のトナーの製造方法において、懸濁重合法による湿式造粒法の場合、重合性単量体に樹脂を添加して重合しても良い。重合性単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基を有する重合性単量体ユニットをトナー粒子中に導入したいときには、これらとスチレン又はエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、或いはグラフト共重合体の如き共重合体として

50

、或いはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体として、或いはポリエーテル、ポリイミンの如き重付加重合体として添加することが好ましい。

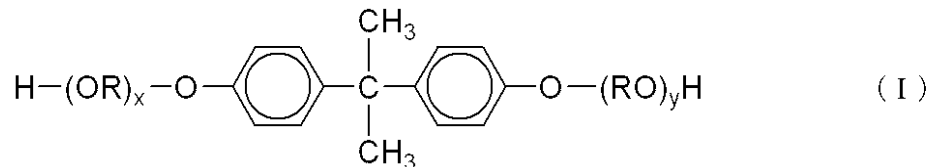
【0107】

本発明において、上記重合性単量体に添加して使用されるポリエステル樹脂を構成するアルコール成分と酸成分を以下に例示する。アルコール成分としては、以下のものが挙げられる。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、シクロヘキサジメタノール、ブテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA、式(I)で示されるビスフェノール誘導体又は該式(I)で表される化合物の水添物；

10

【0108】

【化1】



[式中、Rはエチレン基またはプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2乃至10である。]

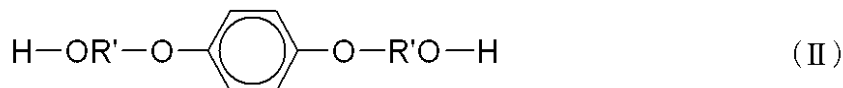
20

【0109】

または下記式(II)で表されるジオール又は該式(II)で表される化合物の水添物。

【0110】

【化2】



式中R'は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$  または  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$  ]

30

【0111】

2価のカルボン酸としては、以下のものが挙げられる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸またはその無水物、また更に炭素数6乃至18のアルキルまたはアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはその無水物。

40

【0112】

更に、アルコール成分としては、以下のものが挙げられる。グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルピタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコール。酸成分としては、以下のものが挙げられる。トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物の如き多価カルボン酸。

【0113】

ポリエステル樹脂は全成分中45乃至55モル%がアルコール成分であり、55乃至45モル%が酸成分であることが好ましい。また、本発明においては、得られるトナー粒子の物性に悪影響を及ぼさない限り2種以上のポリエステル樹脂を併用したり、シリコーン

50

やフルオロアルキル基含有化合物により変性したりして物性を調整することも好適に行われる。また、このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その重量平均分子量は5,000以上が好ましく用いられる。

【0114】

また、上記以外の樹脂を単量体組成物中に添加しても良い。樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリスチレン；ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。これらは単独で又は混合して使用できる。

【0115】

これらの樹脂の添加量としては、重合性単量体100質量部に対し1乃至20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部超添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなるためである。

【0116】

更に、重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を重合性単量体中に溶解して重合しても良い。

【0117】

本発明のトナーの製造方法において、重合性単量体の重合反応を開始させるために重合開始剤を使用する場合は、重合反応時に半減期0.5乃至30時間であるものを、重合性単量体100質量部に対し0.5乃至20質量部の添加量で重合反応を行うことが好ましい。これにより、分子量1万乃至10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。重合開始剤例としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤。

【0118】

本発明のトナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量は重合性単量体100質量部に対して0.001乃至15質量部である。

【0119】

架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が挙げられる。例えば、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスル



ホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物。これらは、単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

【0120】

本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で融着させて調製する方法もあげることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法をあげることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂及び着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水系媒体中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させ、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。尚、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

10

【0121】

本発明においては、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【0122】

本発明において例えば懸濁重合法による湿式造粒法を選択した場合の具体的なトナー製造方法について説明する。

【0123】

まず、重合性単量体中に顔料、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤（例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤）を適宜加えて、均一に溶解または分散させて着色剤含有重合性単量体組成物を得る。この時、必要に応じて温調操作を行っても良い。この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中にて懸濁し造粒する。

20

【0124】

このとき重合性単量体組成物の造粒を行うと同時に、又は造粒を行った後、重合開始剤を添加して上記組成物の重合を行う（重合工程）。重合開始剤の添加の具体的な時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前、重合反応中に追加の重合性単量体或いは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることも出来る。

30

【0125】

造粒後は、温調を行いながら通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0126】

トナー粒子を製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤は有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難いため好ましい。無機分散剤としては、以下のものが挙げられる。燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛の如き燐酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムの如き無機水酸化物；シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物。

