

(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2005-292705

(P2005-292705A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

G03G 9/087

F I

G03G 9/08 381

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-111086 (P2004-111086)
 (22) 出願日 平成16年4月5日(2004. 4. 5)

(71) 出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100095728
 弁理士 上柳 雅誉
 (74) 代理人 100107076
 弁理士 藤網 英吉
 (74) 代理人 100107261
 弁理士 須澤 修
 (72) 発明者 門田 拓也
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 井熊 健
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 Fターム(参考) 2H005 AB03

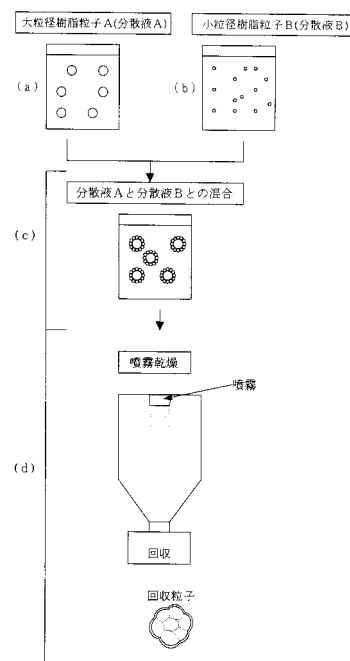
(54) 【発明の名称】 トナー用粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子の均一性に優れ、耐久性および定着性に優れたトナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 (a) 大粒径樹脂粒子Aの分散液Aを調製する工程；(b) 小粒径樹脂粒子Bの分散液Bを調製する工程；(c) 該分散液Aと分散液Bとを混合し、樹脂粒子Bを樹脂粒子Aに付着させる工程；および、(d) 該(c)の工程で得られた付着粒子を噴霧乾燥する工程；を含む方法が提供される。好ましくは、前記噴霧乾燥手段が、ピエゾ式吐出方式またはサーマルジェット式吐出方式を有する乾燥手段である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー用材料からなる粒子を凝集させてトナー用粒子を製造する方法であって、

(a) 大粒径樹脂粒子 A の分散液 A を調製する工程；

(b) 小粒径樹脂粒子 B の分散液 B を調製する工程；

(c) 該分散液 A と分散液 B とを混合し、樹脂粒子 A に樹脂粒子 B を付着させる工程；
および、

(d) 該(c)の工程で得られた付着粒子を噴霧乾燥する工程；を含む方法。

【請求項 2】

前記噴霧乾燥手段が、ピエゾ式吐出方式またはサーマルジェット式吐出方式を有する乾燥手段である、請求項 1 に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電潜像を現像し、熱定着により画像を形成するために用いられるトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、静電画像形成用のトナーは、ポリエステル樹脂、スチレン/アクリル系共重合体樹脂などのトナー用樹脂（結着樹脂）に着色剤などを熔融混練し、粉碎、分級することにより、得られている。しかし、この粉碎法で得られるトナーは、球形度が低いため、球形度が高い（真球により近い）トナーに比べて流動性（円滑性）が悪く、転写性に劣る。さらに、近年、プリンターの高画質化、低温定着化が要求され、さらにトナーを小粒子化する動きがある。しかし、粉碎法では、粉碎の問題、分級の問題などで、目的とする小粒子径のトナーが得られにくい。そこで、重合法によるトナー（重合トナー）製造の試みがなされている。 20

【0003】

特許文献 1 は、まず重合粒子エマルジョンを合成し、このエマルジョンに定着性向上剤と重合性単量体とを順に含有させ、重合することによって、トナー粒子を製造する方法を記載している。この方法で得られるトナーは、定着性は向上するものの、単一樹脂で構成されているため、低温定着化を行う場合は、低融点の樹脂を使用しなければならず、耐久性に問題がある。 30

【0004】

特許文献 2 は、結着樹脂および着色剤を含むトナー材料を有機溶媒中に溶解し、懸濁造粒により形成された微粒子を凝集させてコア粒子を得、ついで、このコア粒子の周囲に別の粒子を凝集させ、必要に応じて乾燥させて、カプセル構造を有するトナー粒子を得ている。このトナーは、低温定着性に優れているものの、凝集工程を 2 度行わなければならないという工程の複雑さがある、単一樹脂により構成されているためカプセル状態が不安定になりやすくシェルが均一に形成されない、および単なる凝集によりカプセル構造が形成されているため、使用時の耐久性に劣る、保存安定性に欠けるといった問題がある。さらに、重合トナーを凝集させて得られるトナーは、粒度分布がブロードで均一性に欠け、画質が劣化する場合がある。 40

