(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2009-258355
(P2009-258355A)
(43)公開日　平成21年11月5日(2009.11.5)

(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	331	
			G03G	9/08	325	
			G03G	9/08	365	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 34 頁）

(21)出願番号　特願2008-106749 (P2008-106749)
(22)出願日　平成20年4月16日 (2008.4.16)

(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
(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　本多　隆浩
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　渡辺　陽一郎
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナーの製造方法およびトナー

(57)【要約】
【課題】小粒径のトナーを効率よく生産することができ、ワックスに起因するトナー保存性の悪化いわゆるブロッキングや感光体等へのフィルミングを生ずることがなく、耐オフセット性、低温定着性に優れ、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有したトナーの製造方法を提供すること。
【解決手段】　少なくとも結着樹脂、着色剤、および離型剤を含有するトナー組成物を溶媒に溶解乃至は分散させたトナー組成液を、ノズルから放出して液滴化する液滴化工程と、液滴化されたトナー組成液を固体粒子化する粒子形成工程とを有するトナー製造方法において、前記結着樹脂が互いに非相溶な２種類以上の樹脂から成り、前記離型剤の融点が３０～７０℃であり、かつ前記離型剤の１２０℃における溶融粘度が１～３０ｍＰａ・ｓであることを特徴とするトナーの製造方法。
【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、着色剤、および離型剤を含有するトナー組成物を溶媒に溶解乃至は分散させたトナー組成液を、ノズルから放出して液滴化する液滴化工程と、液滴化されたトナー組成液を固体粒子化する粒子形成工程とを有するトナー製造方法において、前記結着樹脂が互いに非相溶な２種類以上の樹脂から成り、前記離型剤の融点が３０～７０℃であり、かつ前記離型剤の１２０℃における溶融粘度が１～３０ｍＰａ・ｓであることを特徴とするトナーの製造方法。
【請求項２】
前記結着樹脂がポリエステル系樹脂およびスチレン－アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項１記載のトナーの製造方法。
【請求項３】
前記離型剤が炭化水素系ワックスであることを特徴とする請求項１または２記載のトナーの製造方法。
【請求項４】
前記離型剤がカルボン酸または無水カルボン酸で変性されてなる炭化水素系ワックスであり、酸価１～９０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のトナーの製造方法。
【請求項５】
前記液滴化工程が、トナー組成液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルを有する薄膜を機械的振動手段によって振動させることによって該薄膜のノズルから前記トナー組成液を周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化工程であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のトナーの製造方法。
【請求項６】
前記機械的振動手段が、前記薄膜のノズルを設けた領域の周囲に円環状に形成された振動発生手段であることを特徴とする請求項５に記載のトナーの製造方法。
【請求項７】
前記機械的振動手段が、前記薄膜に対して平行な振動面を有し、該振動面が垂直方向に縦振動する振動手段であることを特徴とする請求項５に記載のトナーの製造方法。
【請求項８】
前記機械的振動手段がホーン型振動子であることを特徴とする請求項７記載のトナーの製造方法。
【請求項９】
前記機械的振動手段の振動周波数が２０ｋＨｚ以上２．０ＭＨｚ未満であることを特徴とする請求項５～８のいずれかに記載のトナーの製造方法。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれかに記載の製造方法によって製造された、粒度分布（重量平均粒径／数平均粒径）が、１．００～１．１５の範囲にあることを特徴とするトナー。
【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、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナーの製造方法、およびこれにより製造されたトナーに関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において例えば、静電荷像が形成されている静電潜像担持体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において静電潜像担持体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成

分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。
　従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉砕したもの、いわゆる粉砕型トナーが広く用いられている。
【０００３】
　また、最近では、懸濁重合法、乳化重合凝集法によるトナー製造法、いわゆる重合型トナーが検討されている。この他にも、ポリマー溶解懸濁法と呼ばれる体積収縮を伴う工法も検討されている（特許文献１参照）。この方法はトナー材料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものである。この方法は懸濁重合法、乳化重合凝集法と異なり、用いることのできる樹脂に汎用性が広く、特に透明性や定着後の画像部の平滑性が要求されるフルカラープロセスに有用なポリエステル樹脂を用いることができる点で優れている。
【０００４】
　しかしながら、上記の重合型トナーにおいては、水系媒体中で分散剤を使用することを前提としているために、トナーの帯電特性を損なう分散剤がトナー表面に残存して環境安定性が損なわれるなどの不具合が発生したり、これを除去するために非常に大量の洗浄水を必要とすることが知られており、必ずしも製法として満足のいくものではない。
【０００５】
　これに代わるトナーの製造方法として、圧電パルスを利用して微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する工法が提案されている（特許文献２参照）。更に、ノズル内の熱膨張を利用し、やはり微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する工法が提案されている（特許文献３参照）。更には、音響レンズを利用し、同様の処理をする方法が提案されている（特許文献４参照）。しかしながら、これらの方法では、一つのノズルから単位時間あたりに吐出できる液滴数が少なく、生産性が悪いという問題があると同時に、液滴同士の合一による粒度分布の広がりが避けられず、単一分散性という点においても満足のいくものではなかった。
【０００６】
　熱硬化性樹脂やＵＶ硬化樹脂を含有させたトナー原料を分散質として、分散媒中に微分散した分散液を、ノズルから液滴として間欠的に吐出した後、液滴を凝集させ、熱硬化樹脂もしくはＵＶ硬化樹脂を硬化させて粒子形成の安定化を図る方法も提案されている（特許文献５、６参照）。しかしながら、これらの方法も特許文献１～４と同様に、生産性が低く、単一分散性の点でも不十分であった。また、粒子形成後に樹脂を硬化しているが、上述したような定着特性に関する課題を解決するものではなかった。
【０００７】
　上述の造粒方法の場合（特許文献５、特許文献６）、流体に直接加振部が触れることを特徴としているが、この様な構成の場合、細孔と振動部の数が一致する場合はシャープな粒径分布を達成できるが、多数の細孔と１つの加振部の場合、細孔の位置と加振部の位置関係によるその距離に応じて、細孔から吐出する液滴の大きさが変化するので、トナー粒子が異なる複数のオリフィス間で異なった粒径を生産してしまうことが判明した。
【０００８】
　また、これらの乾式トナーは、紙などに現像転写された後、加熱したロールやベルト等を用いて接触加熱溶融することで定着する方法が熱効率が良いため一般的に行われている。その際、熱ロールやベルトの温度が高すぎると、トナーが過剰に溶融し熱ロールやベルトに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロールやベルト温度が低すぎると、トナーが充分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性が良好）、かつ定着温度が低い（低温定着性が良好）トナーが求められている。また、トナーには、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性も必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいて

は、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。

【０００９】

しかし、このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコーンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコーンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり、装置が複雑、大型となる。また、コピー用紙、ＯＨＰ（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、水性インクでの加筆性やＯＨＰでは付着オイルによる色調の悪化等の問題がある。

【００１０】

そこで、熱ロールにオイル塗布することなくトナーの融着を防ぐために、トナーにワックス等の離型剤を添加する方法が一般的に用いられているが、その離型効果にはワックスのバインダー中での配置状態が大きく影響している。離型効果を十分発揮させようとするならばワックスをバインダー中ではなくトナー表面に存在させるのが最も効果的である。この試みとして特許文献７ではトナー表面に球形ワックスを固定しているが、トナー表面に存在するワックスはトナーの流動性を低下させるため、現像性や転写性が低下するほか保存性の悪化いわゆるブロッキング等の問題が生じる。また、長期の使用においてワックスがキャリアや感光体に移行してフィルミングを生じたりして良好な画質を得るのを妨げるという問題も生じる。

これらの問題に対して特許文献８ではポリオレフィン樹脂とビニル系樹脂とからなるグラフト重合体にワックスを埋包し、これをトナー表面近傍に配置することで前記問題点を改善しつつ、ワックスの離型効果を発揮させようと試みているが未だ不十分である。

【００１１】

【特許文献１】特開平７－１５２２０２号公報
【特許文献２】特開２００３－２６２９７６号公報
【特許文献３】特開２００３－２８０２３６号公報
【特許文献４】特開２００３－２６２９７７号公報
【特許文献５】特開２００６－２８４３２号公報
【特許文献６】特開２００６－２８４３３号公報
【特許文献７】特開２００１－３０５７８２号公報
【特許文献８】特許第３９２６６４０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、小粒径のトナーを効率よく生産することができ、ワックスに起因するトナー保存性の悪化いわゆるブロッキングや感光体等へのフィルミングを生ずることがなく、耐オフセット性、低温定着性に優れ、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有した粒子であることにより、流動性や帯電特性といったトナーに求められる多くの特性値において、これまでの製造方法にみられた粒子による変動の幅が全くないか、非常に少なく、高解像度で、高精細・高品質な画像を形成し、長期にわたって画像劣化のないトナーの製造方法、これにより製造された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】

【００１３】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着色剤、および離型剤を含有するトナー組成物を溶媒に溶解乃至は分散させたトナー組成液をノズルから放出して液滴化してトナーを製造するに際し、結着樹脂を互いに非相溶な２種類以上の樹脂から成るものとし、かつ、融点が３０～７０℃であり、１２０℃における溶融

粘度が１～３０ｍＰａ・ｓである離型剤を用いることにより前記の課題を解決することができることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下に記載するとおりの構成を有するトナー製造方法に係るものである。

【００１４】

（１）少なくとも結着樹脂、着色剤、および離型剤を含有するトナー組成物を溶媒に溶解乃至は分散させたトナー組成液を、ノズルから放出して液滴化する液滴化工程と、液滴化されたトナー組成液を固体粒子化する粒子形成工程とを有するトナー製造方法において、前記結着樹脂が互いに非相溶な２種類以上の樹脂から成り、前記離型剤の融点が３０～７０℃であり、かつ前記離型剤の１２０℃における溶融粘度が１～３０ｍＰａ・ｓであることを特徴とするトナーの製造方法。

（２）前記結着樹脂がポリエステル系樹脂およびスチレン－アクリル系樹脂であることを特徴とする（１）が炭化水素系ワックスであることを特徴とする（１）記載のトナーの製造方法。