40

【0127】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2乃至20質量部を単独で使用する事が好ましい。0.001乃至0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0128】

界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オ

50

レイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0129】

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて前記無機分散剤粒子を生成させて用いることが出来る。例えば、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。無機分散剤は、重合終了後に酸又はアルカリで溶解して、ろ過、洗浄等の次工程によりほぼ完全に取り除くことが出来る。

10

【0130】

前記重合工程においては、重合温度は40以上、一般には50乃至90の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。また、残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90乃至150にまで上げることは可能である。重合反応の終了後、濾過・洗浄され、その後、好ましくは気流乾燥装置によって乾燥する。

【0131】

一般的に得られたトナー粒子は分級工程において所望の粒径範囲外の粗粉や微粉が除去され、トナー粒子が得られる。なお、分級工程は、従来トナーの製造に用いられる公知の方法により行うことができ、特に限定されない。分級工程を経て得られたトナー粒子に無機微粉体の如き外添剤を混合して該トナー粒子の表面に付着させることによって、トナーを得ることができる。本発明においては、製造工程から分級工程を省き直接トナーを得ることも、また更に高精度な分級工程を行って、精度良く粗粉や微粉をカットすることも、好ましい形態の一つである。

20

【0132】

本発明において、トナーには上記外添剤のうち流動化剤として個数平均一次粒子径が4乃至80nmの無機微粒子が添加されることも好ましい形態である。

【0133】

本発明で用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタンが使用できる。例えば、ケイ酸微粉体としてはケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカが使用可能である。表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^-$ の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において、例えば塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。それらを使用しても良い。

30

【0134】

平均一次粒径が4乃至80nmの無機微粒子の添加量は、トナー粒子に対して0.1乃至3.0質量%であることが好ましい。添加量が0.1質量%未満ではその効果が十分ではなく、3.0質量%超では定着性が低下することがある。なお、無機微粉末の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

40

【0135】

無機微粒子は、疎水化処理されたものであることが高温高湿環境下での特性から好ましい。疎水化処理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して用いても良い。

【0136】

50

無機微粒子の処理方法としては、第一段反応としてシリル化反応を行ってシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成する方法が挙げられる。

【0137】

上記シリコンオイルは、25における粘度が10乃至200,000 mm<sup>2</sup>/sのものが、更には3,000乃至80,000 mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。10 mm<sup>2</sup>/s未満では、無機微粒子に安定性が無く、熱および機械的な応力により画質が低下する傾向がある。200,000 mm<sup>2</sup>/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0138】

使用されるシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\gamma$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが特に好ましい。

【0139】

シリコンオイルの処理の方法としては、シラン化合物で処理された無機微粒子とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粒子にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。或いは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解或いは分散させた後、無機微粒子を加えて混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粒子の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0140】

シリコンオイルの処理量は無機微粒子100質量部に対し1乃至40質量部、好ましくは3乃至35質量部が良い。

【0141】

本発明で用いられるシリカは、トナーに良好な流動性を付与させる為に、窒素吸着によるBET法で測定した比表面積が20乃至350 m<sup>2</sup>/gの範囲内のものが好ましく、25乃至300 m<sup>2</sup>/gのものがより好ましい。

【0142】

比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0143】

また、本発明のトナーは、クリーニング性向上の目的で、更に一次粒径が30 nmを超える（より好ましくは一次粒径が50 nm以上）無機又は有機の球状に近い微粒子を、外添剤としてトナー粒子に外添することも好ましい形態のひとつである。この無機又は有機の微粒子は比表面積が50 m<sup>2</sup>/g未満（より好ましくは比表面積が30 m<sup>2</sup>/g未満）のものを好ましく用いることができる。このような微粒子として、球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子が挙げられる。

【0144】

トナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で、他の外添剤をトナー粒子に更に外添しても良い。例えば、以下のものが挙げられる。ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ピニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末の如き流動性付与剤；ケーキング防止剤。また、逆極性の有機微粒子又は無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの外添剤も表面を疎水化処理して用いることが可能である。

【0145】

本発明において製造されたトナーは、一成分系現像剤として使用できる。例えば、一成分系現像剤として、磁性体をトナー粒子中に含有する重合トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵されたマグネットを利用し、重合トナーを搬送及び帯電する方法がある。しか

10

20

30

40

50

し、必ずしも上記のような一成分系現像剤に限られる必要はなく、二成分系現像剤として用いても良い。

【0146】

二成分系現像剤として用いる場合には、上記トナーと共に磁性キャリアを用いる。磁性キャリアは、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロムから選ばれる元素が単独で又は複合フェライト状態で用いられる。磁性キャリアの形状としては、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造（例えば表面凹凸性）をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、予め磁性キャリアコア粒子を生成した後、このキャリアコア粒子を樹脂でコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する目的から、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級することにより低密度分散キャリアを得る方法や、無機酸化物とモノマーとの混練物を直接水系媒体中にて懸濁重合させて真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