【特許文献 1】特開平 5 - 6 6 6 1 1 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 7 1 5 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、低温定着性に優れ、かつ、耐久性、保存安定性をも備えた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】

【0006】

本発明は、トナー用材料からなる粒子を凝集させてトナーを製造する方法を提供する。本発明の方法は、(a)大粒径樹脂粒子Aの分散液Aを調製する工程；(b)小粒径樹脂粒子Bの分散液Bを調製する工程；(c)該分散液Aと分散液Bとを混合し、樹脂粒子Aに樹脂粒子Bを付着させる工程；および、(d)該(c)の工程で得られた付着粒子を噴霧乾燥する工程；を含んでいる。

【0007】

好ましい実施態様においては、前記噴霧乾燥手段がピエゾ式吐出方式またはサーマルジェット式吐出方式を有する乾燥手段である。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明の製造方法によれば、凝集前に、大粒径樹脂粒子A(コア)の周囲に小粒径樹脂粒子B(シェル)を付着させて、予めカプセル構造(コアシェル構造)に類似する構造を有する付着粒子を形成しておき、これを噴霧乾燥するという、凝集、加熱工程を含まない簡単なトナーの製造方法が提供される。さらに、本発明の方法によれば、付着粒子が噴霧乾燥中に加熱され、付着粒子を構成する樹脂粒子が溶解し、樹脂粒子同士が熔融した状態で噴射されるので、均一な粒度分布のトナーが形成される。さらに、一種のコアシェル構造を有する樹脂粒子が凝集して加熱により溶解しているため、内部断面が海島構造に類似する構造を有していると考えられる。従って、粒子の均一性が高く、比較的低軟化点の樹脂を用いても、トナーの耐久性を向上させることができ、さらに低温定着性も維持される。従って、均一な粒度分布を有し、低温定着性、耐久性にも優れたトナーが提供される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、まず、トナー用粒子の製造に用いられる材料について説明し、ついで、本発明のトナー用粒子の製造方法を説明する。

【0010】

(i)材料

一般にトナー用粒子には、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの内添剤が含まれていることが好ましい。従って、トナー用粒子の調製時に着色剤などの内添剤を添加しておくことが好ましい。

30

【0011】

(i-1)樹脂

本発明には、トナー用の材料として一般的に用いられる樹脂が用いられる。このような樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、アクリレート系樹脂あるいはメタアクリレート系樹脂(以下、(メタ)アクリレート系樹脂という)、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、およびこれらの樹脂の構成成分を含む共重合体などが用いられる。

40

【0012】

低温定着性を目的とする場合、トナーに用いる樹脂のフロー軟化点($T_{f1/2}$)は低いことが好ましく、保存性の観点からは、ガラス転移温度(T_g)は高いことが好ましい。 $T_{f1/2}$ は、例えば、85~150であることが好ましく、90~130がより好ましく、100~120であることがさらに好ましい。トナー用粒子のガラス転移温度(T_g)は、40~150であることが好ましく、50~90であることがさらに好ましい。

【0013】

樹脂のフロー軟化点およびガラス転移温度を容易に調整できるという観点から、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリレート系の樹脂を主成分とすることが好ましく、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-

50

官能基を有する(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレート共重合体などが好ましく用いられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0014】

上記樹脂粒子の製造に用いる単量体には、特に制限がなく、上記樹脂組成に応じた単量体を選択し、組合せて使用すればよい。

【0015】

(i-2) トナー用粒子の原料となる単量体

以下、本発明に好ましく用いられる(メタ)アクリレート系単量体、(メタ)アクリル酸系単量体、およびスチレン系単量体についてさらに詳しく説明する。なお、アクリル酸というときには、その無機塩(例えば、アンモニウム塩、あるいはナトリウム塩、カリウム塩などの金属塩)も含むものとする。

10

【0016】

(i-2-1) (メタ)アクリレート系単量体

(メタ)アクリレート系単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート; ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート; アミノ基を有する(メタ)アクリレート; グリシジル基を有する(メタ)アクリレート; 多官能性(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0017】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

【0018】

ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0019】

アミノ基を有する(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

30

【0020】

グリシジル基を有する(メタ)アクリレートとしては、グリシジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0021】

多官能性(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなど挙げられる。

【0022】

その他、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート、アラルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートなども使用できる。