（３）前記離型剤が炭化水素系ワックスであることを特徴とする（１）または（２）記載のトナーの製造方法。

（４）前記離型剤がカルボン酸または無水カルボン酸で変性されてなる炭化水素系ワックスであり、酸価１～９０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のトナーの製造方法。

（５）前記液滴化工程が、トナー組成液を貯留する貯留部に設けた複数のノズルを有する薄膜を機械的振動手段によって振動させることによって該薄膜のノズルから前記トナー組成液を周期的に放出し、液滴化する周期的液滴化工程であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のトナーの製造方法。

（６）前記機械的振動手段が、前記薄膜のノズルを設けた領域の周囲に円環状に形成された振動発生手段であることを特徴とする（５）記載のトナーの製造方法。

（７）前記機械的振動手段が、前記薄膜に対して平行な振動面を有し、該振動面が垂直方向に縦振動する振動手段であることを特徴とする（５）に記載のトナーの製造方法。

（８）前記機械的振動手段がホーン型振動子であることを特徴とする（７）記載のトナーの製造方法。

（９）前記機械的振動手段の振動周波数が２０ｋＨｚ以上２．０ＭＨｚ未満であることを特徴とする（５）～（８）のいずれかに記載のトナーの製造方法。

（１０）（１）～（９）のいずれかに記載の製造方法によって製造された、粒度分布（重量平均粒径／数平均粒径）が、１．００～１．１５の範囲にあることを特徴とするトナー。

【発明の効果】

【００１５】

本発明のトナーの製造方法は、結着樹脂として互いに非相溶な２種類以上の樹脂を用いることに加えて、離型剤として融点が３０℃～７０℃、好ましくは５０～７０℃であり、１２０℃における溶融粘度が１～３０ｍＰａ・ｓである離型剤を用いるため、これまでにない粒度の単一分散性を有する耐オフセット性に優れたトナー粒子を効率良く生産することができる。

【００１６】

本発明の製造方法によって得られたトナーは、これまでの粉砕型トナーやケミカルトナーにおける製造方法にみられた粒度のバラツキによる変動幅が全くないか、あっても殆ど無視できる程度に極端に変動が少ないものであるといった大きな特徴を有するため現像を繰り返しても画像が安定している。

【００１７】

また、本発明のトナーの製造方法により得られたトナーは離型剤として、これまでの粉砕型トナーやケミカルトナーでの使用が困難であった非常に低融点、低粘度の炭化水素系ワックスを含有しているため耐オフセット性に優れる。非常に低融点の炭化水素系ワッ

クスを用いることができたのは結着樹脂として互いに非相溶な２種類以上の樹脂を含有させたことに他ならない。はっきりとした理由は未だ不明であるが樹脂同士の界面にワックスが配置され、なおかつワックスを内包した樹脂界面はトナー表面に突出することなく必ずトナー内部に存在することを見出した。これにより非常に低融点のワックスをトナーの製造方法に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

＜トナー製造装置＞

既に述べたように、トナー組成液を気相中で液滴化する方法は、液体を加圧してノズルから噴霧する一流体ノズル（加圧ノズル）や液体と圧縮気体を混合して噴霧する多流体スプレーノズル、回転する円盤を用いて液体を遠心力により液滴化する回転円盤型噴霧機が知られているが、小粒径のトナーを得るためには、多流体スプレーノズル及び回転円盤型噴霧機が好ましい。多流体スプレーノズルとしては、外部混合二流体ノズルが一般的であるが、更なる微粒化や粒度の均一性を得るため、内部混合二流体ノズルや四流体ノズルといったさまざまな改良が検討されている。回転円盤型噴霧機も同様の狙いから、円盤形状を皿型や椀型、多翼型といった改良が検討されている。

しかし、これらの製造方法で得られるトナーは粒度分布が広く分級を必要とする場合がある。

【００１９】

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

すなわち、本発明のトナー製造方法に使用される装置（以下、「トナー製造装置」ともいう。）としては、少なくとも樹脂と着色剤とを含有するトナー用材料の溶解乃至分散液であるトナー組成液を、前記複数のノズルを有する薄膜の周囲に機械的振動手段を円環状に形成してなる液滴化手段又は複数のノズルを有する薄膜に対して平行な振動面を垂直方向に縦振動する機械的振動手段を設けてなる液滴化手段を用いて各ノズルから放出することにより均一粒径の液滴を生成させることができる。

【００２０】

本発明の製造方法においては、トナー組成液の液滴は複数のノズルを有する薄膜を機械的に振動させることによって、該ノズルからトナー組成液が放出されることによって形成される。機械的振動手段は、ノズルを有する膜に対して垂直方向に振動すればどのような配置でもよいが、本発明においては次の二通りの方式を用いる。

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

以下、各方式について説明する。

【００２１】

（機械的縦振動手段）

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

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

稼動時などにトナー組成液１０を圧送供給するためのポンプ９とを備えている。

【００２２】

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

【００２３】

次に、液滴噴射ユニット２について図２、３に基づいて説明する。図２は同液滴噴射ユニット２の概略断面説明図、図３は図２を下側から見た要部底面説明図である。

この液滴噴射ユニット２は、複数のノズル（吐出口）１１が形成された薄膜１２と、この薄膜１２を振動させる機械的振動手段（以下「振動手段という）１３と、薄膜１２と振動手段１３との間に少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液１０を供給する貯留部（液流路）１４を形成する流路部材１５とを備えている。

【００２４】

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

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

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

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

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

【００２８】
ホーン型振動子としては、公知の代表的なホーン形状でよく、例えば図４に示すようなステップ型、図５に示すようなエクスポネンシャル型、図６に示すようなコニカル型などを挙げることができる。これらのホーン型振動子は、ホーン２２Ａの面積の大きい面に圧電体２１Ａが配置され、圧電体２１Ａは縦振動を利用し、ホーン２２Ａの効率的な振動を誘起し、ホーン２２Ａに面積の小さい面を振動面１３ａとして、この振動面１３ａが最大振動面となるように設計されている。圧電体２１の上方と下方にはリード線２４が配置され、駆動回路２３より交流電圧信号を与える。これらホーン振動子の最大振動面は、１３ａとなるように形状を設計されるものである。
また、振動手段１３としては、特に高強度なボルト締めランジュバン型振動子を用いることもできる。このボルト締めランジュバン型振動子は圧電セラミックスが機械的に結合されており、高振幅励振時に破損することがない。
【００２９】
貯留部及び前記機械的振動手段、前記薄膜の構成を、図２の概略図を用いて詳細に説明する。貯留部１４には、液供給チューブ１８が少なくとも１箇所設けられており、一部断面図に示されるように、流路を通じて液貯留部に液を導入する。また、必要に応じて気泡排出チューブ１９を設けることも可能である。この流路部材１５に取り付けた図示しない支持部材によって液滴噴射ユニット２が粒子形成部３の天面部に設置保持されている。なお、ここでは、粒子形成部３の天面部に液滴噴射ユニット２を配置している例で説明しているが、粒子形成部３となる乾燥部側面壁又は底部に液滴噴射ユニット２を設置する構成とすることもできる。
【００３０】
機械的振動を発生する振動手段１３の大きさは、発振振動数の減少に伴い大きくなることが一般的であり、必要な周波数に応じて、適宜振動手段に直接穴あけ加工を施し貯留部を設けることができる。また、貯留部全体を効率的に振動させることも可能である。この場合、振動面とは、前記複数のノズルを有する薄膜が貼り合わされた面と定義される。
【００３１】
このような構成の液滴噴射ユニット２の異なる例について図７及び図８を参照して説明する。　図７に示す例は、振動手段８０（１３）として、振動発生部としての圧電体８１及び振動増幅部としてのホーン８２で構成されるホーン型振動子８０を用いて、ホーン８２の一部に貯留部（流路）１４を形成したものである。この液滴噴射ユニット２は、ホーン型振動子８０のホーン８２に一体形成した固定部（フランジ部）８３によって粒子形成部３（乾燥手段）の壁面に固定されていることが好ましい、振動の損失を防ぐ観点から、図示しない弾性体を用いて固定してもよい。
【００３２】
図８に示す例は、振動手段９０（１３）として、振動発生部としての圧電体９１Ａ、９１Ｂ及びホーン９２Ａ、９２Ｂがボルトで機械的に強固に固定されて構成されるボルト締めランジュバン型振動子９０を用いて、ホーン９２Ａに貯留部（流路１４）を形成したものである。周波数条件により、素子が大きくなる場合もあり、図示のように振動子の一部に流体導入／排出路及び貯留部を加工し、複数の薄膜を有する金属薄膜を貼り付けることができる。
【００３３】
なお、図１では、液滴噴射ユニット２が１個だけ粒子形成部３に取付けられている例を示しているが、複数個の液滴噴射ユニット２を粒子形成部３（乾燥塔）上部に並列にすることが、生産性向上の観点から好ましく、その個数は１００～１０００個の範囲であることが、制御性の観点から好ましい。この場合、液滴噴射ユニット２の各貯留部１４には配管８を介して原料収容部（共通液溜め）７に通じ、トナー組成液１０が供給される構成とする。トナー組成液１０は、液滴化に伴って自給的に供給される構成とすることもできるし、また、装置稼働時等、補助的にポンプ９を用いて液供給を行う構成とすることもできる。

