

(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2010-60667

(P2010-60667A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(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	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2008-224063 (P2008-224063)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年9月1日(2008.9.1)		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	230100631
			弁護士 稲元 富保
		(72) 発明者	法兼 義浩
			東京都大田区中馬込1-3-6 株式会社
			リコー内
		(72) 発明者	青木 慎司
			東京都大田区中馬込1-3-6 株式会社
			リコー内
		(72) 発明者	園田 徹也
			東京都大田区中馬込1-3-6 株式会社
			リコー内

最終頁に続く

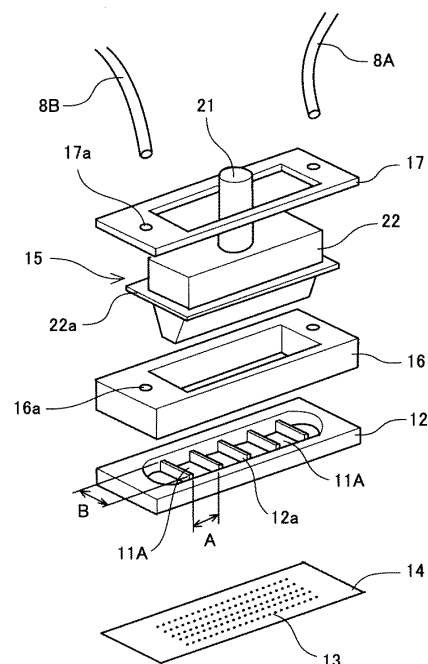
(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法、トナーの製造装置及びトナー

(57) 【要約】

【課題】ノズルの大きな変位量を得ることができず、粘度が高く、固体分が多量に分散しているトナー組成液を吐出させた場合に目詰まりが発生し易く、安定して、効率的にトナーを製造することができない。

【解決手段】少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液10を貯留する貯留部11と、貯留部11に臨むノズル13が形成された薄膜14と、貯留部11のトナー組成液10を介して薄膜14を振動させる振動手段15とを有し、貯留部11は隔壁12aで区分された複数の貯留室11Aが形成されて、複数の貯留室11Aの幅A、Bが貯留部11内で発生する音波の波長λの2分の1以下に形成されている液滴噴射ユニット2を用いて、トナー組成液10を複数のノズル13から周期的に液滴化して放出させ、放出されたトナー組成液の液滴31を固化させる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、前記貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、前記貯留部の前記トナー組成液を介して前記薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、前記貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、前記複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が前記貯留部内で発生する音波の波長 λ の2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、前記トナー組成液を前記複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる周期的液滴化工程と、

前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させる粒子形成工程と、を行うことを特徴とするトナー製造方法。

10

【請求項 2】

前記貯留部には前記複数の貯留室に通じる共通流路が設けられ、前記共通流路は外部から前記トナー組成液が供給される液供給管と前記トナー組成液を排出する液排出管に通じてい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】

前記液滴化手段の前記薄膜は 20 kHz 以上 2.0 MHz 未満の振動周波数で振動されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のトナーの製造方法。

【請求項 4】

前記薄膜には 1 つの分割液室領域に対応して 1000 ないし 10000 個のノズルが形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のトナーの製造方法。

20

【請求項 5】

前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴の溶媒を除去する溶媒除去部で前記液滴を乾燥することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴を冷却する冷却部で乾燥することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のトナーの製造方法。

【請求項 7】

前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴の放出方向と同方向に流れる乾燥気体によって前記トナー組成液の液滴を搬送して溶媒を除去することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のトナーの製造方法。

30

【請求項 8】

前記乾燥気体が空気又は窒素ガス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】

少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、前記貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、前記貯留部の前記トナー組成液を介して前記薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、前記貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、前記複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が前記貯留部内で発生する音波の波長 λ の2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、前記トナー組成液を前記複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる周期的液滴化手段と、

40

前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させる粒子形成手段と、を備えていることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 10】

前記貯留部には前記複数の貯留室に通じる共通流路が設けられ、前記共通流路は外部から前記トナー組成液が供給される液供給管と前記トナー組成液を排出する液排出管に通じていることを特徴とする請求項 9 記載のトナーの製造装置。

【請求項 11】

前記液滴化手段の前記薄膜は 20 kHz 以上 2.0 MHz 未満の振動周波数で振動され

50

ることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載のトナーの製造装置。

【請求項 12】

前記薄膜には 1 つの分割液室領域に対応して 1000 ないし 10000 個のノズルが形成されていることを特徴とする請求項 9 ないし 11 のいずれか記載のトナーの製造装置。

【請求項 13】

前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴の溶媒を除去して乾燥する溶媒除去部を備えていることを特徴とする請求項 9 ないし 12 のいずれか記載のトナーの製造装置。