40

【0023】

(i-2-2) (メタ)アクリル酸系単量体

(メタ)アクリル酸系単量体としては、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリル酸、エチル(メタ)アクリル酸、プロピル(メタ)アクリル酸、イソプロピル(メタ)アクリル酸、n-ブチル(メタ)アクリル酸、イソブチル(メタ)アクリル酸、t-ブチル(メタ)アクリル酸、ペンチル(メタ)アクリル酸、ヘキシル(メタ)アクリル酸、オクチル(メタ)アクリル酸、2-エチルヘキシル(メタ)アクリル酸、デシル(メタ)アクリル酸、ドデシル(メタ)アクリル酸、ステアシル(メタ)アクリル酸、オクタデシル(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

50

リル酸、ドデシル(メタ)アクリル酸、ステアリル(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

【0024】

また、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリル酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリル酸、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸などの、カルボン酸に加えてカルボン酸と異なる官能基(例えばヒドロキシ基)を樹脂粒子中に提供し得る単量体が用いられる。

【0025】

(i-2-3) スチレン系単量体

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが含まれる。スチレンが好ましく用いられる。スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸を用いてもよい。

【0026】

(i-3) 着色剤

着色剤に制限はなく、有機顔料、無機顔料、および染料が使用できる。以下に示すような、種々の色を有する顔料などが用いられる。

【0027】

本発明に用いられる黒色着色料としては、カーボンブラック、酸化銅、四三酸化鉄、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭などが挙げられる。

【0028】

本発明に用いられるイエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などに代表される化合物が挙げられる。具体的には、例えば、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191などが好適に用いられる。

【0029】

本発明に用いられるマゼンダ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などに代表される化合物が挙げられる。具体的には、例えば、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254、269などを用いることが特に好ましい。

【0030】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などに代表される化合物が挙げられる。具体的には、例えば、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66などが特に好適である。

【0031】

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、トナー用粒子100質量部に対して、1~20質量部、好ましくは2~10質量部使用することが望ましい。20質量部より多いとトナーの定着性および透明性が低下し、一方、1質量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがある。

【0032】

(i-4) 離型剤

離型剤としては、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、芳香族基を有する変性ワックス、脂環基を有する炭化水素化合物、天然ワックス、炭素数12以上の長鎖炭化水素鎖($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ または $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ 以上の脂肪族炭素鎖)を

10

20

30

40

50

有する長鎖カルボン酸およびそのエステル、長鎖脂肪酸金属塩（金属石鹸）、脂肪酸アミド、脂肪酸ビスアミド等が使用される。これらは、単独で用いてもよく、組合わせて用いてもよい。

【0033】

具体的な離型剤としては、パラフィンワックス（日本石油（株）製）、パラフィンワックス（日本精蠟（株）製）、マイクロワックス（日本石油（株）製）、マイクロクリスタリンワックス（日本精蠟（株）製）、硬質パラフィンワックス（日本精蠟（株）製）、PE-130（ヘキスト製）、三井ハイワックス110P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス220P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス660P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス210P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス320P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス410P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス420P（三井石油化学（株）製）、変性ワックスJC-1141（三井石油化学（株）製）、変性ワックスJC-2130（三井石油化学（株）製）、変性ワックスJC-4020（三井石油化学（株）製）、変性ワックスJC-1142（三井石油化学（株）製）、変性ワックスJC-5020（三井石油化学（株）製）、密ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

10

【0034】

長鎖脂肪酸金属塩（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム等が好ましく用いられる。

【0035】

ポリオレフィン系ワックスとしては、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等が挙げられる。ポリオレフィン系ワックスの具体例としては、例えば、Hoechst Wax PE520、Hoechst Wax PE130、Hoechst Wax PE190（ヘキスト製）、三井ハイワックス200、三井ハイワックス210、三井ハイワックス210M、三井ハイワックス220、三井ハイワックス220M（三井石油化学工業（株）製）、サンワックス131-P、サンワックス151-P、サンワックス161-P（三洋化成工業（株）製）などのような非酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wax PED121、Hoechst Wax PED153、Hoechst Wax PED521、Hoechst Wax PED522、同Ceridust 3620、同Ceridust VP130、同Ceridust VP5905、同Ceridust VP9615A、同Ceridust TM9610F、同Ceridust 3715（ヘキスト製）、三井ハイワックス420M（三井石油化学工業（株）製）、サンワックスE-300、サンワックスE-250P（三洋化成工業（株）製）などのような酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wachs PP230（ヘキスト製）、ビスコール330-P、ビスコール550-P、ビスコール660P（三洋化成工業（株）製）などのような非酸化型ポリプロピレンワックス、およびビスコールTS-200（三洋化成工業（株）製）などのような酸化型ポリプロピレンワックスが例示される。

20

30

【0036】

これらの離型剤は、単独であるいは組合せて使用することができる。必要に応じて添加される離型剤としては、セイコーインスツルメント（株）製「DSC120」で測定されるDSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値である軟化点（融点）が40～130、好ましくは50～120のものが使用される。