10

【0147】

これらのうち、上記キャリアコア粒子の表面を樹脂で被覆してなる被覆キャリアが特に好ましい。キャリアコア粒子の表面を樹脂で被覆する方法としては、樹脂を溶剤中に溶解又は懸濁して塗布することによりキャリアコアに付着させる方法、又は単に樹脂粉体とキャリアコア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0148】

キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、以下のものが挙げられる。ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂。これらは単独或は複数で用いられる。

20

【0149】

キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の、磁界の強さ  $79.6 \text{ kA/m}$  における磁化の強さ ( $_{1000}$ ) は  $3.77$  乃至  $37.7 \mu\text{Wb/cm}^3$  であることが好ましい。更に高画質化を達成するために、 $12.6$  乃至  $31.4 \text{ Wb/cm}^3$  であることがより好ましい。この磁化の強さが  $37.7 \mu\text{Wb/cm}^3$  より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。一方、 $3.77 \text{ Wb/cm}^3$  未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

30

【0150】

本発明で用いられるトナーと磁性キャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度が2乃至15質量%、好ましくは4乃至13質量%であると通常良好な結果が得られる。

【0151】

本発明で用いたそれぞれの測定方法及び評価方法について以下に述べる。

【0152】

<重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)、個数変動係数の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、 $100 \mu\text{m}$ のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行ない、算出した。

40

【0153】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

50

## 【0154】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なった。

## 【0155】

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

## 【0156】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2μmから60μmまでに設定する。

## 【0157】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行なう。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値(算術平均)画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

## 【0158】

また上記個数分布における変動係数は下記式から算出される。

$$\text{変動係数}(\%) = [S / D1] \times 100$$

[式中、Sはトナー粒子の個数分布における標準偏差を示し、D1はトナー粒子の個数平均粒径(μm)を示す。]

## 【0159】

<平均円形度の測定方法>

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100」(シスメックス社製)を用いて測定する。詳細は以下の通りである。

## 【 0 1 6 0 】

先ず、円形度を次式より算出する。

円形度 = ( 粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長 ) / ( 粒子投影像の周囲長 )

## 【 0 1 6 1 】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化された粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さである。測定は、512×512の画像処理像度(0.3μm×0.3μmの画素)で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

## 【 0 1 6 2 】

本発明における円形度は粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、粒子が完全な球形の場合に1.00を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

10

## 【 0 1 6 3 】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点iでの円形度をc<sub>i</sub>、測定粒子数をmとすると、下記式(1)から算出される。

## 【 0 1 6 4 】

## 【 数 1 】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

20

## 【 0 1 6 5 】

また、円形度標準偏差SDは、平均円形度C、各粒子における円形度c<sub>i</sub>、測定粒子数をmとすると下記式(2)から算出される。

## 【 0 1 6 6 】

## 【 数 2 】

$$\text{円形度標準偏差 } SD = \left\{ \sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / m \right\}^{1/2}$$

## 【 0 1 6 7 】

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約10mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.1ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。超音波分散器としては、発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tectora150型」(日科機バイオス社製)を用いる。尚、超音波分散器の水槽内には、所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。その際、該分散液の温度が40以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26乃至27になるよう装置の設置環境を23±0.5にコントロールする。また、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmの標準ラテックス粒子(例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈)を用いて自動焦点調整を行う。

30

40

## 【 0 1 6 8 】

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用した。前記手順に従い

50



DET : 320

【0175】

<含水率の測定方法>

本発明における含水率は、トナー粒子5gをアルミ皿に採取し、それを精秤(A[g])し、105に設定した乾燥機に1時間放置し、冷却後精秤(B[g])し、以下の式で計算した値である。

$$\text{含水率}[\%] = ((A - B) / A) \times 100$$

【0176】

<トナー中の残留スチレンモノマーの測定>

トナー中の残留スチレンモノマーの定量は、ガスクロマトグラフィー(GC)により、以下のようにして測定する。

【0177】

トナー約500mgを精秤しサンプルビンに入れる。これに精秤した約10gのアセトンを加えてフタをした後、よく混合し、発振周波数42kHz、電気的出力125Wの卓上型超音波洗浄器(例えば、商品名「B2510J-MTH」、ブランソン社製)にて超音波を30分間照射する。その後、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製)を用いて濾過を行い、濾液2μlをガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予めスチレンを用いて作成した検量線により、残留スチレンモノマーの残存量を算出する。