【００３４】
液滴噴射ユニットの他の例について図９を参照して説明する。なお、図９は同液滴噴射ユニットの模式的断面説明図である。
この液滴噴射ユニット２は、前述した例と同様に、ホーン型振動子を振動手段１３を用いて、この振動発生手段１３の周囲を囲んでトナー組成液１０を供給する流路部材１５を配置し、振動発生手段１３のホーン２２に薄膜１２と対向する部分に貯留部１４を形成している。さらに、流路部材１５の周囲に所要の間隔を置いて気流３５を流す気流路３７を形成する気流路形成部材３６を配置している。なお、図示を簡略化するため、薄膜１２のノズル１１は１個で示しているが、前述したように複数個設けられている。また、図１０に示すように、複数、例えば制御性の観点からは１００～１，０００個の液滴噴射ユニット２を、粒子形成部３を構成する乾燥塔の上部に並べて配置する。これにより、より生産性の向上を図ることができる。
【００３５】
（円環状機械的振動手段）
図１１は図１に示す装置において液滴噴射ユニットをリング型のものに代えたものである。
リング式の液滴噴射ユニット２について図１２～図１４を参照して説明する。なお、図１２は同液滴噴射ユニット２の断面説明図、図１３は図１２を下側から見た要部底面説明図、図１４は液滴化手段の概略断面説明図である。
この液滴噴射ユニット２は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液１０を液滴化して放出させる液滴化手段１１と、この液滴化手段１１にトナー組成液１０を供給する貯留部（液流路）１４を形成した流路部材１５とを備えている。
【００３６】
液滴化手段１６は、複数のノズル（吐出口）１１が形成された薄膜１２と、この薄膜１２を振動させる円環状の振動発生手段（電気機械変換手段）１７とで構成されている。ここで、薄膜１２は、最外周部（図１４の斜線を施して示す領域）をハンダ又はトナー組成液に溶解しない樹脂結着材料によって流路部材１５に接合固定している。振動発生手段１７は、この薄膜１２の変形可能領域１６Ａ（流路部材１５に固定されていない領域）内の周囲に配されている。この振動発生手段１７にはリード線２１、２２を通じて駆動回路（駆動信号発生源）２３から所要周波数の駆動電圧（駆動信号）が印加されることで、例えば撓み振動を発生する。
【００３７】
液滴化手段１６は、貯留部１４に臨む複数のノズル１１を有する薄膜１２の変形可能領域１６Ａ内の周囲に円環状の振動発生手段１７が配されていることによって、例えば図１５に示す比較例構成のように振動発生手段１７Ａが薄膜１２の周囲を保持している構成に比べて、相対的に薄膜１２の変位量が大きくなり、この大きな変位量が得られる比較的大面積（φ１ｍｍ以上）の領域に複数のノズル１１を配置することができ、これら複数のノズル１５より一度に多くの液滴を安定的に形成して放出することができるようになる。
【００３８】
図１１では、液滴噴射ユニット２が１個配置されている例で図示しているが、好ましくは、図１６に示すように、複数、例えば制御性の観点からは１００～１，０００個（図１６では４個のみ図示）の液滴噴射ユニット２を、粒子形成部３の天面部３Ａに並べて配置し、各液滴噴射ユニット２には配管８Ａを原料収容部７（共通液溜め）に通じさせてトナー組成液１０を供給するようにする。これによって、一度により多くの液滴を放出させることができて、生産効率の向上を図ることができる。
【００３９】
（液滴形成メカニズム）
次に、この液滴化手段としての液滴噴射ユニット２による液滴形成のメカニズムについて説明する。
上述したように液滴噴射ユニット２は、貯留部１４に臨む複数のノズル１１を有する

薄膜１２に、機械的振動手段である振動手段１３によって発生した振動を伝播させて、薄膜１２を周期的に振動させ、比較的大面積（φ１ｍｍ以上）の領域に複数のノズル１１を配置し、それら複数のノズル１１より液滴を安定的に形成して放出することができるようになる。

【００４０】

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

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

【００４１】

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

$$Ｐ_{ａｃ}（ｒ，ｔ）＝Ｚ_{ｒ}・Ｖ_{ｍ}（ｒ，ｔ）　　（１）$$

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

【００４２】

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

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

【００４３】

液滴化を可能とする膜の振動周波数としては２０ｋＨｚ～２．０ＭＨｚの領域が用いられ、５０ｋＨｚ～５００ｋＨｚの範囲がより好適に用いられる。２０ｋＨｚ以上の振動周期であれば、液体の励振によって、トナー組成液中の顔料やワックスなどの微粒子の分散が促進される。

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

【００４４】

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

【００４５】

本発明においては、図１８～２０で説明されるように、前記機械的振動手段により発生するノズル近傍における膜の振動方向変位ΔＬの最大値$ΔＬ_{ｍａｘ}$と最小値$ΔＬ_{ｍｉｎ}$の比Ｒ（$＝ΔＬ_{ｍａｘ}／ΔＬ_{ｍｉｎ}$）が、２．０以内である部位にノズルが配置することにより、上記液滴サイズのばらつきを、高画質な画像を提供することのできるトナー微粒子として必要な領域に保てることを見出した。

トナー組成液の条件を変更し、粘度２０ｍＰａ・ｓ以下、表面張力２０乃至７５ｍＮ／ｍの領域においてサテライトの発生開始領域が同様であったことから、前記音圧の変位量

が、５００ｋＰａ以下であることが必要となる更に好適には、１００ｋＰａ以下である。

【００４６】

（複数のノズルを有する薄膜）

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

この薄膜１２の材質、ノズル１１の形状としては、特に制限はなく、適宜選択した形状とすることができるが、例えば、薄膜１２は厚み５～５００μｍの金属板で形成され、かつ、ノズル１１の開口径が３～３５μｍであることが、ノズル１１からトナー組成液１０の液滴を噴射させるときに、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させる観点から好ましい。なお、前記ノズル１１の開口径は、真円であれば直径を意味し、楕円であれば短径を意味する。また、複数のノズル１１の個数は、２ないし３０００個が好ましい。

【００４７】

（乾燥）

液滴から溶剤を除去する乾燥工程は、加熱した乾燥窒素などの気体中に液滴を放出し行われる。必要であれば、さらに流動床乾燥や真空乾燥といった二次乾燥が行われる。

【００４８】

＜トナー＞

本発明のトナーは、先に述べた、本発明のトナー製造方法により製造されたトナーである。該トナーは、前記トナー製造方法により、粒度分布が単分散なものが得られる。具体的には、前記トナーの粒度分布（重量平均粒径／個数平均粒径）としては、１．００～１．１５の範囲にあるのが好ましい。

【００４９】

前記トナー製造方法により得たトナーは、静電反発効果により、容易に気流に再分散、すなわち浮遊させることができる。このため、従来の電子写真方式で利用されるような搬送手段を用いなくても、現像領域まで容易にトナーを搬送することができる。すなわち、微弱な気流でも充分な搬送性があり、簡単なエアーポンプでトナーを現像域まで搬送し、そのまま現像することができる。現像は、いわゆるパワークラウド現像となり、気流による像形成の乱れがないことから、極めて良好な静電潜像の現像が行える。また、本発明のトナーは、従来の現像方式であっても問題なく応用することができる。このとき、キャリアや現像スリーブ等の部材は、単にトナー搬送手段として使用することになり、従来、機能分担していた摩擦帯電機構を考慮する必要が全くない。したがって、材料の自由度が大きく増すことから、耐久性を大きく向上させたり、安価な材料を使用することもでき、コストの低減を図ることもできる。

【００５０】

本発明のトナーは、結着樹脂として互いに非相溶な２種類以上の樹脂を含有し、離型剤として非常に低融点、低粘度の酸変性炭化水素系ワックスを含有していることが特徴であるが、それ以外のトナー材料は、従来の電子写真用トナーと全く同じものが使用できる。

【００５１】

（トナー組成物）

前記トナー組成物としては、少なくとも互いに非相溶な２種類以上の樹脂および着色剤、離型剤として非常に低融点、低粘度の酸変性炭化水素系ワックスとを含有し、必要に応じて、帯電制御剤、磁性体、流動性向上剤、滑剤、クリーニング助剤、抵抗調整剤等のその他の成分を含有する。

【００５２】

（溶媒）

溶媒は、有機溶媒が好ましく、有機溶媒としては、特に限定されないが、除去が容易であることから、沸点が１５０℃未満であることが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，２－トリク

ロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、ポリエステル樹脂の溶解性に優れることから、有機溶媒は、溶解度パラメーターが８～９．８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であることが好ましく、８．５～９．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$がさらに好ましい。さらには、離型剤の変性基との相互作用性が大きく、離型剤の結晶成長を効果的に抑制することができるため、エステル系溶媒及びケトン系溶媒が好ましく、除去が容易であることから、酢酸エチル、メチルエチルケトンが特に好ましい。

【００５３】

（樹脂）

互いに非相溶とは溶剤に溶解した樹脂混合液を乾燥させた乾固物が不透明である場合である。乾固物が透明であった場合は、ミクロトームで超薄切片を作成し、ＲｕＯ4等で染色した後、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察し相分離していれば非相溶であると判断する。

結着樹脂としては従来公知のトナー用結着樹脂が用いられるが、溶剤に可溶であることが求められるため架橋構造をもたないものが好ましい。例えば、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、ポリエステル系樹脂、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、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。これらのうち、スチレン系単量体と（メタ）アクリル系単量体の共重合体樹脂とポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。樹脂は少なくとも２種類が非相溶であれば良く、３種類以上混合しても構わない。

【００５４】

樹脂の混合比率は５／９５～９５／５が好ましく、より好ましくは１５／８５～８５／１５である。５／９５より小さい、もしくは９５／５より大きいとトナー粒子内のワックスがトナー表面に存在し易くなり、印刷経時でフィルミングが生じる。またワックスのブリードアウトにより保存安定性も損う。

樹脂の重量平均分子量は３，０００～９，０００が好ましく、より好ましくは５，０００から７，０００である。３，０００より小さいとコールドオフセット性、保存安定性に劣る。９，０００より大きいとホットオフセット性、ノズルからの噴射安定性に劣る。

【００５５】

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－フエニルスチレン、ｐ－エチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｎ－アミルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－クロルスチレン、３，４－ジクロロスチレン、ｍ－ニトロスチレン、ｏ－ニトロスチレン、ｐ－ニトロスチレン等のスチレン、又はその誘導体、などが挙げられる。

【００５６】

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。

【００５７】

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。

【００５８】

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

【００５９】

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－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、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。

【００６０】

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。これらの結着樹脂は、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３５～８０℃であるのが好ましく、４０～７５℃であるのがより好ましい。Ｔｇが３５℃より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、Ｔｇが８０℃を超えると、定着性が低下することがある。