40

【0037】

離型剤は、樹脂100質量部に対して、0～10質量部、好ましくは3～8質量部添加される。

【0038】

(ii) 本発明のトナー用粒子の製造方法

本発明のトナー用粒子の製造方法は、(a) 大粒径樹脂粒子Aの分散液Aを調製する工程；(b) 小粒径樹脂粒子Bの分散液Bを調製する工程；(c) 該分散液Aと分散液Bとを混合し、樹脂粒子Aに樹脂粒子Bを付着させる工程；および、(d) 該(c)の工程で得られた付着粒子を噴霧乾燥する工程を含んでいる。この工程を経て得られるトナー用粒子は、後述のように、さらに外添剤などを添加して、トナーとされる。

50

【0039】

本発明のトナー用粒子の製造方法の概略を図1に従って説明する。大粒径樹脂粒子Aおよび小粒径樹脂粒子Bのそれぞれを、エマルジョンの状態で作成し(図1(a)、(b))、エマルジョン状態の分散液A(エマルジョンA)および分散液B(エマルジョンB)を得る。ついで、それぞれの分散液Aと分散液Bとをエマルジョンのまま混合し、大粒径樹脂粒子Aに周囲に小粒径樹脂粒子Bを付着させ、付着粒子を得る(図1(c))。そして、この付着粒子を噴霧乾燥する(図1(d))。

【0040】

(ii-1)樹脂粒子の調製(工程(a)および(b))

樹脂粒子の製造は、当業者が通常行う、懸濁重合、乳化重合などの方法で行われる。例えば、界面活性剤、乳化剤などの水溶液に重合開始剤、単量体および着色剤を含有するモノマー混合物を攪拌し、窒素置換を行いながら重合を行う。

【0041】

大粒径樹脂粒子Aおよび小粒径樹脂粒子Bは、上記方法で調製される。樹脂粒子の粒径は、攪拌条件、単量体の濃度などを調整することにより、調整される。なお、「大粒径」と「小粒径」は、粒子Aと粒子Bとを比較した場合の相対的な大きさを表す用語である。大粒径樹脂粒子Aの粒径Aは、100~600nmであることが好ましく、200~400nmであることがより好ましい。小粒径樹脂粒子の粒径Bは、20~150nmであることが好ましく、30~100nmであることがより好ましい。本発明においては、大粒径樹脂粒子Aの粒径Aと小粒径樹脂粒子Bの粒径Bとが、 $1/10 \leq B/A$ の関係を満たすように、それぞれの樹脂粒子の粒径を調整することが、より好ましい。この関係を満たすことにより、小粒径樹脂粒子Bが大粒径樹脂粒子Aの周囲に効率よく、かつ密に付着できる。

【0042】

さらに、大粒径樹脂粒子Aと小粒径樹脂粒子Bとは、軟化点が異なるように、単量体を選択して調製することが好ましい。本発明のトナー用粒子の製造方法によれば、図1(d)に示されるトナー用粒子の模式図からわかるように、トナー用粒子の表面には、樹脂粒子Bを構成する樹脂が存在するので、小粒径樹脂粒子Bの軟化点を大粒径樹脂粒子Aの軟化点よりも高くする方が、保存安定性、耐久性の点から好ましい。

【0043】

このように、大粒径樹脂粒子Aの粒径Aと小粒径樹脂粒子Bの粒径Bとが、上記関係を満たし、かつ、小粒径樹脂粒子Bの軟化点を大粒径樹脂粒子Aの軟化点よりも高くなるようにすることによって、得られるトナー用粒子、ひいてはトナーの保存性、耐久性が高められる。従って、このような構成となるように単量体を選択し、そして、所望の大きさの粒子となるように、懸濁重合、乳化重合などの条件を設定することが好ましい。

【0044】

上記重合により得られた樹脂粒子Aおよび樹脂粒子Bの分散液は、そのまま(すなわち、エマルジョンの状態)、次の反応に用いられる。

【0045】

(ii-2)付着粒子の調製(工程(c))

上記得られた大粒径樹脂粒子Aの分散液A(エマルジョンA)および小粒径樹脂粒子Bの分散液B(エマルジョンB)を、エマルジョンのまま混合する(図1(c)参照)。すなわち、分散液Aおよび分散液Bを適量混合し、これに、離型剤、凝集剤、分散剤などを添加して、混合分散液とし、適切な温度で、適切な時間、緩やかに攪拌する。