【0178】

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

GC : HP社 6890GC

カラム : HP社 INNOWax(200μm×0.40μm×25m)

キャリアーガス : He(コンスタントプレッシャーモード:20psi)

オープン : (1)50で10分ホールド、(2)10/分で200まで昇温、(3)200で5分ホールド

注入口 : 200、パルスドスプリットレスモード(2040psi、unt il 0.5分)

スプリット比 : 5.0:1.0

検出器 : 250(FID)

【0179】

<画像評価>

乾燥後に得られたトナー粒子100.0質量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.8質量部とBET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである酸化チタン0.1質量部を外添してトナーを得た。

【0180】

LBP-2710(キヤノン製)を用い、該装置のカートリッジに製造したトナーを充填し、高温高湿環境下(30, 80%RH)にて20%の印字比率の画像を連続モードで500枚までプリントアウトし、後述の方法でトナーの耐久性について評価した。評価結果については表1に示す。

【0181】

(クリーニング性)

トナーがすり抜けることにより発生する画像上のスジを目視にて評価した。

A:全く発生せず

B:極軽微に発生

C:軽微に発生したが実用上問題なし

D:発生し、実用上問題あり

【0182】

(画像カブリ)

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)によ

10

20

30

40

50



り測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、500枚耐久後の画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。画像カブリは2.0%未満であれば良好な画像である。

A : 1.0%未満

B : 1.0%以上2.0%未満

C : 2.0%以上3.0%未満

D : 3.0%以上

【0183】

<液面の発泡性の評価>

蒸発容器内における重合体粒子分散液の液面を目視観察して、下記の基準で評価した。

A : 常に発泡が抑制された状態。

B : トナー粒子分散液の沸騰時に発泡層が成長するが、その後次第に発泡層が低下し、若干の発泡層が形成されるにとどまっている状態である。

C : トナー粒子分散液の沸騰時に発泡層が成長した後、蒸発容器排気ラインに到達しないまでも発泡層が低下しない状態。

D : トナー粒子分散液の沸騰後、更に発泡層の成長が加速し、泡先端が蒸発容器上部の排気ラインに達する状態。

【実施例】

【0184】

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0185】

[スチレン系樹脂の製造]

滴下ロート、リービッヒ冷却管及び攪拌機を備えた反応機にキシレン600.0質量部を入れて135℃まで昇温した。これにスチレンモノマー100.0質量部及びn-ブチルアクリレート0.1質量部及びジ-tert-ブチルパーオキシド13.0質量部の混合物を滴下ロートに仕込み、135℃のキシレンに2時間かけて滴下した。更にキシレン還流下(137℃乃至145℃)で溶液重合を完了して、キシレンを除去し、スチレン系樹脂を得た。得られたスチレン系樹脂の重量平均分子量(Mw)は3200で、Mw/Mnは1.19、ガラス転移点(Tg)は55℃であった。

【0186】

<実施例1>

図3に示す造粒容器10内のイオン交換水710質量部に、0.1モル/リットルのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液850質量部を添加し、クレアミックス(エム・テック社製)を用いて周速25m/sで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液68質量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

【0187】

一方、

スチレンモノマー 124.0質量部

n-ブチルアクリレート 36.0質量部

銅フタロシアニン顔料 13.0質量部

上記スチレン系樹脂 40.0質量部

ポリエステル系樹脂 10.0質量部

(テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA(2モル付加物)-エチレンオキシド変性ビスフェノールA(2モル付加物)(モル比 51:30:20); 酸価9;ガラス転移点60℃ Mw=10000、Mw/Mn=3.20)

E-88(オリエント化学工業社製) 0.8質量部

HNP-9(日本精鐵社製) 15.0質量部

からなる上記処方物を60℃に加温し、均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤である1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエ-ト20.0質

10

20

30

40

50

量部（トルエン溶液 50%）を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

【0188】

前記水系分散媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60 rpm, N<sub>2</sub>雰囲気下において、クリアミックスにて周速 25 m/s で 15 分間攪拌し、重合性単量体混合物を造粒した。

【0189】

その後攪拌を停止し、造粒容器の内容物を液投入口を經由して、図 3 に示すように、フルゾーン攪拌翼 5（神鋼パンテック社製）を具備した重合用容器 12 へ導入した。

【0190】

重合用容器では、内温を 70 °C に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら 6 時間反応させてトナー粒子分散液を得た。その後、攪拌を停止しトナー粒子分散液を蒸発容器へ液投入口を介して導入した。