【００６１】

（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、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンＢＳ、パーマネントレッド（Ｆ２Ｒ、Ｆ４Ｒ、ＦＲＬ、ＦＲＬＬ、Ｆ４ＲＨ）、ファストスカーレットＶＤ、ベルカンファストルビンＢ、ブリリアントスカーレットＧ、リソールルビンＧＸ、パーマネントレッドＦ５Ｒ、ブリリアントカーミン６Ｂ、ポグメントスカーレット３Ｂ、ボルドー５Ｂ、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーＦ２Ｋ、ヘリオボルドーＢＬ、ボルドー１０Ｂ、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、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、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（ＲＳ、ＢＣ）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットＢ、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンＢ、ナフトールグリーンＢ、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びこれらの混合物、などが挙げられる。

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

【００６２】

本発明で用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他に、例えば、ポリスチレン、ポリｐ－クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン－ｐ－クロロスチレン共重合体、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－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－メタクリル酸エチル共重合体、スチレン－メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン－α－クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、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－アクリロニトリル－インデン共重合体、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などの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、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用し

てもよい。

【００６３】

前記マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練して得る事ができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の、水を含んだ水性ペーストを、樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も、着色剤のウエットケーキをそのまま用いる事ができるため、乾燥する必要がなく、好適に使用される。　混合混練するには、３本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に使用される。

前記マスターバッチの使用量としては、結着樹脂１００量部に対して、０．１～２０質量部が好ましい。

【００６４】

また、前記マスターバッチ用の樹脂は、酸価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、アミン価が１～１００で、着色剤を分散させて使用することが好ましく、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、アミン価が１０～５０で、着色剤を分散させて使用することがより好ましい。酸価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、高湿下での帯電性が低下し、顔料分散性も不十分となることがある。また、アミン価が１未満であるとき、及び、アミン価が１００を超えるときにも、顔料分散性が不十分となることがある。なお、酸価はＪＩＳ　Ｋ００７０に記載の方法により測定することができ、アミン価はＪＩＳ　Ｋ７２３７に記載の方法により測定することができる。

【００６５】

また、分散剤は、顔料分散性の点で、結着樹脂との相溶性が高いことが好ましく、具体的な市販品としては、「アジスパーＰＢ８２１」、「アジスパーＰＢ８２２」（味の素ファインテクノ社製）、「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－２００１」（ビックケミー社製）、「ＥＦＫＡ－４０１０」（ＥＦＫＡ社製）、などが挙げられる。

前記分散剤は、トナー中に、着色剤に対して０．１～１０質量％の割合で配合することが好ましい。配合割合が０．１質量％未満であると、顔料分散性が不十分となることがあり、１０質量％より多いと、高湿下での帯電性が低下することがある。

【００６６】

前記分散剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるスチレン換算質量での、メインピークの極大値の分子量で、５００～１００，０００が好ましく、顔料分散性の観点から、３，０００～１００，０００がより好ましい。特に、５，０００～５０，０００が好ましく、５，０００～３０，０００が最も好ましい。分子量が５００未満であると、極性が高くなり、着色剤の分散性が低下することがあり、分子量が１００，０００を超えると、溶剤との親和性が高くなり、着色剤の分散性が低下することがある。

前記分散剤の添加量は、着色剤１００質量部に対して１～５０質量部であることが好ましく、５～３０質量部であることがより好ましい。１質量部未満であると分散能が低くなることがあり、５０質量部を超えると帯電性が低下することがある。

【００６７】

（離型剤）

本発明では、定着時の耐オフセット性、低温定着性を目的として、離型剤として融点が３０℃～７０℃（好ましくは５０～７０℃）であり、１２０℃における溶融粘度が１～

３０ｍＰａ・ｓである離型剤を用いる。溶融粘度が３０℃より小さいとトナー粒子内ワックスのブリードアウトにより保存安定性が損われる。また、７０℃より大きいとホットオフセット性が損われる。

特に上記の離型剤としては酸変性炭化水素系ワックスを用いることが好ましく、酸変性炭化水素系ワックスを用いることによりノズルの詰まりを防止するという効果を奏する。

炭化水素系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、低温定着性、耐オフセット性の点で、融点が低いパラフィンワックスが好ましい。

【００６８】

炭化水素系ワックスを酸変性する方法としては、特に限定されないが、例えば、特開昭５４－３０２８７号公報、特開昭５４－８１３０６号公報、特開昭６０－１６４４２号公報、特開平３－１９９２６７号公報、特開２０００－１０３３８号公報等に開示されている方法を用いることができる。炭化水素系ワックスを変性させるための酸としては、不飽和多価カルボン酸またはその無水物として例えばマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられるが、その反応性に優れ、離型剤の分散性を向上させる点で無水マレイン酸が好ましい。

【００６９】

本発明では、上記のように結着樹脂として互いに非相溶な２種類以上の樹脂を用いることに加えて、離型剤として融点が３０℃～７０℃、好ましくは５０～７０℃であり、１２０℃における溶融粘度が１～３０ｍＰａ・ｓである離型剤を用いることでトナーとして低温定着性、耐オフセット性を達成できる。また、離型剤として酸変性した炭化水素系ワックスを用いることにより、ワックスが分散液中で安定して微分散化されることでトナー組成液を機械的振動手段により周期的に放出し液滴化する製造方法においてノズルの詰まりを防止できるという効果がある。

【００７０】

本発明において、離型剤は、酸価が１～９０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、離型剤の分散性及び耐オフセット性の観点から、５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましい。酸価が１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、離型剤の分散性が不十分となり、ノズルの詰まりが発生する。仮にトナー化できたとしてもトナーの流動性、帯電性、定着性等の諸特性が低下することがある。また、酸価が９０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、ノズルから噴射して液滴化する工程において液中から離脱してしまい、耐オフセット性が低下することがある。また、ポリエステル樹脂との分離性が低下して、耐オフセット性が不十分となることがある。

【００７１】

なお、酸価は、電位差自動滴定装置ＤＬ－５３　Ｔｉｔｒａｔｏｒ（メトラー・トレド社製）、電極ＤＧ１１３－ＳＣ（メトラー・トレド社製）及び解析ソフトＬａｂＸ　Ｌｉｇｈｔ　Ｖｅｒｓｉｏｎ　１．００．０００を用いて、測定される。このとき、装置の校正は、トルエン１２０ｍｌとエタノール３０ｍｌの混合溶媒を用いて行われ、測定温度は、２３℃、測定条件は、以下の通りである。

【００７２】

```
Stir
    Speed [%]        25
    Time [s]          15
EQP titration
    Titrant/Sensor
        Titrant      CH3ONa
        Concentration [mol/L]    0.1
        Sensor       DG115
        Unit of measurement      mV
```

```
Predispensing to volume
    Volume [mL]       1.0
    Wait time [s]       0
Titrant addition           Dynamic
    dE(set) [mV]      8.0
    dV(min) [mL]    0.03
    dV(max) [mL]    0.5
Measure mode     Equilibrium controlled
    dE [mV]       0.5
    dt [s]         1.0
    t(min) [s]     2.0
    t(max) [s]     20.0
Recognition
    Threshold    100.0
    Steepest jump only     No
    Range       No
    Tendency    None
Termination
    at maximum volume [mL]   10.0
    at potential     No
    at slope     No
    after number EQPs       Yes
        n = 1
    comb. termination conditions   No
Evaluation
    Procedure     Standard
    Potential 1       No
    Potential 2       No
    Stop for reevaluation   No
```

【００７３】

具体的には、ＪＩＳ　Ｋ００７０－１９９２に記載の測定方法に準拠して以下のようにして測定を行う。まず、試料０．５ｇをトルエン１２０ｍｌに添加して室温（２３℃）で約１０時間撹拌して溶解させた後、エタノール３０ｍｌを添加して試料溶液とする。次に、予め標定された０．１Ｎ水酸化カリウムのアルコール溶液で滴定することにより、滴定量Ｘ［ｍｌ］が求められ、式

酸価＝Ｘ×Ｎ×５６．１／試料重量［ｍｇＫＯＨ／ｇ］

から、酸価が求められる。ただし、Ｎは、０．１Ｎ水酸化カリウムのアルコール溶液のファクターである。

【００７４】

本発明において、離型剤は、定着性及び耐オフセット性の観点から、１２０℃における溶融粘度が、１～３０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１～２０ｍＰａ・ｓがさらに好ましい。溶融粘度が１．０ｍＰａ・ｓ未満であると、トナーの流動性が劣ることがあり、３０ｍＰａ・ｓを超えると、耐オフセット性が悪化することがある。なお、溶融粘度は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定される。

【００７５】

本発明において、離型剤は、融点が３０～７０℃である。より好ましくは５０～７０℃である。ここで、融点とは、示差走査熱量分析（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ；ＤＳＣ）により得られる示差熱曲線において、吸熱量が極大になる吸熱ピークの温度である。ＤＳＣ測定機器としては、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。測定方法としては、ＡＳＴＭ　Ｄ３４

１８－８２に準じて行う。本発明に用いられるＤＳＣ曲線は、１回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度１０℃／ｍｉｎで、昇温させた時に測定されるものを用いる。融点が３０℃未満であると、トナーの製造時に溶融してしまう。また、融点が７０℃を超えると、離型剤をトナーに内包しているが故に定着時にトナー表面に染み出しにくくなり低温定着性や耐オフセット性が低下することがある。

本発明においては、離型剤の添加量が樹脂１００重量部に対して０．１～２０重量部であることが好ましく、０．５～１０重量部がさらに好ましい。この添加量が０．１重量部未満であると、離型剤の効果が十分得られず、耐オフセット性が低下することがあり、２０重量部を超えると、トナーの流動性が低下したり、現像装置に固着したりすることがある。

【００７６】

（磁性体）

本発明で使用できる磁性体としては、例えば、（１）マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き磁性酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄、（２）鉄、コバルト、ニッケル等の金属、又は、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金、（３）及びこれらの混合物、などが用いられる。

磁性体として具体的に例示すると、Fe_3O_4、γ－Fe_2O_3、$ZnFe_2O_4$、$Y_3Fe_5O_{12}$、$CdFe_2O_4$、$Gd_3Fe_5O_{12}$、$CuFe_2O_4$、$PbFe_{12}O$、$NiFe_2O_4$、$NdFe_2O$、$BaFe_{12}O_{19}$、$MgFe_2O_4$、$MnFe_2O_4$、$LaFeO_3$、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でも特に、四三酸化鉄、γ－三二酸化鉄の微粉末が好適に挙げられる。