【0046】

この工程において、凝集剤は、大粒径樹脂粒子分散液A100質量部あたり、2質量部以下、好ましくは1質量部以下の量で添加される。この量は、通常、樹脂粒子を凝集させる場合に使用する凝集剤量の $1/3 \sim 1/5$ 量に相当する。このような量の範囲で凝集剤を添加することにより、凝集剤は、凝集剤としての機能よりも、凝集助剂的な機能を有すると考えられ、大粒径樹脂粒子Aおよび小粒径樹脂粒子Bの各粒子間におけるランダムな

10

20

30

40

50

凝集が防止されると考えられる。その結果、大粒径樹脂粒子 A の周囲に小粒径樹脂粒子 B が付着した、付着粒子が調製される（図 1（c）参照）。

【0047】

なお、離型剤は樹脂粒子の調製の際にも添加することができるが、単量体の重合時に離型剤がコアとなる可能性があり、トナーの物性にあまりよい影響を与えないことを考慮すると、この付着粒子の調製工程において添加するほうが、好ましい。

【0048】

離型剤は、エマルジョンとして添加することが好ましい。離型剤をエマルジョン化する方法としては、離型剤を有機溶媒に溶解し、水中に分散する方法、あるいは水中に分散させた後、加熱してエマルジョン化する方法などが挙げられる。市販の離型剤エマルジョンも使用できる。離型剤エマルジョンの粒径に特に制限はないが、大粒径樹脂粒子の粒径よりも小さい方が、得られるトナー用粒子の物性の点から、好ましい。

10

【0049】

離型剤をエマルジョン化して、付着粒子製造のための分散液に添加することにより、離型剤が小粒径樹脂粒子 B とともに大粒径樹脂粒子 A の周囲に付着し、付着粒子が形成される（図 1（c）参照）。あるいは、離型剤が小粒径樹脂粒子 B よりも大きい場合は、離型剤の周囲に小粒径樹脂粒子 B が付着した付着粒子が形成される場合もある。いずれの場合であって、付着粒子の外表面には、小粒径樹脂粒子 B が存在する（図 1（c））ようにすることが好ましい。

【0050】

このようにして得られる付着粒子は、そのまま（すなわち、分散液のまま）、噴霧乾燥工程に供される。

20

【0051】

（ii-3）噴霧乾燥工程（工程（d））

この工程では、上記工程（c）で得られたエマルジョン（分散液）中の付着粒子を噴霧乾燥する。噴霧乾燥方法に、特に制限はないが、スプレードライ方式、ピエゾ式吐出方式を有する噴霧乾燥機、あるいはサーマルジェット吐出方式を有する噴霧乾燥機などの乾燥装置が用いられる。中でも、スプレードライ方式、ピエゾ式吐出方式を有する噴霧乾燥機が好ましく用いられる。

【0052】

ピエゾ式吐出方式は、分散液を加熱しつつ、ピエゾ素子を用いて電気エネルギーを機械エネルギーに変換し、定量的に分散液を噴出する方式である。サーマルジェット吐出方式の代表的なものは、バブルジェット（登録商標）吐出方式であり、ノズル内に形成されたヒーターの発熱エネルギーを分散液に作用させて分散液を加熱し、その膨張エネルギーを利用して分散液を噴射する方式である。いずれの方式においても、分散液を定量的に加熱し、加熱により付着粒子を構成する樹脂粒子が溶解して互いに溶融し、ノズルから噴出することにより、均一な粒径のトナー用粒子が回収される。

30

【0053】

得られるトナー用粒子は、小粒径樹脂粒子 B および離型剤を外表面に有する付着粒子が凝集して、溶融しているため、外表面およびその付近にも離型剤が存在する。そのため、定着性に優れている。さらに、一種のコア・シェル構造を有する樹脂粒子が凝集し、加熱により樹脂粒子同士が溶融し、融着しているため、トナー内部は、断面が海島構造に類似する構造を有していると考えられる。従って、軟化点が比較的低い樹脂粒子を用いても、トナーの耐久性を向上させることができ、さらに低温定着性も維持される。従って、定着性に優れ、耐久性にも優れている。

40

【0054】

（ii-4）トナーの製造

得られたトナー用粒子には、着色剤、離型剤などの内添剤が含まれているが、トナー用粒子の帯電性、流動性を改善する目的で外添剤が添加され、トナーが調製される。外添剤としては、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン、金属石鹸、正帯電性シリカ微粒子な

