

(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2010-91838

(P2010-91838A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

| | | | | | | |
|--------------|--------------|------------------|------|------|-----|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | | テーマコード (参考) |
| G03G | 9/087 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 381 | 2H005 |
| G03G | 9/08 | (2006.01) | G03G | 9/08 | 365 | |
| | | | G03G | 9/08 | 331 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 30 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-262577 (P2008-262577) | (71) 出願人 | 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 |
| (22) 出願日 | 平成20年10月9日 (2008.10.9) | (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 | 岩本 康敬 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】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】生産効率を向上し、且つ優れた低温定着性、オフセット性を有し、更には高光沢を得ることができる定着温度巾が拡大されたトナーを容易に製造するため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、該結着樹脂と相溶する放射線架橋モノマー及び着色剤を加熱溶融混練する工程と、前記混練により得られた混練物を、目的とするトナーの平均粒径以上でかつ12 μm以下の膜厚となるように薄膜化する工程と、前記薄膜化により得られた薄膜に、前記混練物のガラス転移点+5 以上+30 以下の温度で放射線を照射して前記放射線架橋モノマーを架橋させる工程と、前記放射線照射後の薄膜を粉碎、分級してトナー粒子を得る工程と、を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【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、該結着樹脂と相溶する放射線架橋モノマー及び着色剤を加熱溶解混練する工程と、

前記混練により得られた混練物を、目的とするトナーの平均粒径以上でかつ $12\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚となるように薄膜化する工程と、

前記薄膜化により得られた薄膜に、前記混練物のガラス転移点 + 5 以上 + 30 以下の温度で放射線を照射して前記放射線架橋モノマーを架橋させる工程と、

前記放射線照射後の薄膜を粉碎、分級してトナー粒子を得る工程と、

を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【請求項 2】

少なくとも、結着樹脂、該結着樹脂と相溶する放射線架橋モノマー、着色剤、および離型剤を、前記離型剤の融点以下で加熱溶解混練する工程と、

前記混練により得られた混練物を、目的とするトナーの平均粒径以上でかつ $12\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚となるように薄膜化する工程と、

前記薄膜化により得られた薄膜に、前記離型剤の融点以下でかつ前記混練物のガラス転移点 + 5 以上 + 30 以下の温度で放射線を照射して前記放射線架橋モノマーを架橋させる工程と、

前記放射線照射後の薄膜を粉碎、分級してトナー粒子を得る工程と、

を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【請求項 3】

前記離型剤は前記放射線架橋モノマーに溶解せず、かつその融点が 60 以上 100 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に記載のいずれかの製造方法によって得られた、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記結着樹脂がゲル成分を含まない線形状の樹脂と放射線架橋モノマーを放射線架橋してなる分子量 50000 以上の高分子量体を有することを特徴とする請求項 4 に記載の静電荷像現像用トナー。

30

【請求項 6】

前記線形状の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 4 又は 5 に記載の静電荷像現像用トナー

【請求項 7】

前記線形状の樹脂と前記放射線架橋モノマーの重量比が $92.5 : 7.5 \sim 97.5 : 2.5$ であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像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 9】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを備えたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

40

【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、静電印刷等における静電潜像を現像する画像形成方法に使用される静電荷像現像用トナーに関するもので、結着樹脂中の着色剤、離型剤の分散状態を飛躍的に向上させる製造方法を提供し、画像品質においても色調再現性、耐オフセット性に優れて安定した画像が得られる静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては特許文献1～3に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

上述の最終工程であるトナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

10

【0003】

加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対して離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過せしめることによりトナー像の定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上のトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0004】

しかしながら、複写機やプリンターの機種によってそれぞれ異なったトナーが用いられているのが現状である。これは、主に定着速度及び定着温度の違いによるものである。加熱ローラー表面とトナー像とが溶融状態で、加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着し転移し、次の被定着シートにこれが再転移し被定着シートを汚すオフセット現象が定着速度及び定着温度の影響を大きく受ける為である。一般に定着速度が遅い場合、加熱ローラー表面温度は低く、定着速度が速い場合、加熱ローラー表面温度は高く設定されている。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーがトナーに与える熱量を、定着速度によらずほぼ一定にすることによるものである。

20

【0005】

しかしながら、被定着シート上のトナーは何層かのトナー層を形成している為、特に定着速度が速く、加熱ローラー温度の高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と被定着シートに接触している最下層のトナー層の温度差が、非常に大となる。そのため、加熱ローラーの温度が高い場合には、最上層のトナーがオフセット現象を起こし、一方、加熱ローラーの温度が低い場合には、最下層のトナーは十分に溶けない為に、被定着シートにトナーが定着せず低温オフセットという現象が起きる。

30

【0006】

この問題を解決する方法として、定着速度が速い場合には、定着時の圧力を上げ、被定着シートへのトナーのアンカーリングをさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、最上層トナーの高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつく、巻きつきオフセットや、定着ローラーから被定着シートを分離する部材（例えば、分離爪）の分離あとが画像に出現したり、さらには圧力が高いがゆえに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛びちったりして定着画像の画質劣化を生じ易い。

40

【0007】

従って、一般に高速定着では、低速定着の場合より溶融粘度の低いトナーを用い、加熱ローラー温度、定着圧力を下げることにより、高温オフセットや巻きつきオフセットを防止しつつ定着させている。しかし、このような溶融粘度の低いトナーを低速定着に用いると、低粘度であるがゆえに高温でオフセット現象が発生しやすい。

【0008】

通常、トナーを低粘度化する方法として、ポリマーのガラス転移点を下げるか、ポリマーの分子量を下げる方法が挙げられる。しかし、前者の方法では保存安定性が低下し、後者の方法では耐高温オフセット性及び摩擦帯電特性の低下、さらには感光体へのトナーの

50

融着が発生しやすくなる。ビニル樹脂においてはポリマーの分岐度を高める方法として、特許文献 4 及び特許文献 5 でマクロモノマーを用いる方法が提案され、特許文献 6 では

- カプロラクトン変性ヒドロキシビニル系モノマーを用いる方法が提案されている。

【0009】

しかし、これらの方法で分岐度を高める為に多くのマクロモノマーを使用すると、樹脂のガラス転移温度が低下し、保存安定性が低下する。トナーの保存安定性を良好に保つためにはポリマーの主鎖の分子量を上げて、ポリマーの主鎖のガラス転移温度を高くするか、或いは、ポリマーの主鎖のモノマー組成を変えて、分子量を変えずにガラス転移温度のみを高くする方法が挙げられる。しかし、これらのどちらの方法でも定着温度が上がり、分岐度を高めることによるトナーの低温定着化の効果は少ない。これは、ポリマー中のマクロモノマーの組成分布の影響を大きく受ける為で、ポリマー鎖中に多くのマクロモノマーが重合している場合、このポリマーが保存安定性を悪くする。従って、このポリマーの保存安定性を良くする為には、主鎖のガラス転移温度を多くのマクロモノマーが偏在している一部のポリマーの為に余計に上げなければならず、その結果、定着性が低下する。主鎖におけるガラス転移温度と側鎖におけるガラス転移温度があまりにも大きく違う為に、分岐による低粘度化の効果が、主鎖のガラス転移温度上昇による粘度上昇により相殺されてしまうということである。