【００７７】

また、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄、又はその混合物も使用できる。異種元素を例示すると、例えば、リチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、などが挙げられる。好ましい異種元素としては、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、又はジルコニウムから選択される。異種元素は、酸化鉄結晶格子の中に取り込まれていてもよいし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていてもよいし、又は表面に酸化物あるいは水酸化物として存在していてもよいが、酸化物として含有されているのが好ましい。

【００７８】

前記異種元素は、磁性体生成時にそれぞれの異種元素の塩を混在させ、ｐＨ調整により、粒子中に取り込むことができる。また、磁性体粒子生成後にｐＨ調整、あるいは各々の元素の塩を添加しｐＨ調整することにより、粒子表面に析出することができる。

前記磁性体の使用量としては、結着樹脂１００質量部に対して、磁性体１０～２００質量部が好ましく、２０～１５０質量部がより好ましい。これらの磁性体の個数平均粒径としては、０．１～２μｍが好ましく、０．１～０．５μｍがより好ましい。前記個数平均径は、透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることができる。

また、磁性体の磁気特性としては、１０Ｋエルステッド印加での磁気特性がそれぞれ、抗磁力２０～１５０エルステッド、飽和磁化５０～２００ｅｍｕ／ｇ、残留磁化２～２０ｅｍｕ／ｇのものが好ましい。

前記磁性体は、着色剤としても使用することができる。

【００７９】

（帯電制御剤）

本発明のトナーには必要に応じて帯電制御剤を含有しても良い。

帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、４級アンモニウム塩（フッ素変性４級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン０３、第四級アンモニウム塩のボントロンＰ－５１、含金属アゾ染料のボントロンＳ－３４、オキシナフトエ酸系金属錯体のＥ－８２、サリチル酸系金属錯体のＥ－８４、フェノール系縮合物のＥ－８９（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のＴＰ－３０２、ＴＰ－４１５（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージＰＳＹ　ＶＰ２０３８、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーＰＲ、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ　ＮＥＧ　ＶＰ２０３６、コピーチャージ　ＮＸ　ＶＰ４３４（以上、ヘキスト社製）、ＬＲＡ－９０１、ホウ素錯体であるＬＲ－１４７（日本カ一リット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【００８０】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、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が、好ましくはバインダー樹脂１００重量部に対して、０．１～１０重量部の範囲で用いられる。好ましくは、０．２～５重量部の範囲がよい。１０重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【００８１】

（流動性向上剤）

本発明のトナーには、流動性向上剤を添加してもよい。該流動性向上剤は、トナー表面に添加することにより、トナーの流動性を改善（流動しやすくなる）するものである。

前記流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉未酸化チタン、微粉未アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤若しくはシリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ、などが挙げられる。これらの中でも、微粉末シリカ、微粉未酸化チタン、微粉未アルミナが好ましく、また、これらをシランカップリング剤やシリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカが更に好ましい。

前記流動性向上剤の粒径としては、平均一次粒径として、０．００１～２μｍであることが好ましく、０．００２～０．２μｍであることがより好ましい。

【００８２】

前記微粉末シリカは、ケイ素ハロゲン化含物の気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。

ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、ＡＥＲＯＳＩＬ（日本アエロジル社商品名、以下同じ）－１３０、－３００、－３８０、－ＴＴ６００、－ＭＯＸ１７０、－ＭＯＸ８０、－ＣＯＫ８４：Ｃａ－Ｏ－ＳｉＬ（ＣＡＢＯＴ社商品名）－Ｍ－５、－ＭＳ－７、－ＭＳ－７５、－ＨＳ－５、－ＥＨ－５、Ｗａｃｋｅｒ　ＨＤＫ（ＷＡＣＫＥＲ－ＣＨＥＭＩＥＧＭＢＨ社商品名）－Ｎ２０　Ｖ１５、－Ｎ２０Ｅ、－Ｔ３０、－Ｔ４０：Ｄ－ＣＦｉｎｅＳｉｌｉｃａ（ダウコーニング社商品名）：Ｆｒａｎｓｏｌ（Ｆｒａｎｓｉｌ社商品名）、などが挙げられる。

【００８３】

更には、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試

験によって測定された疎水化度が好ましくは３０～８０％の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。疎水化は、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的あるいは物理的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する方法がよい。

【００８４】

有機ケイ素化合物としては、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニ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、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジビニルクロロシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、α－クロルエチルトリクロロシラン、β－クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジフエニルテトラメチルジシロキサン及び１分子当り２から１２個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれＳｉに結合した水酸基を０～１個含有するジメチルポリシロキサン等がある。更に、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

【００８５】

流動性向上剤の個数平均粒径としては、５～１００ｎｍになるものが好ましく、５～５０ｎｍになるものがより好ましい。

ＢＥＴ法で測定した窒素吸着による比表面積としては、３０ｍ^2／ｇ以上が好ましく、６０～４００ｍ^2／ｇがより好ましい。

表面処理された微粉体としては、２０ｍ^2／ｇ以上が好ましく、４０～３００ｍ^2／ｇがより好ましい。

これらの微粉体の適用量としては、トナー粒子１００質量部に対して０．０３～８質量部が好ましい。

【００８６】

（クリーニング性向上剤）

記録紙等にトナーを転写した後、静電潜像担持体や一次転写媒体に残存するトナの除去性を向上させるためのクリーニング性向上剤としては、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って製造されたポリマー微粒子、などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が０．０１～１μｍのものが好ましい。

これらの流動性向上剤やクリーニング性向上剤等はトナーの表面に付着乃至は固定化させて用いられるため、外添剤とも呼ばれており、トナーに外添する方法としては各種の粉体混合機等が用いられる。例えば、Ｖ型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、などが挙げられ、固定化も行う場合はハイブリタイザー、メカノフュージョン、Ｑミキサー等が挙げられる。

【００８７】

（キャリア）

本発明のトナーは、キャリアと混合して２成分現像剤として使用してもよい。前記キャリアとしては、通常のフェライト、マグネタイト等のキャリアも樹脂コートキャリアも

使用することができる。

前記樹脂コートキャリアは、キャリアコア粒子とキャリアコア粒子表面を被覆（コート）する樹脂である被覆材からなる。

該被覆材に使用する樹脂としては、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共重合体等のスチレン－アクリル系樹脂、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル系樹脂、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等のフッ素含有樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が好適に挙げられる。この他にも、アイオモノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等のキャリアの被覆（コート）材として使用できる樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

また、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアコアも用いることができる。

【００８８】

樹脂コートキャリアにおいて、キャリアコアの表面を少なくとも樹脂被覆剤で被覆する方法としては、樹脂を溶剤中に溶解若しくは懸濁せしめて塗布したキャリアコアに付着せしめる方法、あるいは単に粉体状態で混合する方法が適用できる。

前記樹脂コートキャリアに対する樹脂被覆材の割合としては、適宜決定すればよいが、樹脂コートキャリアに対し０．０１～５質量％が好ましく、０．１～１質量％がより好ましい。

【００８９】

２種以上の混合物の被覆（コート）剤で磁性体を被覆する使用例としては、（１）酸化チタン微粉体１００質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比１：５）の混合物１２質量部で処理したもの、（２）シリカ微粉体１００質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比１：５）の混合物２０質量部で処理したものが挙げられる。

前記樹脂中、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物、シリコーン樹脂が好適に使用され、特にシリコーン樹脂が好ましい。

含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンとスチレン－メタクリ酸メチル共重合体との混合物、ポリテトラフルオロエチレンとスチレン－メタクリル酸メチル共重合体との混合物、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン共重合（共重合体質量比１０：９０～９０：１０）とスチレン－アクリル酸２－エチルヘキシル共重合体（共重合質量比１０：９０～９０：１０）とスチレン－アクリル酸２－エチルヘキシル－メタクリル酸メチル共重合体（共重合体質量比２０～６０：５～３０：１０：５０）との混合物が挙げられる。

【００９０】

シリコーン樹脂としては、含窒素シリコーン樹脂及び含窒素シランカップリング剤と、シリコーン樹脂とが反応することにより生成された、変性シリコーン樹脂が挙げられる。

キャリアコアの磁性材料としては、例えば、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、γ－酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、又はこれらの合金を用いることができる。

また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。これらの中でも特に、銅、亜鉛、及び鉄成分を主成分とする銅－亜鉛－鉄系フェライト、マンガン、マグネシウム及び鉄成分を主成分とするマンガン－マグネシウム－鉄系フェライトが好適に挙げられる。

【００９１】

前記キャリアの抵抗値としては、キャリアの表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍにするのがよい。

前記キャリアの粒径としては、４～２００μｍのものが使用できるが、１０～１５０μｍが好ましく、２０～１００μｍがより好ましい。特に、樹脂コートキャリアは、５０％粒径が２０～７０μｍであることが好ましい。

２成分系現像剤では、キャリア１００質量部に対して、本発明のトナー１～２００質量部で使用することが好ましく、キャリア１００質量部に対して、トナー２～５０質量部で使用するのがより好ましい。

【００９２】

本発明のトナーを用いた現像方法は、従来の電子写真法に使用する静電潜像担持体が全て使用できるが、例えば、有機静電潜像担持体、非晶質シリカ静電潜像担持体、セレン静電潜像担持体、酸化亜鉛静電潜像担持体、などが好適に使用可能である。

【実施例】

【００９３】

以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。尚、部及び％は特に断りのない限り質量部及び質量％を表す。

【００９４】

＜酸変性炭化水素系ワックスの製造例１＞

撹拌棒及び温度計をセットした反応容器中に、パラフィンワックス　Ｐａｒａｆｆｉｎ－１１５（日本精蝋社製、融点４７℃）１００部を入れ、ヒーターで１５０℃に加熱し、ワックスを融解させた。次に、無水マレイン酸と、有機過酸化物ジ－ｔ－ブチルパーオキシドをトルエンに溶解させた溶液を滴下し、撹拌しながら5時間反応させた。反応終了後、窒素パージ下でトルエンを除去し、変性パラフィンワックスＡを合成した。変性パラフィンワックスＡは、融点が５２℃、酸価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、１２０℃における溶融粘度が１５ｍＰａ・ｓであった。