10

【0191】

揮発成分除去装置は、図 1 に示す態様の装置を用いた。蒸発容器の容量は、100 L であり、投入されたトナー粒子分散液の液量は 40 L であった。蒸発容器内のトナー粒子分散液は、攪拌翼にて攪拌されながら、蒸発容器の下部から抜き出され、循環ポンプを用いて外部循環経路内を通過しながら送液される。次いで、トナー粒子分散液は、外部循環経路内に投入された飽和水蒸気にて加熱された後、蒸発タンク上部から気相部へ向けて噴出されることで揮発成分の除去を行った。

【0192】

20

この図 1 に示す揮発成分除去装置を用いた揮発成分除去工程の詳細条件を以下に示す。

- ・飽和水蒸気温度 / 外部循環経路 蒸気温度計 1 : 120
- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 外部循環経路 蒸気圧力計 1 : 205 kPa
- ・外部循環経路内温度 液 + 蒸気温度計 : 110
- ・飽和水蒸気投入量 / 外部循環経路 : 20 kg/hr
- ・循環流量 : 10 L/min
- ・外部循環経路内トナー粒子分散液圧力 液圧力計 : 70 kPa
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 99
- ・トナー粒子分散液噴出方法 : 配管から液面に向けて噴出
- ・蒸発容器下部からの飽和水蒸気の投入の有無 : 無

30

【0193】

揮発成分除去工程では、飽和水蒸気の導入開始から 20 min 後にトナー粒子分散液が沸点に到達し、排気ラインより凝縮器を介して留分が出始めた。留分が出始めてから 3 hr 後に外部循環経路内に導入する飽和水蒸気の供給を停止し、循環を行いながら、ジャケット内に冷却水を流して容器内・循環経路内のトナー粒子分散液を冷却した。

【0194】

その後、トナー粒子分散液に塩酸を加えてリン酸カルシウムを溶解し、水洗、濾過して湿潤トナー粒子を得た。

【0195】

得られた湿潤トナー粒子を、気流乾燥機（セイシン企業社製：フラッシュジェットドライヤー：配管径 0.1016 m）を用いて、以下の条件で乾燥を行いトナー粒子を得た。

40

【0196】

（乾燥条件）

- 吹込み温度 : 80
- 吹込み風量 : 8 m<sup>3</sup>/min
- 湿潤トナー粒子供給量 : 30 kg/hr

【0197】

揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径（D<sub>4</sub>）、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 3 に示す。

50

## 【 0 1 9 8 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

- ・飽和水蒸気温度 / 外部循環経路 蒸気温度計 1 : 1 0 5
- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 外部循環経路 蒸気圧力計 1 : 1 2 3 k P a
- ・外部循環経路内温度 液 + 蒸気温度計 : 1 0 1
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 9 7

であること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

## 【 0 1 9 9 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 3 に示す。

10

## 【 0 2 0 0 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

- ・飽和水蒸気温度 / 外部循環経路 蒸気温度計 1 : 1 8 0
- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 外部循環経路 蒸気圧力計 1 : 1 0 1 5 k P a
- ・外部循環経路内温度 液 + 蒸気温度計 : 1 6 0
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 1 0 2

であること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

## 【 0 2 0 1 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 3 に示す。

20

## 【 0 2 0 2 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

- ・飽和水蒸気温度 / 外部循環経路 蒸気温度計 1 : 1 0 5
- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 外部循環経路 蒸気圧力計 1 : 1 2 3 k P a
- ・外部循環経路内温度 液 + 蒸気温度計 : 1 0 1
- ・循環流量 : 2 5 L / m i n
- ・外部循環経路内トナー粒子分散液圧力 液圧力計 : 1 2 3 k P a
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 9 6

であること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

30

## 【 0 2 0 3 】

尚、外部循環経路内のトナー粒子分散液の圧力と外部循環経路内に導入する飽和水蒸気の圧力差が無い為、飽和水蒸気がスムーズに流入しないことが多々あった。

## 【 0 2 0 4 】

また、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 3 に示す。

## 【 0 2 0 5 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

図 2 に示す揮発成分除去装置を使用し、外部循環経路を経由して気相部に向けて噴出する方法が、配管から回転する回転盤上に向けてトナー粒子分散液を噴出する方法であること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

40

## 【 0 2 0 6 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 3 に示す。

## 【 0 2 0 7 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

図 1 に示す揮発成分除去装置を使用し、気相部にトナー粒子分散液を噴出する配管の先

50

端に、3 mmの孔径を複数個有するノズルを取り付け液面に向けて、シャワーリングすること以外は、実施例1と同様の方法でトナー粒子を作成した。

【0208】

尚、揮発成分除去工程では、処理が進むに従いノズルが詰まりぎみとなり、若干不均一な噴出状態となった。運転終了後ノズルを取り外し観察したところ、融着物が複数観察された。