10

【0010】

ポリエステル樹脂においては、その分岐度を高める方法としては、三価以上の多価カルボン酸又は多価アルコールを用いたり、側鎖を有するジカルボン酸又は側鎖を有するジオールを用いる方法が、特許文献 7 及び特許文献 8 に提案されている。側鎖を有するジカルボン酸及びジオールは、その側鎖が脂肪族基の側鎖である為、ビニル樹脂で述べたことと同様にこの側鎖は、ポリマーのガラス転移温度を低下させ分岐度を高めることによる低粘度化の効果が、主鎖のガラス転移温度を上げることにより失われることになる。三価以上の多価カルボン酸又は多価アルコールを用いる方法では、分岐度は高くなるが、ゲル分 (THF 不溶分) が多くなり、耐高温オフセット性は改良されるが、定着温度が上がる。

20

【0011】

特許文献 9 ~ 11 では軟化点の異なる非線状ポリエステルを 2 種ブレンドして用いる方法が提案され、特許文献 12 では線状部分と架橋部分を含んだ高密度架橋マイクロゲル粒子からなる樹脂を用いる方法が提案されている。

30

前者では、二価のカルボン酸及び二価のアルコールと三価以上の多価カルボン酸或いは多価アルコールを同時に容器に仕込んで合成するため、分岐度の調整は非常に困難である。

【0012】

また従来より、加熱ローラ定着方式では、定着ローラ表面にトナーを付着させないために、例えば定着ローラ表面を弗素系樹脂などのトナーに対して離型性の優れた材料で形成するとともにその表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して、液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。この方法はトナーのオフセット防止する点では極めて有効なものであるが、オフセット防止用液体が加熱されることにより臭気が発生し、またオフセット防止用液体を供給するための装置を必要とするため、複写装置の機構が複雑になるとともに、安定性のよい画像を得るために高い精度が要求されるので、複写装置が高価なものになるという欠点がある。

40

【0013】

このような従来の問題に対して、いくつかの提案がなされている。例えば特許文献 13 では、トナー粒体内部に適当な比率で離型剤を内添させ、またトナー粒体表面にも適当な比率で離型剤を外添させる方法が提案されている。この方法ではトナーに離型剤をもたせることは可能であるが、離型剤をトナー表面に外添させる為に、流動性、保存性において明らかに劣る水準になり、均一な帯電量分布を有する現像剤を得ることが困難になるため、画像品質にも問題を引き起こす。さらに特許文献 14 では、バインダー樹脂中の低分子量ワックスの分散径が $1 \mu\text{m}$ 以下になるように規定しているが、所望の分散径を得る

50

ためには大きな切断力で長時間混練する方法が提案されている。この方法では離型剤の分散径を規定することによって、オフセット現象を抑制することを目的としているが、大きな切断力を必要とするため使用できる製造設備が限定されてしまい、混練時間も非常に長くなるため生産性においても非常に不利である。

【0014】

また近年では電子写真方式のカラー化が進み、高画質、高再現性の要求が高まってきている。フルカラー電子写真トナーにはイエロー、マゼンタ、シアンに着色されたトナーが使用される。また必要に応じてブラックトナーも使用される。このようなカラートナーにおいては、定着されたトナーが乱反射することのない良好な分光反射特性を持つこと、および重ね合わさったトナーがあらゆる色調を再現するために透明性を有することが必須条件であり、結着樹脂中に着色剤の分散を向上させることが不可欠になってくる。

10

【0015】

一般にトナーは結着樹脂、着色剤（染料、顔料、磁性体等）、帯電制御剤などの所定材料を溶融混練し、冷却して固化させた後粉碎し、さらに微粉碎された粉碎物を分級して得られた微粒子粉体に流動性を持たせるために添加剤（超微粒子状のコロイダルシリカなど）を加えて攪拌混合することによって得られる。従来溶融混練方法にはスクリー型押出式連続混練機、2本ロールミル、3本ロールミル、加圧加熱ニーダーなどが使用されている。

結着樹脂中の着色剤の分散状態はこの混練工程に依存し、着色剤の分散が不十分である場合得られたカラートナーの着色度は低く、色も鮮やかさが無く、透明性もないことにより、色再現性が著しく劣る。上記に示したような一般的な溶融混練方法では、結着樹脂中の着色剤の分散は不十分なレベルであり、良好な画像品質を得ることは困難になる。このような従来問題に対して提案されているのが、所謂マスターバッチ法である。

20

【0016】

例えば特許文献15では、結着樹脂の一部と染顔料に溶剤を加えて予め溶融混練し、得られた混練物を冷却粉碎してマスターバッチとして、再度結着樹脂と得られたマスターバッチとを溶融混練する方法が提案されている。この方法では溶剤を加えることによって結着樹脂中の染顔料の分散性向上を狙っているが、マスターバッチを得る際の混練温度が高いために、混練物の粘度が低下してしまい染顔料の分散が飛躍的に向上することはなく、所望の分散レベルを得るまでに膨大な時間を要するといった欠点がある。さらに特許文献16においては、結着樹脂、帯電制御剤および着色剤の混合物を予め有機溶剤と共に該結着樹脂の溶融温度よりも低い温度で1段目の混練を行う方法が提案されているが、得られた混練物に残留溶媒が残留し、実使用中に臭気を発生するなどの問題があり、残留溶媒を除去するため結局は高温に加熱する必要があるため離型剤の分散には効果が得られない。また該マスターバッチを得るための混練は、バッチ処理であるために生産性の低下なども懸念される。

30

【0017】

【特許文献1】米国特許第2,297,691号明細書

【特許文献2】特公昭42-23910号公報

【特許文献3】特公昭43-24748号公報

【特許文献4】特開平3-87753号公報

【特許文献5】特開平3-203746号公報

【特許文献6】特開平4-24648号公報

【特許文献7】特開昭59-228658号公報

【特許文献8】特開昭62-195678号公報

【特許文献9】特開昭63-225244号公報

【特許文献10】特開昭63-225245号公報

【特許文献11】特開昭63-225246号公報

【特許文献12】特開平5-249736号公報

【特許文献13】特開平2-235067号公報

40

50

【特許文献14】特開平3 - 168649号公報

【特許文献15】特開平3 - 155568号公報

【特許文献16】特開平8 - 123076号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、生産効率を向上し、且つ優れた低温定着性、オフセット性を有し、更には高光沢を得ることができる定着温度巾が拡大されたトナーを容易に製造可能な製造方法及びトナー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】