このとき、溶液の滴下量及び反応時間を調整することにより、表１に示すような酸価が２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの変性炭化水素ワックス（変性パラフィンワックスＢ～Ｄ）を合成した。

【００９５】

【表１】

ワックス名	融点 (℃)	溶融粘度 at120℃ (mPa・s)	酸価 (KOHmg/g)
変性パラフィンワックスA	52	15	10
変性パラフィンワックスB	68	28	20
変性パラフィンワックスC	69	33	80
変性パラフィンワックスD	73	40	100
エステルワックス	62	10	0
カルナバワックス	82	25	0

【００９６】

［実施例１］

－着色剤分散液の調製－

先ず、着色剤としての、カーボンブラックの分散液を調製した。

カーボンブラック（Ｒｅｇａｌ４００；Ｃａｂｏｔ社製）２０部、顔料分散剤２部を、酢酸エチル７８部に、撹拌羽を有するミキサーを使用し、一次分散させた。該顔料分散剤としては、アジスパーＰＢ８２１（味の素ファインテクノ社製）を使用した。得られた一次分散液を、ダイノーミルを用いて強力なせん断力により細かく分散し、凝集体を完全に

除去した二次分散液を調製した。更に、０．４５μｍの細孔を有するフィルター（ＰＴＦＥ製）を通過させ、サブミクロン領域まで分散させた液を調製した。

【００９７】

－樹脂及びワックスを添加した分散液の調製－

撹拌羽と温度計をセットした容器に、結着樹脂としてポリエステル樹脂（重量平均分子量２万）１８６部、変性パラフィンワックスＡ１０部、酢酸エチル２，０００部を仕込み、８５℃に加温し２０分間撹拌しポリエステル樹脂及び変性パラフィンワックスを溶解させた後、急冷し変性パラフィンワックスの微粒子を析出させた。この分散液をダイノーミルを用いて強力なせん断力によりさらに細かく分散した。

【００９８】

－トナー組成分散液の調製－

次に、下記に示した結着樹脂としての樹脂、上記着色剤分散液及び上記ワックス分散液を添加し、攪拌羽を有するミキサーを使用して１０分間攪拌を行い、均一に分散させて固形分１０％のトナー組成分散液を得た。

・ポリエステル樹脂の固形分２０％酢酸エチル溶液：　３２５部
・スチレン－アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の固形分２０％酢酸エチル溶液：１０８部
・着色剤分散液　：　４２部
・ワックス分散液　：　２５部
・酢酸エチル　：　１６７部

ただし、ポリエステル樹脂の重量平均分子量：６．１万、ガラス転移点：６０℃、スチレン-アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の重量平均分子量：５．５万、ガラス転移点：６１℃である。

【００９９】

－トナーの作製－

得られたトナー組成液を、図１１に示したトナー製造装置のリング型振動子のヘッドに供給した。

なお、使用した薄膜は、外径８．０ｍｍで厚み２０μｍのニッケル板に、真円形状の直径８μｍの吐出孔（ノズル）を、電鋳法による加工で作製した。吐出孔は各吐出孔間の距離が１００μｍとなるように千鳥格子状に、薄膜の中心の約５ｍｍφの範囲にのみ設けた。圧電体としては、チタン酸ジルコン酸鉛（ＰＺＴ）を積層して使用し、振動周波数は１００ＫＨｚとした。

【０１００】

分散液調製後、以下のようなトナー作製条件で、液滴を吐出させた後、該液滴を乾燥固化することにより、トナー母体粒子を作製した。

〔トナー作製条件〕

乾燥空気流量：分散用窒素ガス　２．０Ｌ／分、装置内乾燥窒素ガス　３０．０Ｌ／分
装置内温度　：２７～２８℃
露点温度　：－２０℃
ノズル振動数：９８ｋＨｚ

【０１０１】

乾燥固化した粒子は、１μｍの細孔を有するフィルターで吸引捕集した。さらに、この粒子に対して、疎水性シリカ（Ｈ２０００、クラリアントジャパン社製）１．０重量％をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて外添処理を行い、ブラックトナーａを得た。

このトナーａの断面写真を図２２に示す。

このトナーの粒度を測定した結果を表２に示したが、重量平均粒径（Ｄ4）は５．３μｍ、でありＤｖ／Ｄｎは１．０２であり非常にシャープな粒度分布であった。

なお、トナーの作成は連続して５時間行ったがノズルが詰まることは無かった。

【０１０２】

－キャリアの作製－

シリコーン樹脂（オルガノストレートシリコーン）　１００部
トルエン　１００部
γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン　５部
カーボンブラック　１０部

上記混合物をホモミキサーで２０分間分散し、コート層形成液を調整した。このコート層形成液を流動床型コーティング装置を用いて、粒径５０μｍの球状マグネタイト１０００部の表面にコーティングして磁性キャリアＡを得た。

【０１０３】

－現像剤の作製－

トナーａ４部に対して、上記磁性キャリアＡ９６部とをボールミルで混合し、二成分現像剤１を作成し，コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性および保存安定性（耐ブロッキング性）の評価を行った。評価結果を表３に示したが、コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性および保存安定性（耐ブロッキング性）いずれも良好であった。

【０１０４】

［評価方法］

＜粒度分布＞

本発明のトナーの重量平均粒径（Ｄ４）及び個数平均粒径（Ｄｎ）は、粒度測定器（「マルチサイザーIII」、ベックマンコールター社製）を用い、アパーチャー径１００μｍで測定し、解析ソフト（Ｂｅｃｋｍａｎ　Ｃｏｕｌｔｅｒ　Ｍｕｔｌｉｓｉｚｅｒ　３　Ｖｅｒｓｉｏｎ３．５１）にて解析を行った。具体的にはガラス製１００ｍｌビーカーに１０ｗｔ％界面活性剤（アルキルベンゼンスフォン酸塩ネオゲンＳＣ－Ａ；第一工業製薬製）を０．５ｍｌ添加し、各トナー０．５ｇ添加しミクロスパーテルでかき混ぜ、次いでイオン交換水８０ｍｌを添加した。得られた分散液を超音波分散器（Ｗ－１１３ＭＫ－II本多電子社製）で１０分間分散処理した。前記分散液を前記マルチサイザーIIIを用い、測定用溶液としてアイソトンIII（ベックマンコールター製）を用いて測定を行った。測定は装置が示す濃度が８±２％に成るように前記トナーサンプル分散液を滴下した。本測定法は粒径の測定再現性の点から前記濃度を８±２％にすることが重要である。この濃度範囲であれば粒径に誤差は生じない。チャンネルとしては、２．００～２．５２μｍ未満；２．５２～３．１７μｍ未満；３．１７～４．００μｍ未満；４．００～５．０４μｍ未満；５．０４～６．３５μｍ未満；６．３５～８．００μｍ未満；８．００～１０．０８μｍ未満；１０．０８～１２．７０μｍ未満；１２．７０～１６．００μｍ未満；１６．００～２０．２０μｍ未満；２０．２０～２５．４０μｍ未満；２５．４０～３２．００μｍ未満；３２．００～４０．３０μｍ未満の１３チャンネルを使用し、粒径２．００μｍ以上乃至４０．３０μｍ未満の粒子を対象とした。トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定後、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径（Ｄ４）、個数平均粒径（Ｄｎ）を求めることができる。粒度分布の指標としては、トナーの重量平均粒径（Ｄ４）を個数平均粒径（Ｄｎ）で除したＤ４／Ｄｎを用いる。完全に単分散であれば１となり、数値が大きいほど分布が広いことを意味する。

【０１０５】

＜コールドオフセット性＞

定着ローラーとして、テフロン（登録商標）ローラーを使用した複写機ＭＦ－２００（リコー社製）の定着部を改造した装置を用いて、リコー社製タイプ６０００ペーパーをセットし、定着ローラーの温度を５℃刻みで変化させて、複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が７０％以上となる定着ローラーの温度の最小値を定着下限温度（コールドオフセット性）とした。定着下限温度は、消費電力が抑えられることから、低いことが好ましく、１３５℃以下であれば、実使用上問題の無いレベルである。定着下限温度（コールドオフセット発生温度）が１３５℃以下であれば○、１３５℃以上であれば×とし、結果を表３に示した。

【０１０６】

＜ホットオフセット性＞
現像剤を、市販の複写機（イマジオネオ４５５；リコー社製）に入れ、リコー社製タイプ６０００ペーパーを用いて定着温度を低温から高温に変化させながら画像を出力し、画像の光沢度が低下した温度もしくは画像にオフセット画像が見られた場合をオフセット発生温度とした。オフセット発生温度が２００℃以上であれば○、２００℃未満であれば×とし、結果を表３に示した。

【０１０７】

＜フィルミング性＞
現像剤を、市販の複写機（イマジオネオ４５５；リコー社製）に入れ、画像占有率７％の印字率でリコー社製タイプ６０００ペーパーを用いてランニングを実施した。２万枚、５万枚及び１０万枚後の感光体上フィルミング、及びフィルミングに伴う異常画像（ハーフトーン濃度ムラ）の有無を評価した。フィルミングの発生はランニング枚数が多いほど不利であり、以下の評価基準とし結果を表３に示した。
良　○：１０万枚でも発生せず、△：５万枚で発生、×：２万枚で発生　悪

【０１０８】

＜保存安定性（耐ブロッキング性）＞
トナーを１０ｇずつ計量し、２０ｍｌのガラス容器に入れ、１００回ガラス瓶をタッピングした後、温度５５℃、湿度８０％にセットした恒温槽に２４時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。針入度の数値が小さいほど保存性は安定（耐ブロッキング性が良い）している。評価基準は以下の通りとして結果を表３に示した。
良　○：１５ｍｍ以上、　△：１０ｍｍ～１５ｍｍ、　×：１０ｍｍ未満