【0209】

また、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表3に示す。

10

【0210】

<実施例7>

蒸発容器下部から飽和水蒸気を投入し、

- ・飽和水蒸気温度 / 蒸発容器下部 蒸気温度計2 : 120
- ・飽和水蒸気圧力 P1 / 蒸発容器下部 蒸気圧力計2 : 205 kPa
- ・飽和水蒸気投入量 / 蒸発容器下部 : 4 kg / hr
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 100

であること以外は、実施例1と同様の方法でトナー粒子を作製した。

【0211】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表3に示す。

20

【0212】

<実施例8>

蒸発容器下部から飽和水蒸気を投入し、

- ・飽和水蒸気温度 / 蒸発容器下部 蒸気温度計2 : 120
- ・飽和水蒸気圧力 P1 / 蒸発容器下部 蒸気圧力計2 : 205 kPa
- ・飽和水蒸気投入量 / 蒸発容器下部 : 8 kg / hr
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 101

であること以外は、実施例1と同様の方法でトナー粒子を作製した。

30

【0213】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表3に示す。

【0214】

<実施例9>

蒸発容器下部から飽和水蒸気を投入し、

- ・飽和水蒸気温度 / 蒸発容器下部 蒸気温度計2 : 180
- ・飽和水蒸気圧力 P1 / 蒸発容器下部 蒸気圧力計2 : 1015 kPa
- ・飽和水蒸気投入量 / 蒸発容器下部 : 4 kg / hr
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 101

であること以外は、実施例1と同様の方法でトナー粒子を作製した。

40

【0215】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表4に示す。

【0216】

<実施例10>

蒸発容器下部から飽和水蒸気を投入し、

- ・飽和水蒸気温度 / 蒸発容器下部 蒸気温度計2 : 105

50

- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 蒸発容器下部 蒸気圧力計 2 : 1 2 3 k P a
- ・飽和水蒸気投入量 / 蒸発容器下部 : 4 k g / h r
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 1 0 0

であること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

【 0 2 1 7 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 4 に示す。

【 0 2 1 8 】

< 実施例 1 1 >

外部循環経路中で飽和水蒸気が投入されてから、気相部に噴出されるまでの配管内にスタティックミキサー ( ノリタケカンパニーリミテッド社製 ) を設置すること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

【 0 2 1 9 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 4 に示す。

【 0 2 2 0 】

< 実施例 1 2 >

図 4 に示すシステムを用い、重合用容器で内温を 7 0 に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら 6 時間反応させてトナー粒子分散液を得る。その後、重合用容器をそのまま用いて、外部循環、外部循環経路内への飽和水蒸気の導入を行い、揮発成分を除去すること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

【 0 2 2 1 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 4 に示す。

【 0 2 2 2 】

< 参考例 >

図 1 に示す揮発成分除去装置を用い、外部循環経路を使用せず、蒸発容器下部からのみ飽和水蒸気を投入し、下記条件で運転すること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

- ・飽和水蒸気温度 / 蒸発容器下部 蒸気温度計 2 : 1 2 0
- ・飽和水蒸気圧力 P 1 / 蒸発容器下部 蒸気圧力計 2 : 2 0 5 k P a
- ・飽和水蒸気投入量 / 蒸発容器下部 : 4 k g / h r
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 9 8

【 0 2 2 3 】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径 ( D 4 )、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表 4 に示す。

【 0 2 2 4 】

< 比較例 1 >

図 5 に示す揮発成分除去装置 ( 図 1 の揮発成分除去装置との違いは、外部循環経路内に直接飽和水蒸気を投入するのではなく、熱交換器を用いて、トナー粒子分散液を加熱する点 ) を用いて、下記の条件下で運転すること以外は、実施例 1 と同様の方法でトナー粒子を作製した。

- ・外部循環経路内温度 液 + 蒸気温度計 : 1 1 0
- ・循環流量 : 1 0 L / m i n
- ・外部循環経路内トナー粒子分散液圧力 液圧力計 : 1 1 8 k P a
- ・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 9 9

10

20

30

40

50

- ・トナー粒子分散液噴出方法 : 配管から液面に向けて噴出
- ・蒸発容器下部からの飽和水蒸気の投入の有無 : 無

## 【0225】

尚、運転終了後に熱交換器を確認したところ、融着物により閉塞気味であった。

## 【0226】

また、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表4に示す。

## 【0227】

<比較例2>

非シリコン系消泡剤(サンノプロ社製、製品名SNデフォーマー180)を1部加え

・飽和水蒸気投入量/蒸発容器下部 : 8kg/hr

・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 99

であること以外は、参考例1と同様の方法でトナー粒子を作製した。

## 【0228】

尚、揮発成分除去工程における蒸発容器内の液面の発泡性の評価、乾燥後のトナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数変動係数、残留スチレンモノマー、有機揮発成分総量、平均円形度の測定結果、及び画像評価の結果を表4に示す。