【0019】

本発明者らは、上記従来の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、結着樹脂中への着色剤及び離型剤の分散を容易にかつ飛躍的に向上する方法、更には混練時に必要な製造エネルギーを飛躍的に低減する方法、マスターバッチ法を用いないことで製造工程を短縮可能にする方法、得られた混練物が優れた熱物性（低温定着性、オフセット性）を有し、更には高光沢を得られる定着温度巾が拡大可能に改質可能な方法を見出した。

すなわち、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーの製造法において、少なくとも結着樹脂と相溶する放射線硬化モノマーと結着樹脂と着色剤とを加熱溶融混練し、混練後の混練物のガラス転移点+5以上ガラス転移点+30以下を維持した状態で薄膜化、放射線を照射した薄膜を粉碎、分級して製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法を見出した。

本発明は以下に記載するとおりの静電荷像現像用トナーの製造方法及びこの製造方法によって製造されたトナーである。

【0020】

(1) 少なくとも、結着樹脂、該結着樹脂と相溶する放射線架橋モノマー及び着色剤を加熱溶融混練する工程と、

前記混練により得られた混練物を、目的とするトナーの平均粒径以上でかつ12 μm以下の膜厚となるように薄膜化する工程と、

前記薄膜化により得られた薄膜に、前記混練物のガラス転移点+5以上+30以下の温度で放射線を照射して前記放射線架橋モノマーを架橋させる工程と、

前記放射線照射後の薄膜を粉碎、分級してトナー粒子を得る工程と、

を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(2) 少なくとも、結着樹脂、該結着樹脂と相溶する放射線架橋モノマー、着色剤、および離型剤を、前記離型剤の融点以下で加熱溶融混練する工程と、

前記混練により得られた混練物を、目的とするトナーの平均粒径以上でかつ12 μm以下の膜厚となるように薄膜化する工程と、

前期薄膜化により得られた薄膜に、前記離型剤の融点以下でかつ前記混練物のガラス転移点+5以上+30以下の温度で放射線を照射して前記放射線架橋モノマーを架橋させる工程と、

前記放射線照射後の薄膜を粉碎、分級してトナー粒子を得る工程と、

を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(3) 前記離型剤は前記放射線架橋モノマーに溶解せず、かつその融点が60以上100以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(4) (1)～(3)に記載のいずれかの製造方法によって得られた、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナー。

(5) 前記結着樹脂がゲル成分を含まない線形状の樹脂と放射線架橋モノマーを放射線架橋してなる分子量50000以上の高分子量体を有することを特徴とする(4)に記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記線形状の樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする(4)又は(5)に

10

20

30

40

50

記載の静電荷像現像用トナー

(7) 前記線形状の樹脂と前記放射線架橋モノマーの重量比が92.5:7.5~97.5:2.5であることを特徴とする(4)~(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) (4)~(7)のいずれかに記載の静電荷像現像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。

(9) (4)~(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを備えたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

上記(1)~(10)の発明を以下では発明の態様1~10という。

【発明の効果】

10

【0021】

発明の態様(1)によれば、結着樹脂と相溶する放射線硬化モノマーを混合することで、低温で結着樹脂部が着色剤に十分なせん断力を与え且つ均一に分散可能な粘度となり混練温度が飛躍的に低下する。前記温度にて薄膜化、放射線架橋することによりVOCの発生がなく、既に膜として規定の厚みに調整されていることにより粉碎効率も向上させることが可能となる。

更に得られた混練物は高温での熱物性が向上しオフセット性の優れたトナーを得ることが可能となる。

また、膜厚が適切であるため放射線架橋が良好に行え、トナー平均粒径と膜厚とを合わせる事で粉碎効率が向上する。

20

発明の態様(2)によれば、離型剤の分散に関しても離型剤溶解温度未満で混練可能なことから、溶融した離型剤成分の再結晶による分散粒径の粗大化が防止され、帯電特性、流動性を低下させることなく優れた離型性を得ることが可能となる。

発明の態様(3)、(4)によれば、トナー中の離型剤の分散性を向上させることができる。

発明の態様(5)のトナーは、着色剤又は着色剤及び離型剤がトナー中に良好に分散され優れた低温定着性、オフセット性を有する。

発明の態様(6)によれば、高光沢であり耐ホットオフセットのあるトナーを得ることが可能となる。

発明の態様(7)によれば、前記線形状の樹脂がポリエステル樹脂とすることで粉碎性と低温定着性を両立させることができる。

30

発明の態様(8)によれば、モノマー量が適切であることによりトナーの粉碎性、オフセット性、光沢度、保存性が良好なものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成する各成分について説明する。

(結着樹脂)

結着樹脂としては、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。

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、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、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、キシレン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油系樹脂、などが挙げられる。

40

【0023】

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、

50

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。

【0024】

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、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2 - クロルエチル、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。

【0025】

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。

【0026】

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， - 不飽和酸；(15) クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き， - 不飽和酸無水物；(16) 該， - 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。

【0027】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、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が、混練時の粘度上昇を招く場合がある。

【0028】

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) に可溶性成分 (THF 可溶性成分) のGPCを用いた測定に

10

20

30

40

50

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、粉碎性、保存性の点で好ましい。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。

【0029】

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。

【0030】

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。

【0031】

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-ブタントリオール、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。

【0032】

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。

【0033】

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3千~3万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10万以下の成分が含まれない結着樹脂が好ましく、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。

分子量5万以下とすることで粉碎性が良くなり、高温度の粘度が高くなりすぎないことで高光沢な画像を得ることが可能であるが、高光沢画像を得られる定着温度範囲は狭くなる。本発明の構成によれば高光沢画像を得られる定着温度範囲を拡大することが可能である。

【0034】

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

10

20

30

40

50

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。

【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0.5～2.0gを精秤し、重合体成分の重さをWg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。

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

【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40～80であるのが好ましく、50～75であるのがより好ましい。Tgが40より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化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】

（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、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、プリリアントファストスカーレット、プ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ピンB、プリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、プ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、クロームパーミリオン、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、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレツ

トレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、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。

【0038】

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、2～10質量%がより好ましい。

また、用いられる結着樹脂により着色剤表面に酸処理、アルカリ処理などの表面処理を施すこともある。表面処理により結着樹脂との濡れ性が向上し、分散性が向上する。

本発明では放射線架橋モノマーとの濡れ性が向上する表面処理を施した着色剤を用いることが好ましい。

【0039】

着色剤分散後の分散液中の着色剤の粒径は、400nm以下であることが望ましい。400nmより大きいと画質が低下し、特に、OHPの光透過性が低下しやすい。更に好ましくは200nm以下である。3200nm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。