【０１０９】

［実施例２］
実施例１で得られたトナー組成液を、図１に示したホーン型振動子のヘッドに供給した。
使用したノズルプレートは、外径８．０ｍｍで厚み２０μｍのニッケル板に、真円形状の直径１０μｍの吐出孔を、電鋳法による加工で作製した。吐出孔は各吐出孔間の距離が１００μｍとなるように千鳥格子状に、ノズルプレート中心の約５ｍｍφの範囲にのみ設けた。この場合の有効吐出孔数は約１０００個となる。

【０１１０】

分散液調製後、以下のようなトナー作製条件で、液滴を吐出させた後、該液滴を乾燥固化することにより、トナー母体粒子を作製した。
〔トナー作製条件〕
乾燥空気流量　：分散用窒素ガス　２．０Ｌ／分、装置内乾燥窒素ガス　３０．０Ｌ／分
乾燥入口温度　：６０℃
乾燥出口温度　：４５℃
露点温度　：－２０℃
駆動振動数　：１８０ｋＨｚ

【０１１１】

乾燥固化した粒子は、１μｍの細孔を有するフィルターで吸引捕集した。さらに、この粒子に対して、疎水性シリカ（Ｈ２０００、クラリアントジャパン社製）１．０重量％をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）を用いて外添処理を行い、ブラックトナーｂを得た。
このトナーの粒度を測定した結果を表２に示したが、重量平均粒径（Ｄ4）は５．３μｍ、でありＤｖ／Ｄｎは１．０２であり非常にシャープな粒度分布であった。
なお、トナーの作成は連続して５時間行ったがノズルが詰まることは無かった。
実施例１と同様のキャリアを用いて現像剤を作成し、実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性、および保存安定性は良好であった。

【０１１２】
［実施例３］
実施例２において、ワックスを変性パラフィンワックスＢに変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｃ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性および保存安定性はいずれも良好であった。
【０１１３】
［実施例４］
実施例２においてポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の比率を７５／２５から５０／５０に変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｄ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性および保存安定性はいずれも良好であった。
【０１１４】
［実施例５］
実施例２においてポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の比率を７５／２５から２５／７５に変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｅ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、フィルミング性および保存安定性はいずれも良好であった。コールドオフセット性、ホットオフセット性は若干低下した。
【０１１５】
［実施例６］
実施例２においてワックスをエステルワックス（日油社製；ＷＥＰ－２）に変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｆ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、ホットオフセット性は良好であったが、フィルミング性および保存安定性はいずれも若干低下した。
【０１１６】
［比較例１］
実施例１において、ワックスをカルナバワックスに変えた以外は、全て実施例１と同様にしてトナーｇ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、フィルミング性、保存安定性は良好であったが、ホットオフセット性は良くなかった。
【０１１７】
［比較例２］
実施例２において、ワックスを変性パラフィンワックスＣに変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｈ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、フィルミング性、保存安定性は良好であったが、ホットオフセット性は良くなかった。
【０１１８】
［比較例３］
実施例２において、ワックスを変性パラフィンワックスＤに変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｉ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、フィルミング性、保存安定性は良好であったが、ホットオフセット性は良くなかった。
【０１１９】
［比較例４］

実施例２において、ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の比率を７５／２５から１００／０に変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｊ及び現像剤を得た。このトナーの断面写真を図２３に示す。

実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であり、コールドオフセット性、ホットオフセット性は良好であったが、フィルミング性および保存安定性は良くなかった。

【０１２０】

［比較例５］

実施例２において、ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸ｎブチル共重合樹脂の比率を７５／２５から０／１００に変えた以外は、全て実施例２と同様にしてトナーｋ及び現像剤を得た。実施例１と同様の評価を行った結果を表３に示したが、ノズルの詰まりは発生せず、非常にシャープな粒度分布であったが、コールドオフセット性、ホットオフセット性、フィルミング性および保存安定性はいずれも良くなかった。

【０１２１】

【表２】

トナー名	離型剤の種類	重量平均粒径(D4)（μｍ）	Dv／Dn	ノズル詰まり
トナーa	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	5.3	1.02	無し
トナーb	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	5.3	1.02	無し
トナーc	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽB	5.5	1.04	無し
トナーd	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	5.0	1.01	無し
トナーe	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	5.4	1.05	無し
トナーf	ｴｽﾃﾙﾜｯｸｽ	4.7	1.07	無し
トナーg	ｶﾙﾅﾊﾞﾜｯｸｽ	5.1	1.03	無し
トナーh	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽC	4.9	1.07	無し
トナーi	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽD	4.7	1.10	無し
トナーj	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	4.8	1.04	無し
トナーk	変性ﾊﾟﾗﾌｨﾝﾜｯｸｽA	5.5	1.09	無し

【０１２２】

【表３】

	ﾉｽﾞﾙ詰まり	トナー名	ｺｰﾙﾄﾞｵﾌｾｯﾄ性	ﾎｯﾄｵﾌｾｯﾄ性	ﾌｨﾙﾐﾝｸﾞ性	保存安定性
実施例1	無し	トナーa	○	○	○	○
実施例2	無し	トナーb	○	○	○	○
実施例3	無し	トナーc	○	○	○	○
実施例4	無し	トナーd	○	○	○	○
実施例5	無し	トナーe	△	△	○	○
実施例6	無し	トナーf	○	○	△	△
比較例1	無し	トナーg	○	×	○	○
比較例2	無し	トナーh	○	×	○	○
比較例3	無し	トナーi	○	×	○	○
比較例4	無し	トナーj	○	○	×	×
比較例5	無し	トナーk	×	×	×	×

【産業上の利用可能性】

【０１２３】

本発明の製造方法により製造されたトナーは、優れた単一分散性を有しており、高解像度で、高精細・高品質で、長期にわたって劣化のない画像を形成することができ、低温定着性および耐オフセット性に優れるので、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【０１２４】

【図１】本発明に係る機械的縦振動手段を設けたトナー製造装置の一例の模式的構成図である。

【図２】図１における液滴噴射ユニットの概略断面図である。

【図３】図２の液滴噴射ユニットの要部底面説明図である。

【図４】ステップ型のホーン型振動子の例を示す説明図である。

【図５】エクスポネンシャル型のホーン型振動子の例を示す説明図である。

【図６】コニカル型のホーン型振動子の例を示す説明図である。

【図７】液滴噴射ユニットの他の例の模式的断面説明図である。

【図８】液滴噴射ユニットの他の例の模式的断面説明図である。

【図９】液滴噴射ユニットの他の例の模式的断面説明図である。

【図１０】図９の液滴噴射ユニットを複数設ける場合の説明図である。

【図１１】本発明の円環状機械的振動手段を設けたトナー製造装置の一例の模式的構成図である。

【図１２】図１１における液滴噴射ユニットの概略断面図である。

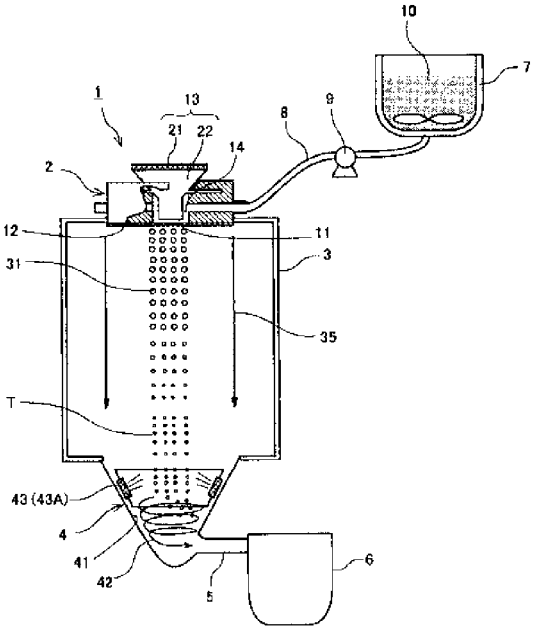
【図１３】図１２の液滴噴射ユニットの要部底面説明図である。

【図１４】本発明の液滴化手段の概略断面説明図である。

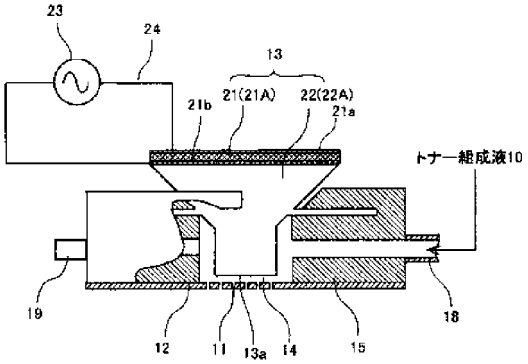
【図１５】液滴化手段の比較構成例の概略断面説明図である。

【図１６】図１２における液滴噴射ユニットを複数個配置した例である。
【図１７】薄膜の振動を説明するための図である。
【図１８】機械的振動手段により発生する薄膜の基本振動の、変位ΔＬとノズル配置領域の関係を示すグラフである。
【図１９】機械的振動手段により発生する薄膜の高次のモードの振動の、変位ΔＬとノズル配置領域の関係を示すグラフである。
【図２０】機械的振動手段により発生する薄膜の高次のモードの振動の、変位ΔＬとノズル配置領域の関係を示すグラフである。
【図２１】中心部が凸形状を有する薄膜の例を示す概略断面説明図である。
【図２２】実施例１のトナーの断面写真を示す図である。
【図２３】比較例４のトナーの断面写真を示す図である。
【符号の説明】
【０１２５】
１　トナー製造装置
２　液滴噴射ユニット
３　粒子形成部
４　トナー捕集部
５　チューブ
６　トナー貯留部
７　原料収容部
８、８Ａ　配管
９　ポンプ
１０　トナー組成液
１１　ノズル
１２　薄膜
１３、８０、９０　振動手段
１３ａ　振動面
１４　貯留部
１５　流路部材
１６　液滴化手段
１６Ａ　変形可能領域
１７　振動発生手段
１８　液供給チューブ
１９　気泡排出チューブ
２１　振動発生手段
２１Ａ、８１、９１Ａ、９１Ｂ　圧電体
２１ａ、２１ｂ　電極
２２　振動増幅手段
２２Ａ、８２、９２Ａ、９２Ｂ　ホーン
２３　駆動信号発生源
２４　通信手段（リード線）
３５　気流
３６　気流路形成部材
３７　気流路
８３　固定部