## 【0229】

<比較例3>

・飽和水蒸気投入量/蒸発容器下部 : 20kg/hr

・蒸発容器内温度 蒸発容器内液温度計 : 100

であること以外は、参考例と同様の方法でトナー粒子を作製した。

## 【0230】

しかし、揮発成分除去工程において、沸点に到達した際に急激な発泡が起こり、その後更に発泡層が成長し蒸発容器の排気ラインに到達した為、運転を停止した。

## 【0231】

10

20

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
装置構成	揮発成分除去装置	図1	図1	図1	図2	図1	図1	図1
	シフトA	図3	図3	図3	図3	図3	図3	図3
外部 循環経路	蒸気温度計1(°C)	120	105	180	105	120	120	120
	蒸気圧力計1(kPa)	205	123	1015	123	205	205	205
	液+蒸気温度計(°C)	110	101	160	101	110	110	110
	飽和水蒸気投入量(kg/hr)	20	20	20	20	20	20	20
	循環流量(L/min)	10	10	10	25	10	10	10
	液圧力計(kPa)	70	70	70	123	70	70	70
	噴出方法	配管	配管	配管	配管	配管→回転盤	シャワーノズル	配管
蒸発 容器内	スライクミキサーの有無	無	無	無	無	無	無	無
	蒸発容器内液温度(°C)	99	97	102	96	99	99	101
	蒸気温度計2(°C)	—	—	—	—	—	—	120
	蒸気圧力計2(kPa)	—	—	—	—	—	—	205
	飽和水蒸気投入量(kg/hr)	—	—	—	—	—	—	4
	処理時間(hr)	3	3	3	3	3	3	3

【 0 2 3 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	参考例	比較例1	比較例2	比較例3
装置構成	揮発成分除去装置	図1	図1	図1	図1	図5	図1	図1
	シリンダ	図3	図3	図3	図3	図3	図3	図3
外部 循環経路	蒸気温度計1(°C)	120	120	120	120	—	—	—
	蒸気圧力計1(kPa)	205	205	205	205	—	—	—
	液+蒸気温度計(°C)	110	110	110	110	110	—	—
	飽和水蒸気投入量(kg/hr)	20	20	20	20	—	—	—
	循環流量(L/min)	10	10	10	10	10	—	—
	液圧力計(kPa)	70	70	70	70	118	—	—
	噴出方法	配管	配管	配管	配管	配管	—	—
	スチアックミキサーの有無	無	無	有	無	無	無	無
	蒸発容器内液温度(°C)	101	100	99	99	98	99	99
	蒸気温度計2(°C)	180	105	—	—	120	—	120
蒸発 容器内	蒸気圧力計2(kPa)	1015	123	—	—	—	205	205
	飽和水蒸気投入量(kg/hr)	4	4	—	—	—	8	20
	処理時間(hr)	3	3	3	3	3	3	途中中止

【0 2 3 3】

10

20

30

40



【 表 3 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
発泡性 評価	B	B	B	B	B	A→B	B	C
重量平均粒径 (D4) ( $\mu\text{m}$ )	6.2	6.2	6.5	6.2	6.2	6.2	6.3	6.4
個数変動係数 (%)	24	23	26	24	24	25	24	25
残留スレンモノマー (ppm)	20	40	15	70	10	25	15	13
有機揮発成分 (ppm)	40	90	30	150	25	55	33	28
揮発成分除去工程前 平均円形度	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975
揮発成分除去工程後 平均円形度	0.977	0.976	0.958	0.976	0.977	0.982	0.968	0.960
画像評価 クリーニング性	A	A	A	A	A	B	A	A
画像評価 画像クリア	A	B	C	B	A	A	B	C
カブリ濃度 (%)	0.8	1.5	2.9	1.9	0.7	0.8	1.6	2.6

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	参考例	比較例1	比較例2	比較例3
発泡性 評価	B	B	B	B	C	B	B	D
重量平均粒径 (D4) ( $\mu\text{m}$ )	6.5	6.2	6.2	6.2	6.2	6.7	6.2	—
個数変動係数 (%)	26	24	24	24	24	27	24	—
残留シリケート (ppm)	15	18	17	20	80	150	33	—
有機揮発成分 (ppm)	32	35	33	40	170	400	68	—
揮発成分除去工程前 平均円形度	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	—
揮発成分除去工程後 平均円形度	0.959	0.978	0.978	0.977	0.978	0.940	0.977	—
画像評価 クリーニング性	A	A	A	A	A	B	A	—
画像評価 画像クリア	C	A	A	A	C	D	D	—
クリア濃度 (%)	2.9	0.9	0.7	0.8	2.5	7	8.2	—