結着樹脂中の着色剤の分散径は種々の方法で測定できるが、混練後に圧延冷却したものをマイクロームMT-6000(R.M.C.Inc製)により1000の薄さにスライスし、透過電子顕微鏡JSM-880(日本電子社製)で観察し、さらにスキャンニングコンバータ-ユニットを介して画像解析装置LUZEX500(ニレコ社製)にて粒径を少なくとも300個以上測定した。なお、トナー着色剤の粒径は、顔料粒子の長辺の平均値としている。

【0040】

(離型剤)

本発明のトナーにおいては、離型性を持たせるために、離型剤として低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成ワックスの類の他、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油などの植物系ワックス類；みつろう、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス類；モンタンワックス、オゾケライトなどの鉱物系ワックス；硬化ヒマシ油、ヒドロキシステアリン酸、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルなどの油脂系ワックス類を必要に応じて含有することができ、これらは単独あるいは2種以上混合して使用される。

【0041】

さらに本発明において離型剤は特に限定されるものではないが、融点が60～120の範囲にある離型剤を含有、好ましくは70～100の範囲にある離型剤を含有することが望ましい。融点が60より低い離型剤のみを含有した場合、高温保存時、現像ユニット内にて摩擦帯電の為に機械的シエアを受けたときなどに溶け出しが発生し流動性、帯電特性に影響を与える。また融点が120より高い離型剤のみを含有したトナーにおいては所望の離型効果が得られにくく、離型効果を出すために定着温度を高くする必要があり、電力消費量の増大は避けられない。

【0042】

分散された離型剤の分散粒径は着色剤について述べたと同様の方法で行うことができるが、スライスされた測定サンプルにルテニウム処理を施すことにより正確な粒径が測定可能となる。なお、トナー離型剤の粒径は、顔料粒子の長辺の平均値としている。

【0043】

<放射線架橋モノマー>

本発明に用いられる放射線架橋モノマーとしてはウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル系、不飽和ポリエステル系のオリゴマーや各種多官能のアクリレート、メタクリレート、ビニルエステル、エチレン誘導体、アリル化合物等のモノマーが挙げられる。具体的には次の

ものが挙げられる。

【0044】

< 2官能性モノマーの例 >

- 1, 4 - ブタンジオールアクリレート
- 1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート
- 1, 9 - ノナン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
- テトラエチレングリコールジアクリレート
- トリプロピレングリコールジアクリレート
- トリプロピレングリコールジアクリレート
- ポリプロピレングリコールジアクリレート
- ビスフェノール A・EO付加物ジアクリレート
- グリセリンメタクリレートアクリレート
- ネオペンチルグリコールのプロピレンオキサイド 2 モル付加のジアクリレート
- ジエチレ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
- ヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールのエステルのジアクリレート
- 2, 2 - ビス (4 - アクリロキシ・ジエトキシフェニル) プロパン
- ネオペンチルグリコールアジベートのジアクリレート
- ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジアクリレート
- ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジアクリレート
- 2 - (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1, 3 - ジオキサジアクリレート
- トリシクロデカンジメチロールジアクリレート
- トリシクロデカンジメチロールジアクリレートの - カプロラクトン付加物
- 1, 6 - ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート

【0045】

< 多官能性モノマーの例 >

- トリメチロールプロパントリアクリレート
- ペンタエリスリトールトリアクリレート
- グリセリンPO付加トリアクリレート
- トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート
- ペンタエリスリトールテトラアクリレート
- トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド 3 モル付加物のトリアクリレート
- グリセリルプロポキシトリアクリレート
- ジペンタエリスリトール・ポリアクリレート
- ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のポリアクリレート
- プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート
- ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロピントリアクリレート
- プロピオン酸・ジペンタエリスリトールのテトラアクリレート
- ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート
- プロピオン酸ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート
- ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)
- DPHAの - カプロラクトン付加物

< オリゴマーの例 >

ビスフェノール A - ジエポキシアクリル酸付加物

【0046】

これらの放射線架橋モノマーは単独で又は 2 種以上が混合して使用される。

10

20

30

40

50

前記の放射線架橋モノマーの中では、結着樹脂を溶解又は膨潤させる材料が選択される。選択する放射線架橋モノマー及び添加量により結着樹脂と混合したときに結着樹脂を可塑化させ見かけのT_g、加熱混練時の粘度を調整することが可能となる。

希釈剤として機能する低粘度の2官能以下の放射線架橋モノマーと高粘度の多官能架橋剤を適宜混合して用いることが好ましい。

【0047】

本発明では放射線架橋にて電子線を用いることが好ましいが、紫外線を用いることも可能となる。紫外線を用いる場合には光重合開始剤を混合する必要がある。

光重合開始剤の例としては次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

1. ベンゾインエーテル

イソブチルベンゾインエーテル

イソプロピルベンゾインエーテル

ベンゾインエチルエーテル

ベンゾインメチルエーテル

2. -アシロキシムエステル

1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシシカルボニル)オキシム

3. ベンジルケタール

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンベンジル

ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

4. アセトフェノン誘導体

ジエトキシアセトフェノン

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

5. ケトン-(ケトン-アミン系)

ベンゾフェノン

クロロチオキサントン

2-クロロチオキサントン

イソプロピルチオキサントン

2-メチルチオキサントン

塩素置換ベンゾフェノン

【0048】

これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上混合して使用される。添加量としては架橋剤1重量部に対して0.005~1.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0049】

本発明においては、上記光重合開始剤と共に光重合促進剤を用いることができる。

本発明で使用される光重合促進剤は、ベンゾフェノン系やチオキサントン系などの水素引抜きタイプの光重合開始剤に対し、硬化速度を向上させる効果があるものであり、例えば芳香族系の第3級アミンや脂肪族アミン系のものがある。具体的には、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、P-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどが挙げられる。

これら光重合促進剤は単独で又は2種以上混合して使用される。添加量としては光重合開始剤1重量部に対して0.1~5重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~3重量部である。

【0050】

(その他の材料)

樹脂、離型剤、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

10

20

30

40

50

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、クレー、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。

【0051】

前記無機微粒子の一次粒子径としては、5 nm ~ 2 μm が好ましく、5 nm ~ 500 nm 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 ~ 500 m² / g が好ましい。

前記無機微粒子の前記静電荷像現像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。

10

【0052】

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、シリコンオイル、変性シリコンオイル、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。

【0053】

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 ~ 1 μm のものが好適である。

20

【0054】

本発明のトナーには必要に応じて帯電制御剤を混合することもできる。例えばニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、アミノ基含有のポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸の錯化合物、フェノール化合物などが挙げられる。

【0055】

(トナーの製造方法)

図1に本発明の製造方法のフローを示す。本発明の製造方法は、図1に示すように、トナー組成物を混練して混練物を得る工程、混練物を薄膜に形成する工程、薄膜に電子線又は紫外線を照射して放射線架橋を行う工程、架橋後の薄膜を粉碎し分級する工程及び得られたトナー母体粒子に必要なに応じて外添剤を外添する工程からなる。