50

どが挙げられる。

【0055】

負帯電性シリカ微粒子としては、一般に、平均粒子径が4～120nm、好ましくは5～50nm、さらに好ましくは平均粒子径が6～40nmの負帯電性シリカ微粒子が用いられる。負帯電性シリカ微粒子は、トナーの流動性および帯電性向上の観点から、疎水化処理されていることが好ましい。疎水性負帯電性シリカ微粒子としては、市販の日本アエロジル(株)製のRX200(平均粒径12nm)、同RX50(平均粒径40nm)、キャボット(株)製のTG811F、同TG810G、同TG308Fなどが用いられる。平均粒子径の異なる負帯電性シリカ微粒子を組合せて用いてもよい。

【0056】

負帯電性シリカ微粒子の添加量は、一般にトナー用粒子100質量部に対して0.5～2.0質量部、好ましくは0.7～1.5質量部である。なお、本明細書で、微粒子について平均粒子径というときは、特に断らない限り、体積平均粒子径を意味する。

【0057】

酸化チタン微粒子はトナーの電荷調整などのために、必要に応じて用いられる。酸化チタン微粒子の大きさに特に制限はないが、粒径あるいは長軸の大きさが10～30nmの大きさであることが好ましい。酸化チタン微粒子は、トナー用粒子100質量部に対して0.2～2.0質量部、好ましくは0.3～1.5質量部添加される。なお、酸化チタン微粒子と正帯電性シリカ微粒子とは、質量比で1:3～3:1の範囲で添加されることが、トナーの電気抵抗の極端な低下を引き起こすことなく電荷の調整が行える点で、好ましい。

【0058】

酸化チタン微粒子の表面が疎水性であることが、トナーの外部環境の変化に対する帯電性の変化を小さくし(すなわち、安定な帯電性を維持し)、かつトナーの流動性を良好にするために、好ましい。疎水性酸化チタン微粒子としては、チタン工業(株)製のSTT-30Sなどが用いられる。

【0059】

金属石鹸は、トナーの流動性改善、外添剤の結着性の向上、トナー凝集防止などを目的として、必要に応じて添加される。例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。金属石鹸は、体積平均粒子径もしくは長軸の径が0.5～10μmであることが好ましく、1～5μmであることがより好ましい。金属石鹸は、トナー用粒子100質量部に対して0.1～1.0質量部、好ましくは0.1～0.5質量部添加される。

【0060】

正帯電性シリカ微粒子は、トナーの電荷調整などのために、必要に応じて用いられる。本発明で用いられる正帯電性シリカ微粒子には、特に制限がない。正帯電性シリカ微粒子の体積平均粒子径は、流動性などを考慮して、10～50nmであることが好ましく、15～40nmであることがさらに好ましい。正帯電性シリカ微粒子は、帯電性の維持、流動性の向上などの観点から、疎水化処理されていることが好ましい。疎水性正帯電性シリカ微粒子としては、市販の日本アエロジル(株)製のNA50H、キャボット(株)製のTG820Fなどが用いられる。正帯電性シリカ微粒子は、必要に応じて、トナー用粒子100質量部に対して0.1～1.0質量部、好ましくは0.2～0.8質量部添加される。

【0061】

その他、例えば、帯電性の制御、流動性の向上などを目的として添加する無機微粒子などの、上記以外の当業者が通常用いる外添剤も用いられる。

【0062】

外添処理は、トナー用粒子に上記外添剤を所定量添加し、例えば、ヘンシェルミキサーを用いて、攪拌・混合処理を行うことにより、行われる。

【0063】

10

20

30

40

50

このようにして、本発明の製造方法によって得られたトナー用粒子から、トナーが調製される。

【0064】

得られるトナーは、どのようなタイプの画像形成装置にも用いられる。1成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよく、2成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよい。また、接触現像方式の画像形成装置であってもよく、非接触式方式の画像形成装置であってもよい。本発明のトナーを用いることができる一成分系の接触式画像形成装置は、例えば、特開2002-202622号公報に詳細に説明されている。本発明の画像形成装置は、感光体で代表される静電潜像が形成される潜像担持体；この潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送する、現像ロールで代表されるトナー担持体；およびこのトナー担持体により潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器を少なくとも備えている。本発明のトナーはトナー収容部に収容されており、トナー収容部から現像ロール（トナー担持体）に搬送され、現像ロール（トナー担持体）を介して感光体（潜像担持体）に供給され、転写されて画像を形成する。トナー規制部材は、現像ロール（トナー担持体）から感光体（潜像担持体）に過剰な供給がされないように、トナー供給量を調整する。

10

【実施例】

【0065】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこの実施例に制限されることはない。

20

【0066】

本実施例において、樹脂のガラス転移温度（ T_g ： ）は、以下方法で測定した。樹脂10mgをアルミニウム製セルにパッキングし、セイコーインスツルメント（株）製「DSC220C/EXTRA6000 PCステーション」を用いて下記の条件で測定する。測定開始温度20、測定終了温度200；昇温速度10/分で昇温した後、降温速度10/分で20まで降温する。その後昇温速度10/分で200まで昇温し、この際のガラス転移点に相当する吸熱が生じた位置（吸熱カーブのショルダー位置）の温度をガラス転移点とした。