10

20

30

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0235】

【図 1】本発明に適用できる揮発成分除去装置の一例を示す。

【図 2】本発明に適用できる揮発成分除去装置の他の一例を示す。

【図 3】本発明に適用できる揮発成分除去装置を含む製造システムの一例を示す。

【図 4】本発明に適用できる揮発成分除去装置を含む製造システムの他の一例を示す。

50

【図5】本発明に適用できる外部循環経路内に熱交換器を用いた従来の揮発成分除去装置を示す。

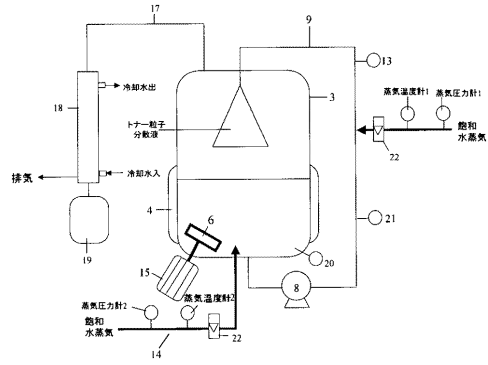
【図6】本発明に適用できるトナー粒子分散液を壁面に向けて分散させる回転盤の一例を示す。

【符号の説明】

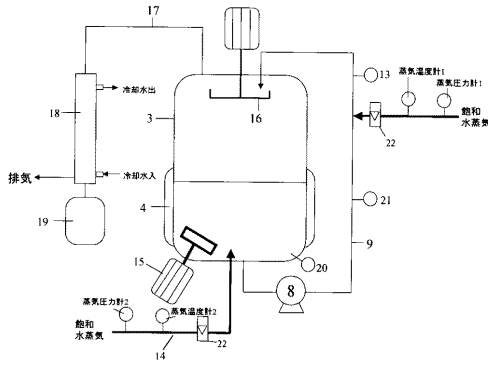
【0236】

- 1．溶解用容器
- 2．攪拌駆動装置（重合用容器）
- 3．蒸発容器
- 4．ジャケット 10
- 5．攪拌翼（重合用容器）
- 6．攪拌翼（蒸発容器）
- 7．液投入口（重合用容器）
- 8．循環ポンプ
- 9．外部循環経路
- 10．造粒用容器
- 11．攪拌装置（造粒用容器）
- 12．重合用容器
- 13．液＋蒸気温度計
- 14．容器下部飽和水蒸気投入ライン 20
- 15．攪拌モーター（蒸発容器）
- 16．回転盤
- 17．排気ライン
- 18．凝縮器
- 19．留分タンク
- 20．蒸発容器内液温度計
- 21．液圧力計
- 22．飽和水蒸気流量計

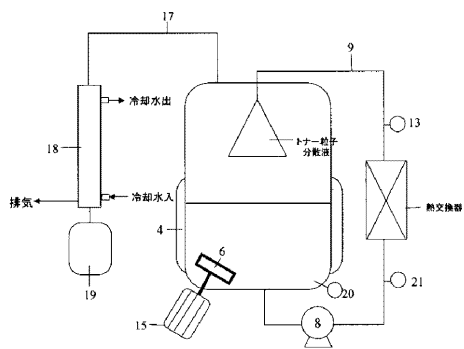
【図1】



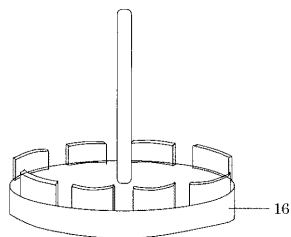
【図2】



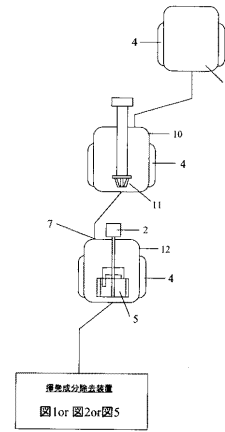
【図5】



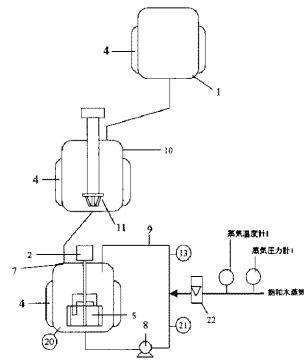
【図6】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-321809(JP,A)  
特開2002-108014(JP,A)  
特開2006-208657(JP,A)  
特開2004-004383(JP,A)  
特開2006-208624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/135