図2には、この様にして得られたトナー母体粒子の分子量分布の一例を示すチャート図である。図示するように、放射線架橋して得られたトナーの分子量分布は線形状の結着樹脂由来のピークと架橋後の放射線架橋モノマー由来のピークとを示す。

30

【0056】

本発明のトナー製造方法においては、適当な比率になるように結着樹脂、着色剤、放射線架橋モノマー等を加えて、スクリュウ型押し式連続混練機、2本ロールミル、3本ロールミル、加圧加熱ニーダーを用いて熔融混練を行う。

この混練物を加圧ローラー等にて加圧延展し薄膜を形成し、電子線等にて放射線架橋した後冷却固化させる。

更にハンマーミルなどの粉碎機を用いて粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で粉碎処理した後気流式分級機などに連結されたローター粉碎機などを用いて表面処理を行う。この表面処理によってトナーの角を削り取って丸みを帯びさせて現像器内での微粉の発生を防ぎ転写率を向上させる。衝突式粉碎機としてはハンマーミル、ボールミル、チューブミル、振動ミル等を挙げることができるが、圧縮空気及び衝突板を主構成要素として具備してなるジェット式粉碎機として1タイプ及びIDSタイプ衝突式粉碎機(日本ニューマチック

40

50

工業社製)を好ましく使用できる。

【0057】

またローター粉碎機としてはロールミル、ピンミル、流動層式ジェットミル等を例示できるが、特に外壁としての固定容器と該固定容器と中心軸を同一にする回転片とを主構成要素として具備してなるローター式粉碎機としてターボミル(ターボ工業社製)、クリプトロン(川崎重工業社製)、ファインミル(日本ニューマチック工業社製)等が使用でき、連結された分級機には気流式分級機としてディスパージョンセパレータ(DS)式分級機(日本ニューマチック工業社製)、多分割式分級機(エルボージェット;日鉄鉱業社製)などが使用できる。

さらに気流式分級機、機械式分級機を用いて微粉分級を行い、微細粒子を得ることができる。また必要に応じてこの微細粒子に流動性付与部剤を添加混合することもできる。

10

【0058】

次に本発明のトナーの製造方法について更に詳細に説明する。

本発明のトナーは結着樹脂、着色剤、放射線架橋モノマーの混合物を混練することによって製造可能になるが、この際に放射線架橋モノマーが結着樹脂を溶解又は膨潤させることにより、混練に適した粘度までの加熱温度を大幅に低下させることが可能となる。また、放射線モノマーが着色剤の分散剤としても機能することにより結着樹脂中への着色剤の分散が飛躍的に向上するという知見に基づいている。

放射線モノマーが分散助剤として機能するという事は凝集した着色剤の一次粒子の界面に放射線架橋モノマーが濡れ、浸透することにより凝集体が急速に解れて低い切断力でも結着樹脂中への高分散化が可能になると考えられる。

20

さらに上記方法で得られた混練物をローラー加圧等により薄膜化した後放射線架橋することにより製造可能となる。

【0059】

結着剤として線形状の樹脂を用いる場合、結着剤と放射線架橋モノマーとの重量比は、92.5:7.5~97.5:2.5とすることが好ましい。放射線架橋モノマーの割合が7.5より大きいと得られる薄膜が架橋体となってしまう粉碎性が低下し、得られる画像も低光沢画像となる。また、放射線架橋モノマーの割合が2.5よりも小さいと未架橋のモノマーが残留し、粉碎性、保存性が悪化し、オフセット性も低下する。

【0060】

混練物は着色剤などを含むため、特にカーボンブラックを用いた黒色トナーでは塊の状態では十分な架橋が進まないことが判っている。そこで架橋を促進するために薄膜化が必要となる。

30

膜厚はトナー平均粒径以上12 μ m以下とする。12 μ mより厚いと十分に架橋が進行しない。また、トナー平均粒径は5 μ m以上が好ましい。トナー平均粒径が5 μ m未満であると転写率の低下、地汚れが発生し易くなる。従って膜厚は5 μ m以上12 μ m以下が好ましい。膜厚は加圧条件により任意に調整可能である。

また、薄膜化することで外気に触れる面積も大きくなるため架橋時には窒素置換された雰囲気で行うことが必要となる。これは酸素に暴露された状態では架橋阻害を起こすことが判っている為である。

40

【0061】

架橋反応時には膜温度の調整が重要となる。架橋時の温度が高すぎると放射線架橋モノマーが膜中を移動し易くなり架橋反応が進行しすぎ大きなゲルを形成し粉碎性の低下、トナー画像として得られた画像の光沢度の低下を招く。架橋時の温度が低すぎると放射線架橋モノマーの移動が阻害され架橋阻害が発生し、未架橋モノマーが残留する。残留したモノマーは結着樹脂を可塑化させ耐熱性不良、粉碎性の悪化、定着性の悪化が発生する。

好ましい架橋温度は混練物のガラス転移点+5以上ガラス転移点+30以下である。好ましい温度にて架橋反応した場合、放射線架橋モノマーはトナーに適した分子量10万~100万の線形状の高分子量体、もしくはマイクロゲルとして膜中に存在することとなる。

50

高分子量体は耐ホットオフセットを持たせるための添加剤のような機能を有する。

但し、結着樹脂中に前記高分子量体が含まれた樹脂を混練すると練りの際分子鎖が切れて製造品にバラツキが生じやすくなる。本発明は、混練後にこのような分子量分布を作り出すことが可能であり、これにより前記のバラツキが無くなることに意義がある。また、高分子量体が含まれている樹脂はその高分子量体は結着樹脂の中低分子量体と同組成であり、加熱時の粘度が全体的に高くなるのに対し（図7（a））、本発明の製造法にて得られる高分子量体はモノマーが架橋した結着樹脂とは異組成の高分子量体となるため図7（b）のように低温側での粘度を上昇することなく高温での粘度を維持することが可能となる。

【0062】

離型剤を用いた系では混練後の混練物の温度を離型剤の融点以下で、かつガラス転移点+5以上ガラス転移点+30以下を維持した状態とすることが必要となる。離型剤の融点以上となると離型剤が融解し再結晶することで分散径が大きくなる。

離型剤の分散粒径は0.1 μ m以上2.0 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m未満では離型性能が低下しホットオフセット、もしくは定着部材への巻きつきが発生しやすくなり、2.0 μ mより大きいと得られたトナーの流動性、帯電特性が劣ることがある。

【0063】

更に架橋後の膜をジェット式粉碎機等で粉碎処理した後に、ローター粉碎機等を用いて球形処理することによって、流動性、凝集度において品質改善傾向が認められ、帯電立ち上がり特性及び離型性の両立が図られる（特第3478963号公報参照）