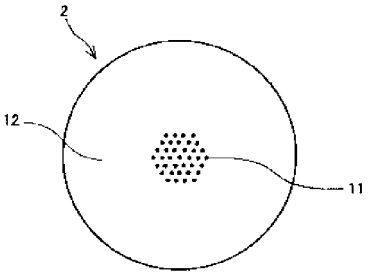
【図１】



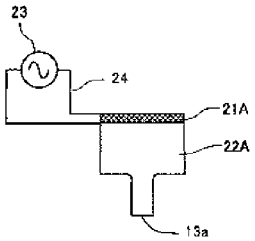
【図２】



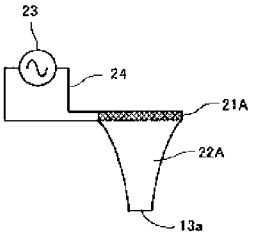
【図３】



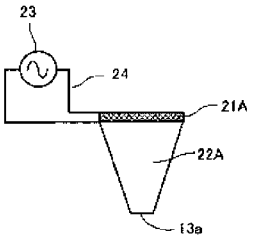
【図４】



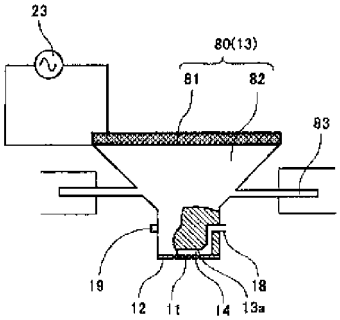
【図５】



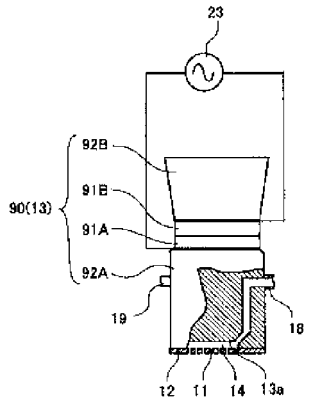
【図６】



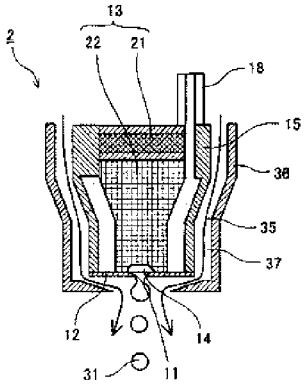
【図７】



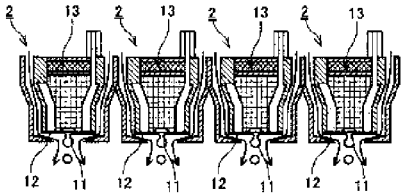
【図８】



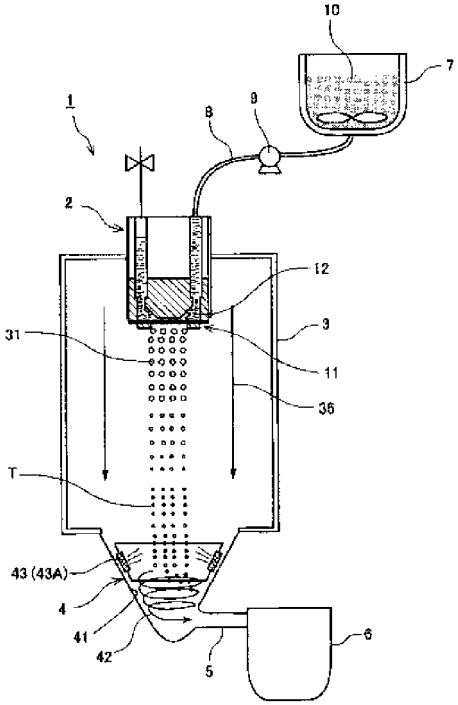
【図９】



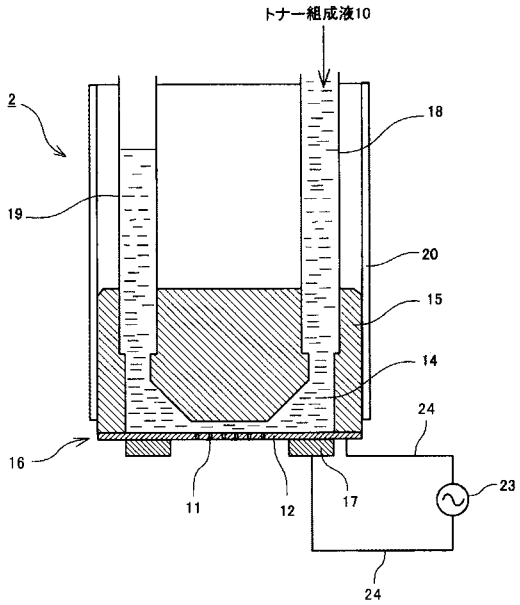
【図１０】



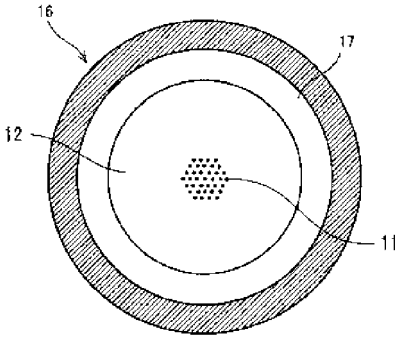
【図１１】



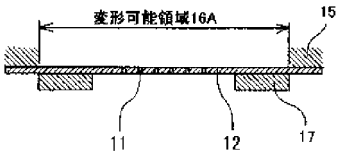
【図１２】



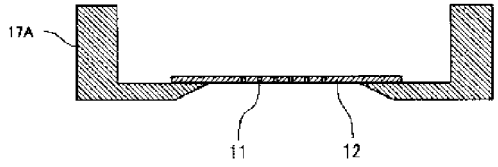
【図１３】



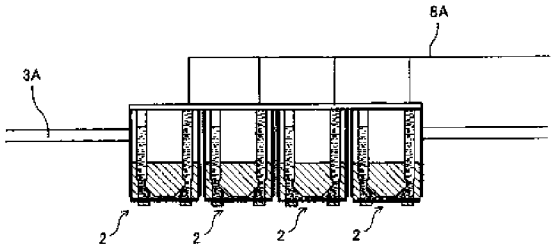
【図１４】



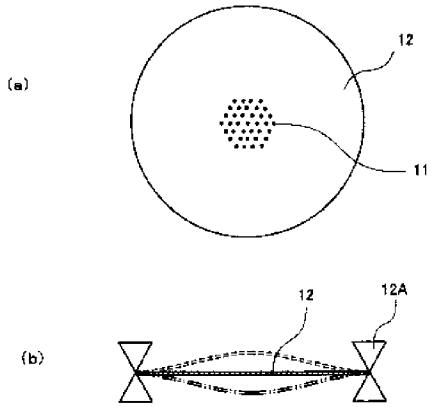
【図１５】



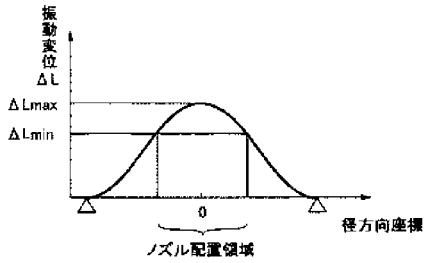
【図１６】



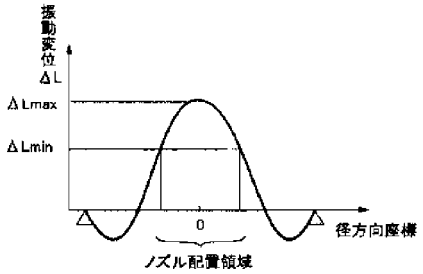
【図１７】



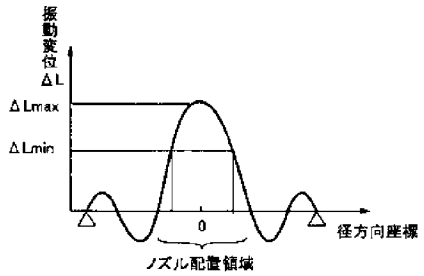
【図１８】



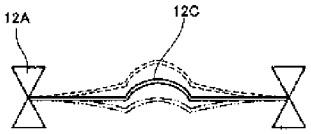
【図１９】



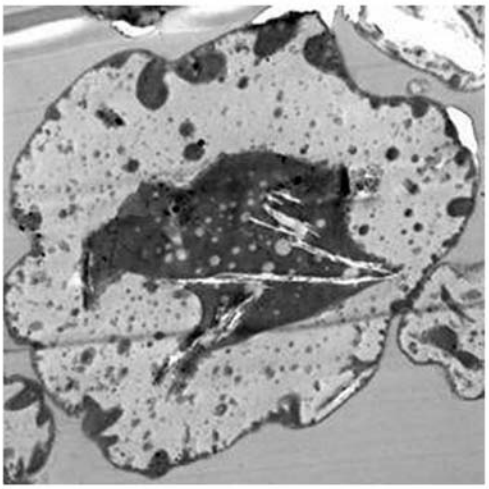
【図２０】



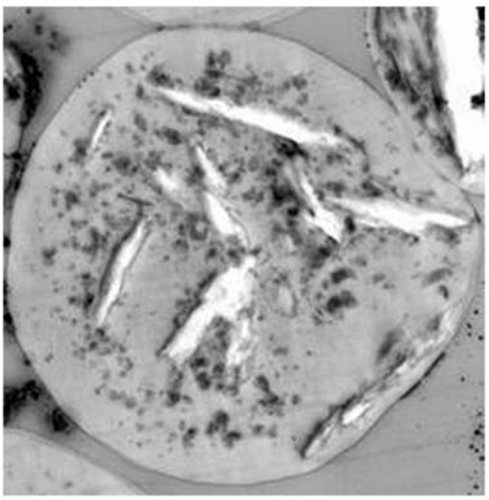
【図２１】



【図２２】



【図２３】



フロントページの続き

(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　大谷　伸二
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　法兼　義浩
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

Ｆターム(参考) 2H005 AA01　AA06　AB05　CA04　CA08　CA14　EA03　EA05