【0067】

また、分散液（エマルジョン）中の樹脂粒子の粒子径は、日機装社製マイクロトラックUPA150を用いて測定した。トナー用粒子の体積平均粒子径および個数平均粒子径は、マルチサイザーIII（コールター社製）で測定した。

30

【0068】

（実施例1）

（1-a）顔料分散型大粒径樹脂粒子分散液Aの作成

スチレン400g、n-ブチルアクリレート20g、アクリル酸5g及びECB-301（大日精化製シアン顔料）12gを混合し、混合物を得た。イオン交換水500gを含むフラスコを準備し、これにアニオン性界面活性剤（日本サーファクタント工業製 NIKKOL TDP-6）13gを投入して溶解した。この溶解液中に前記混合物を投入し、分散、乳化した。乳化液に過硫酸アンモニウム4gを投入し、窒素置換を行い、前記フラスコ内を攪拌しながら70まで加熱し、6時間乳化重合を行った。その後、室温まで冷却し、固形分濃度45質量%（以下、wt%）、平均粒子径が320nm、 T_g 55の顔料分散型大粒径樹脂粒子分散液A（エマルジョンA）を得た。

40

【0069】

（1-b）小粒径樹脂粒子分散液Bの作成

スチレン350g、n-ブチルアクリレート40g、アクリル酸10gを混合し、混合物を得た。イオン交換水500gを含むフラスコを準備し、これにアニオン性界面活性剤（日本サーファクタント工業製 NIKKOL TDP-6）25gを投入して溶解した。この溶解液中に前記混合物を投入し、分散、乳化した。乳化液に過硫酸アンモニウム4gを投入し、窒素置換を行い、前記フラスコ内を攪拌しながら70まで加熱し、6時間

50

乳化重合を行った。その後、室温まで冷却し、固形分濃度 45 wt%、平均粒子径が 30 nm、Tg 62 の小粒径樹脂粒子分散液 B (エマルジョン B) を得た。

【0070】

(1-c) 付着粒子分散液 C の作成

前記 (1-a) で得られたエマルジョン A 100 質量部、(1-b) で得られたエマルジョン B 40 質量部、離型剤エマルジョン (中京油脂製 トラソル CN 粒子径: 200 nm 軟化点: 86 固形分濃度: 32 wt%) 7 質量部および凝集剤としてカチオン性界面活性剤 (日本サーファクタント工業製 NIKKOL TAMDS-15) 1 質量部を添加し、分散機 CLERMIX-1.5S (エム・テック社製) を用いて分散・混合し、付着粒子分散液 C (エマルジョン C) を得た。

10

【0071】

(1-d) 噴霧乾燥

エマルジョン C を、ピエゾ式吐出ヘッドを取り付けた噴霧乾燥機で噴霧乾燥し、トナー用粒子 1 を得た。得られた粒子の体積平均粒径は 5.6 μm、個数平均粒径は、5.1 μm であった。

【0072】

(1-e) トナーの作成

トナー用粒子 1 への外添剤の付与は、20 L 型のヘンシェルミキサーを用いて行った。外添剤としては、トナー用粒子 1 の 100 質量部に対し、負帯電性小粒径シリカ RX200 (日本アエロジル社製 平均粒径: 12 nm) を 1 質量部、負帯電性大粒径シリカ RX50 (日本アエロジル社製 平均粒径: 40 nm) を 0.5 質量部、および酸化チタン STT-30S (平均粒径: 20 nm) を 0.5 質量部用いた。なお、負帯電性シリカ (負帯電性小粒径シリカ、負帯電性大粒径シリカ) として、ヘキサメチルジシラザンで表面処理 (疎水化処理) を施したものを用いた。これにより、トナー 1 を得た。

20

【0073】

(実施例 2)

エマルジョン C を、バブルジェット (登録商標) 式吐出ヘッドを取り付けた噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥し、トナー用粒子 2 を得た。得られた粒子の体積平均粒径は 5.8 μm、個数平均粒径は、5.3 μm であった。実施例 1 と同じ方法で外添剤を添加し、トナー 2 を得た。

30

【0074】

(実施例 3)

分散液 C を、スプレードライ式噴霧乾燥機を用いて乾燥し、トナー用粒子 3 を得た。得られた粒子の体積平均粒径は 5.5 μm、個数平均粒径は、3.9 μm であった。実施例 1 と同じ方法で外添剤を添加し、トナー 3 を得た。