得られた粉碎物は狙いの粒度分布に適宜分級されることにより本発明のトナーのトナー母体が製造される。

【0064】

以下、本発明の静電荷像現像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3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。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3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。

【0065】

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

10

20

30

40

50

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。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、

【 0 0 6 6 】

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。

10

【 0 0 6 7 】

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 で切り換えて排出口ローラ 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、排出口ローラ 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。

20

30

【 0 0 6 8 】

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 4 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 5 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。

40

【 0 0 6 9 】

50

図6に本発明の静電荷像現像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6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。

【0070】

本発明の静電荷像現像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。

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】

【0071】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、ここでの部は重量基準である。

【0072】

[実施例1]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部

(ガラス転移点63.0、重量平均分子量15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点68.0) 4.0重量部

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

【0073】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ42だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚6 μm ±1 μm となるよう加圧延展した膜を55の温度にて線速10m/min、5Mradの条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μm になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μm の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対して対しH1303(疎水化シリカ)1.5重量部、MA150AI(疎水化チタニア)0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーA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。

【0074】

[実施例2]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 92.5重量部

(ガラス転移点72.3、重量平均分子量15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点68.0) 4.0重量部

(着色剤)

カーボンブラック(三井化学社製) 8重量部 10

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ビスフェノールA・EO付加物ジアクリレート 5.0重量部

(KAYARAD R-551 日本化薬社製)

【0075】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ43だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚6 $\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を53の温度にて線速10m/min、5Mradの条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μm になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μm の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303(疎水化シリカ)1.5重量部、MA150AI(疎水化チタニア)0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、ブラック静電荷像現像用トナーB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。 20

【0076】

[実施例3]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 97.5重量部 30

(ガラス転移点58.0、重量平均分子量12000)

(離型剤)

カルナウバ-ライスワックス 6.0重量部

(WA-05 セラリカ野田社製 融点82.0)

(着色剤)

P.R.122及びP.R.269(DIC社製) 6重量部

(放射線架橋モノマー)

多官能モノマーの混合物 2.0重量部 40

(KAYARAD DPHA-2C 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 0.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

【0077】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度で溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ48だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚6 $\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を78の温度にて線速10m/min、5Mradの条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6 50

．5 μm になるように微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μmの微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303（疎水化シリカ）1.5重量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、マゼンタ静電荷像現像用トナーC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。

【0078】

[実施例4]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部 10
(ガラス転移点66.0、重量平均分子量29000)

(離型剤)

エステルワックス(WEP-10 日本油脂社製 融点68.0) 4.0重量部

(着色剤)

P.Y.74 (DIC社製) 8重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製) 20

【0079】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ46 だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚6 μm ± 1 μmとなるよう加圧延展した膜を55 の温度にて線速10 m/min、5 Mradの条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μmになるように微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μmの微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303（疎水化シリカ）1.5重量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、イエロー静電荷像現像用トナー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。

【0080】

[実施例5]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部
(ガラス転移点63.0、重量平均分子量15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点68.0) 4.0重量部 40

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

【0081】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガ

ラス転移点を測定したところ42 だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚 $12\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を55 の温度にて線速 $10\text{m}/\text{min}$ 、 5Mrad の条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が $6.0\mu\text{m}$ の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303(疎水化シリカ)1.5重量部、MA150AI(疎水化チタニア)0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーE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。

10

【0082】

[実施例6]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部

(ガラス転移点 63.0 、重量平均分子量 15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点 68.0) 4.0重量部

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

20

【0083】

以上の成分からなる組成の混合物 30kg を2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ42 だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚 $6\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を47 の温度にて線速 $10\text{m}/\text{min}$ 、 5Mrad の条件で窒素雰囲気下(酸素濃度1%以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が $6.0\mu\text{m}$ の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303(疎水化シリカ)1.5重量部、MA150AI(疎水化チタニア)0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーF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

30

【0084】

[実施例7]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部

(ガラス転移点 63.0 、重量平均分子量 15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点 68.0) 4.0重量部

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

40

50

【0085】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ42 だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚6 μm ±1 μm となるよう加圧延展した膜を67 の温度にて線速10m/min、5Mradの条件で窒素雰囲気下（酸素濃度1%以下）にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μm になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μm の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303（疎水化シリカ）1.5重量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーG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

10

【0086】

[比較例1]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 100重量部
 (ガラス転移点63.0、重量平均分子量15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点68.0) 4.0重量部

20

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

【0087】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ64 だった。該混練物1を冷却後ハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μm になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μm の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH1303（疎水化シリカ）1.5重量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーH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に混合した。

30

【0088】

[比較例2]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 50重量部
 (ガラス転移点63.0、重量平均分子量15000)

ポリエステル共重合体 50重量部
 (ガラス転移点63.0、重量平均分子量30000、ゲル成分5%)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点68.0) 4.0重量部

40

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

【0089】

以上の成分からなる組成の混合物30kgを2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて溶融混練し混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ64 だった。該混練物1を冷却後ハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径6.5 μm になるよう微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が6.0 μm の微細粒子を得た。該微細粒子100部に対してに対しH130

50

3 (疎水化シリカ) 1.5 重量部、MA150AI (疎水化チタニア) 0.8 重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナー I 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に混合した。

【0090】

[比較例 3]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5 重量部

(ガラス転移点 63.0、重量平均分子量 15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点 68.0) 4.0 重量部 10

(着色剤)

P.B. 15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7 重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5 重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5 重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

【0091】

以上の成分からなる組成の混合物 30 kg を 2 軸混練機を用いて表 1 に示した混練可能な下限温度にて混練物 1 を得た。混練物 1 を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ 42 だった。該混練物 1 を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚 $6 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を 72 の温度にて線速 10m/min 、 5Mrad の条件で窒素雰囲気下(酸素濃度 1% 以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物 2 をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径 $6.5 \mu\text{m}$ になるよう微粉碎し、さらに DS タイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が $6.0 \mu\text{m}$ の微細粒子を得た。該微細粒子 100 部に対して対し H1303 (疎水化シリカ) 1.5 重量部、MA150AI (疎水化チタニア) 0.8 重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナー J 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に混合した。

20

【0092】

[比較例 4]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5 重量部

(ガラス転移点 63.0、重量平均分子量 15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点 68.0) 4.0 重量部

(着色剤)

P.B. 15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7 重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5 重量部 40

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5 重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

【0093】

以上の成分からなる組成の混合物 30 kg を 2 軸混練機を用いて表 1 に示した混練可能な下限温度にて混練物 1 を得た。混練物 1 を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ 42 だった。該混練物 1 を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚 $15 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を 55 の温度にて線速 10m/min 、 5Mrad の条件で窒素雰囲気下(酸素濃度 1% 以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物 2 をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で平均粒径 6.5μ

50

mになるように微粉碎し、さらにDSタイプ気流式分級機に連結したターボミルを使用して表面処理を行い、さらに微粉分級して、体積平均粒径が $6.0\mu\text{m}$ の微細粒子を得た。但し粉碎機壁面等への融着し多く発生した。

該微細粒子100部に対してに対しH1303（疎水化シリカ）1.5重量部、MA150AI（疎水化チタニア）0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、シアン静電荷像現像用トナーK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。

【0094】

[比較例5]

(結着樹脂)

ポリエステル共重合体 9.5重量部 10

(ガラス転移点 63.0 、重量平均分子量 15000)

(離型剤)

パラフィンワックス(HNP-11 日本精織社製 融点 68.0) 4.0重量部

(着色剤)

P.B.15:3 (東洋インキ製造社製 KF7351) 3.7重量部

(放射線架橋モノマー)

トリメチロールプロパントリアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD TMPTA 日本化薬社製)

ネオペンチルグリコールジアクリレート 2.5重量部

(KAYARAD NPGDA 日本化薬社製)

20

【0095】

以上の成分からなる組成の混合物 30kg を2軸混練機を用いて表1に示した混練可能な下限温度にて混練物1を得た。混練物1を一部サンプリングして混練物のガラス転移点を測定したところ 42 だった。該混練物1を表面にフッ素処理を施した加圧ローラにて膜厚 $6\mu\text{m}\pm 1\mu\text{m}$ となるよう加圧延展した膜を 40 の温度にて線速 $10\text{m}/\text{min}$ 、 5Mrad の条件で窒素雰囲気下(酸素濃度 1% 以下)にて電子線架橋したのち冷却し得られた混練物2をハンマーミルで粗粉碎した後ジェットミル粉碎機で粉碎を試みたが残留モノマーにより粉碎機壁面融着し粉碎できなかった。

【0096】

また、全てのトナーにおいて、粗粉碎後にサンプリングを行い、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)により結着樹脂の分子量を測定したところ、トナーJ以外からはTHF不溶分は検出されず、トナーAからG、Kについては分子量 50000 以上に結着樹脂とは異なるピークが測定された。また、トナーLは分子量 50000 以上の成分は測定されなかった。

30

【0097】

更に放射線架橋モノマーを添加した系のトナーの残留モノマー量をガスクロマトグラフィーにて測定したところトナーAからGからは検出されなかったが、トナーK、Lからは 300ppm 以上の残留モノマーが検出された。

【0098】

表1に最も強いせん断を与えることとなる溶融混練下限温度、分級後の歩留、着色剤分散径、離型剤分散径を示す。

40

混練温度は低いほど省エネルギーとなる。分級歩留は高いほど製造時のエネルギー効率が良い。

着色剤の分散径は 400nm より大きいと画質の低下に繋がるため \times 、 400nm 以下が、 200nm 以下にて高透明度画像が得られるためとした。

離型剤分散径は平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下を、 $2.0\mu\text{m}$ よりも大きいと帯電特性等に影響があるため \times とした。

また、実施例の処方から、離型剤を除いた系について試験を行ったところトナー熱物性、生産性としては同様の結果が得られた。但し定着機がシリコンオイル塗布機となり最大光沢度が 56 となり上限定着温度が 200 以上(それ以上は未評価)、高光沢温度巾は

50

50 以上増した。

【0099】

【表1】

| | トナー 種別 | 結着樹脂 ガラス転移点 (°C) | 離型剤 融点 (°C) | 熔融混練 下限温度 (°C) | 混練物 ガラス転移点 (°C) | 架橋温度 (°C) | 膜厚 (μ m) | 分級後 歩留 (%) | 着色剤 分散径 | 離型剤 分散径 |
|------|-----------|------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|--------------|------------------|------------------|------------|------------|
| 実施例1 | A | 63.0 | 68.0 | 63 | 42 | 55 | 6 \pm 1 | 63 | ◎ | ○ |
| 実施例2 | B | 72.3 | 68.0 | 62 | 43 | 53 | 6 \pm 1 | 58 | ○ | ○ |
| 実施例3 | C | 58.0 | 82.0 | 71 | 48 | 78 | 6 \pm 1 | 61 | ◎ | ○ |
| 実施例4 | D | 66.0 | 68.0 | 65 | 46 | 55 | 6 \pm 1 | 60 | ◎ | ○ |
| 実施例5 | E | 63.0 | 68.0 | 64 | 42 | 55 | 12 \pm 1 | 42 | ◎ | ○ |
| 実施例6 | F | 63.0 | 68.0 | 64 | 42 | 47 | 6 \pm 1 | 52 | ◎ | ○ |
| 実施例7 | G | 63.0 | 68.0 | 65 | 42 | 67 | 6 \pm 1 | 58 | ◎ | ○ |
| 比較例1 | H | 63.0 | 68.0 | 80 | 64 | -- | -- | 40 | x | x |
| 比較例2 | I | 63.0 | 68.0 | 90 | 64 | -- | -- | 30 | x | x |
| 比較例3 | J | 63.0 | 68.0 | 65 | 42 | 72 | 6 \pm 1 | 25 | x | x |
| 比較例4 | K | 63.0 | 68.0 | 64 | 42 | 55 | 15 \pm 1 | 10 | ◎ | ○ |
| 比較例5 | L | 63.0 | 68.0 | 64 | 42 | 40 | 6 \pm 1 | -- | -- | -- |

* 放射線架橋モノマーを添加した系ではせん断熱のみで温度上昇しヒータ加熱を混練中にオフとした。
このことから本発明の製造方法は省エネルギーの製造方法であるといえる。

10

20

30

40

50

【0100】

(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を用いて、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～Jとして評価を行った。なお、トナーKは生産性が低いため二成分現像剤の特性評価は行わなかった。

(キャリア)

芯材：平均粒径35 μ mの球形フェライト粒子

コート材：シリコン樹脂とメラミン樹脂の混合物

【 0 1 0 1 】

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)によって以下のようにして評価を行った。

前記装置の現像ユニットに現像剤を投入し、トナー付着量が0.8mg/cm²のベタ画像となるよう装置を調整し、定着温度を130 から10 毎に順次上昇させ定着温度範囲を測定した。このとき各トナーのベタ画像が重ならないように調整し、定着温度範囲は得られた画像の光沢度の値が前温度条件よりも1%低下した温度の前温度を上限温度とした。

判定は、130 定着性、定着上限温度180 以上、最大光沢度30以上、光沢度30以上温度巾20 以上を全て満たすものを合格、一つでも満たさないものを不合格 \times とした。