【0075】

(比較例 1)

(1-a) で得られたエマルジョン A 100 質量部、エマルジョン B 40 質量部、および離型剤エマルジョン (中京油脂製 トラソル CN 粒子径: 200 nm 軟化点: 86 固形分濃度: 32 wt%) 7 質量部を、分散機 CLERMIX-1.5S (エム・テック社製) を用いて分散・混合し、分散液 D (エマルジョン D) を得た。分散液 D を、ピエゾ式吐出ヘッドを取り付けた噴霧乾燥機で噴霧乾燥し、トナー用粒子 4 を得た。得られた粒子の体積平均粒径は 5.6 μm、個数平均粒径は、4.7 μm であった。実施例 1 と同じ方法で外添剤を添加し、トナー 4 を得た。

40

【0076】

上記、実施例 1 ~ 3 のトナー用粒子および比較例 1 のトナー用粒子について、評価を行った。まず、トナー用粒子の粒度分布の均一性を、体積平均粒径 / 個数平均粒径の値 (粒径比) で評価した。この粒径比が小さい程、粒度分布がシャープであることを示す。結果を表 1 に示す。

【0077】

50

なお、評価の基準は以下の通りである。

- ：粒径比が 1.2 以下である。
- △：粒径比が 1.2 を超えて 1.4 以下である。
- ×：粒径比が 1.4 を超える。

【0078】

次に、上記得られたトナー 1～3（実施例 1～3）およびトナー 4（比較例 1）について、セイコーエプソン（株）製カラーレーザープリンタ LP-9000C を使用し、5% 画像による印字耐久性試験を行った。

【0079】

6000 枚まで印字不良が発生しなければ、実際の使用には問題がないため、以下の基準：

- ：7000 枚を超えても印字不良が発生しない。
- △：6000 枚～7000 枚の間で、印字不良が発生する。
- ×：6000 枚未満で印字不良が発生する。

で判断し、および の場合を合格と判定した。

【0080】

結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

	粒度分布		印字耐久性試験結果		
	粒径比*1	判定	印字可能枚数	判定	合否
実施例 1	1.1	○	8000 枚以上	◎	合格
実施例 2	1.1	○	8000 枚以上	◎	合格
実施例 3	1.4	△	6500 枚	○	合格
比較例 1	1.2	○	5000 枚	×	不合格

*1) 粒径比：体積平均粒径／個数平均粒径

【0082】

ピエゾ式あるいはサーマルジェット式吐出方式の噴霧乾燥装置を用いたトナー用粒子 1 および 2（実施例 1 および 2）の粒径比は 1.1 であり、また、ピエゾ式吐出方式の噴霧乾燥装置を用いたトナー用粒子 4（比較例 1）の粒径比は、1.2 であり、いずれも、均一性に優れていた。他方、スプレードライ装置を用いたトナー用粒子 3（実施例 3）の粒径比は 1.4 で、ややシャープさに欠ける。

【0083】

また、耐久性については、付着粒子を形成させて噴霧乾燥したトナー粒子を用いたトナーはいずれも、合格であった。すなわち、実施例 1 および 2（トナー 1 および 2）は、8000 枚を超えても印字不良が発生せず、非常に優れた印字耐久性を示した。トナー 3 は、6500 枚に近いところで、印字不良が発生したが、実用性に問題はなかった。しかし、比較例 1 のトナー 4 は、5000 枚でトナーの融着による印字不良が発生したため、実用的でなく不合格であった。

【0084】

実施例 3 のトナー 3 は、トナー 1 およびトナー 2 に比べて、やや粒子分布のシャープさに欠けるが、実用的に問題はなかった。また、比較例 1 のトナー 4 は、付着粒子を形成させないで噴霧しているため、粒子の分布はシャープであるが、耐久性に欠けていることがわかる。

【 0 0 8 5 】

このように、本発明により、粒子が均一で、耐久性および定着性に優れたトナーが提供される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 6 】

本発明は、大粒径樹脂粒子 A の分散液（エマルジョン A）と小粒径樹脂粒子 B の分散液（エマルジョン B）を調製し、これらのエマルジョン A および B を混合して、そのまま噴霧乾燥させるという簡単な方法でトナー用粒子を製造する方法を提供する。しかも得られるトナーは、粒子の均一性に優れ、耐久性および定着性にも優れている。従って、本発明のトナーの製造方法は、静電写真用のトナーの製造方法として汎用される。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 7 】

【 図 1 】 本発明のトナーの製造方法を示す模式図である。

【 図 1 】