【 0 1 0 2 】

【表2】

| | 二成分現像剤 種別 | 130 $^{\circ}$ C 定着性 | 上限定着温度 ($^{\circ}$ C) | 最大光沢度 | 光沢度30以上 温度巾 ($^{\circ}$ C) | 判定 |
|------|--------------|-------------------------|---------------------------|-------|-----------------------------------|----------|
| 実施例1 | A | ○ | 190 | 38 | 30 | ○ |
| 実施例2 | B | ○ | 200 | 35 | 20 | ○ |
| 実施例3 | C | ○ | 190 | 40 | 30 | ○ |
| 実施例4 | D | ○ | 180 | 43 | 30 | ○ |
| 実施例5 | E | ○ | 190 | 38 | 30 | ○ |
| 実施例6 | F | ○ | 180 | 42 | 30 | ○ |
| 実施例7 | G | ○ | 200 | 34 | 20 | ○ |
| 比較例1 | H | ○ | 180 | 31 | 巾無し | \times |
| 比較例2 | I | ○ | 150 | 53 | 10 | \times |
| 比較例3 | J | \times | 230 | 8 | 到達せず | \times |

* 比較例4のトナーKは生産性が低いため特性評価は行わなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 3 】

本発明のトナーの製造方法は、生産効率がよく、また得られたトナーは優れた低温定着性、オフセット性を有し、更には高光沢を得ることができるので、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電潜像を現像する画像形成方法に使用される静電荷像現像用トナーの製造方法として好適である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 4 】

【 図 1 】 本発明に係る静電荷像現像用トナーの製造方法のフローを示す図である。

【 図 2 】 本発明に係る静電荷像現像用トナーの分子量分布を示す図である。

【 図 3 】 本発明に係る電子写真画像形成装置の一例を示す構成概略図である。

【 図 4 】 本発明に係る電子写真画像形成装置における画像形成部の一例を示す構成概略図

10

20

30

40

50

である。

【図5】本発明に係る電子写真画像形成装置における現像部の一例を示す構成概略図である。

【図6】本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す構成概略図である。

【図7】(a)は従来工法による樹脂の粘度と温度の関係を示す図であり、(b)は放射線架橋高分子量体を含む樹脂の粘度と温度の関係を示す図である。

【符号の説明】

【0105】

(図3について)

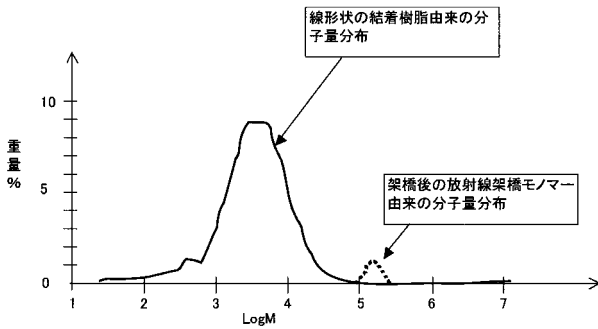
| | | |
|------------|---------------|----|
| 14 | 支持ローラ | 10 |
| 15 | 支持ローラ | |
| 16 | 支持ローラ | |
| 17 | 中間転写クリーニング装置 | |
| 18 | 画像形成手段 | |
| 20 | 帯電ローラ | |
| 21 | 露光装置 | |
| 22 | 二次転写装置 | |
| 23 | ローラ | |
| 24 | 二次転写ベルト | |
| 25 | 定着装置 | 20 |
| 26 | 定着ベルト | |
| 27 | 加圧ローラ | |
| 28 | シート反転装置 | |
| 30 | 露光装置 | |
| 32 | コンタクトガラス | |
| 33 | 第1走行体 | |
| 34 | 第2走行体 | |
| 35 | 結像レンズ | |
| 36 | 読取りセンサ | |
| 40 | 感光体(感光体ドラム) | 30 |
| 42 | 給紙ローラ | |
| 43 | ペーパーバンク | |
| 44 | 給紙カセット | |
| 45 | 分離ローラ | |
| 46 | 給紙路 | |
| 47 | 搬送ローラ | |
| 48 | 給紙路 | |
| 50 | 中間転写体 | |
| 51 | ローラ | |
| 52 | 分離ローラ | 40 |
| 53 | 定電流源 | |
| 55 | 切換爪 | |
| 56 | 排出口ローラ | |
| 57 | 排出トレイ | |
| 100 | 画像形成装置 | |
| 150 | 複写装置本体 | |
| 300 | スキャナ | |
| 400 | 原稿自動搬送装置(ADF) | |
| (図4~6について) | | |
| 40 | 像担持体(感光体) | 50 |

- 6 8 現像スリーブ
- 7 5 トナー濃度センサ
- 7 7 ドクターブレード
- 7 8 現像剤経路規制部材
- 8 0 仕切板
- 8 6 補給側攪拌室
- 8 7 現像側攪拌室
- 2 1 0 プロセカートリッジ
- 2 1 1 感光体
- 2 1 2 帯電手段
- 2 1 3 現像手段
- 2 1 4 クリーニング手段

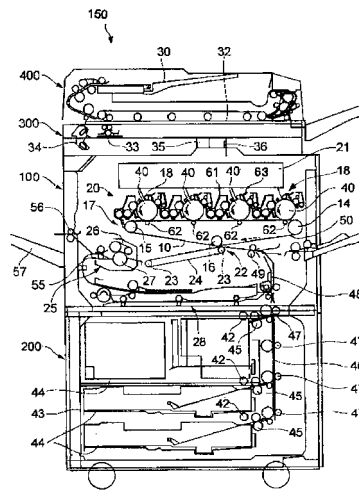
【 図 1 】



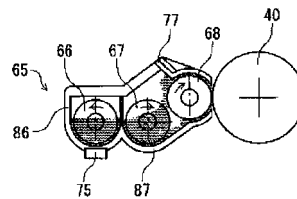
【 図 2 】



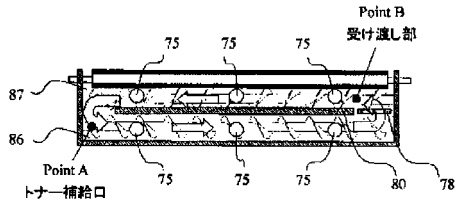
【 図 3 】



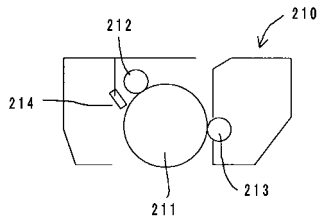
【 図 4 】



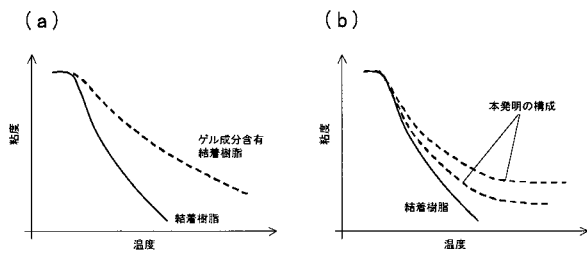
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小川 哲
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 森田 竜也
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 AB04 CA08 EA03 EA06 EA07 EA10