【請求項 14】

前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴を冷却して乾燥する冷却部を備えていることを特徴とする請求項 9 ないし 11 のいずれか記載のトナーの製造装置。

10

【請求項 15】

前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴の放出方向と同方向に流れる乾燥気体によって前記トナー組成液の液滴を搬送して溶媒を除去する手段を備えていることを特徴とする請求項 9 ないし 15 のいずれか記載のトナーの製造装置。

【請求項 16】

前記乾燥気体が空気又は窒素ガスであることを特徴とする請求項 15 記載のトナーの製造装置。

【請求項 17】

請求項 1 ないし 8 のいずれか記載のトナーの製造方法によって製造されたことを特徴とするトナー。

20

【請求項 18】

粒度分布（重量平均粒径 / 数平均粒径）が、1.00 ~ 1.15 の範囲であることを特徴とする請求項 17 記載のトナー。

【請求項 19】

重量平均粒径が 1 ~ 20 μm であることを特徴とする請求項 17 又は 18 記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はトナーの製造方法、トナーの製造装置及びトナーに関し、特に噴射粒造法によってトナーを製造するトナーの製造方法、トナーの製造装置、及び噴射粒造法によって製造されるトナーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するために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。この場合、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、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。

40

【0003】

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、微粉碎したもの、いわゆる粉碎型トナーが広く用いられている。

【0004】

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

50

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。

【0005】

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。

【0006】

一方、水系媒体を用いないトナーの製造方法として、古くより噴霧乾燥法が知られている（特許文献2参照）。これはトナー組成分の溶解液又はトナー組成液を溶解した液体を、様々なアトマイザを用いて微粒子化して放出し、乾燥させて粒子を得るため、水系媒体を用いることによる不具合は生じない。

【0007】

しかしながら、従来の噴霧造粒法により得られる粒子は比較的粗く大きなものであり、また、粒度分布も広いため、トナーそのものの特性を劣化させる原因となっている。

【0008】

そこで、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方法及び装置が提案されている（特許文献3参照）。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4参照）。

【0009】

【特許文献1】特開平7-152202号公報

【特許文献2】特公昭57-201248号公報

【特許文献3】特許第3786034号公報

【特許文献4】特許第3786035号公報

【0010】

しかしながら、上述した特許文献3、4に記載のトナーの製造方法及び装置にあつては、一つの圧電体を用いて一つのノズルからの液滴吐出しか行うことができず、単位時間当たり吐出できる液滴数が少なく、生産性が悪いという課題がある。

【0011】

そこで、本出願人は、特許文献5に記載されているように、ノズルを振動発生手段としての圧電体の伸縮で振動させることによってノズルから一定の周波数でトナー組成物流体の液滴を吐出させ、この液体を固化させてトナー粒子とするもの、また、特許文献6に記載されているように、吐出孔を有する吐出部材と、この吐出部材に対して所定の周波数で振動を与える振動印加手段とを備え、吐出部材部材を振動部材として振動させることで、吐出孔から液滴を吐出させ、液滴を乾燥固化してトナー粒子を製造するものを提案している。

【特許文献5】特開2006-293320号公報

【特許文献6】特開2006-297325号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、上述したようにノズルの周縁部に圧電体を臨ませて、圧電体の伸縮によってノズルを振動させ、トナー組成液を液滴化して吐出させる構成にあつては、圧電体の開口部に対応する領域のノズルの領域で振動が生じるだけであるため、ノズルの大きな変位量を得ることができない。つまり、粘度が高く（例えば10mPa・s）、固体分が多量に分散しているトナー組成液を吐出させた場合に目詰まりが発生し易く、安定して、効率的にトナーを製造するには未だ不十分な構成である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明者らはトナー組成液を介してノズルを形成した薄膜を振動させる振動発生手段を用いる構成について鋭意検討した結果、かかる構成によれば十分な振動が得られることが確認できたが、他方、この構成にあっては、トナー組成液の共振によってノズルを形成した薄膜の振動にムラが生じて、液滴サイズ（最終的にはトナーサイズ）にバラツキが発生するという新たな課題に直面した。

【 0 0 1 4 】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、トナーの生産効率を向上し、更に流動性や帯電特性などの特性値に優れ、バラツキも少ないトナーを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

上記の課題を解決するために、本発明に係るトナーの製造方法は、

少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、前記貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、前記貯留部の前記トナー組成液を介して前記薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、前記貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、前記複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が前記貯留部内で発生する音波の波長 λ の2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、前記トナー組成液を前記複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる周期的液滴化工程と、

前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させる粒子形成工程と、を行う構成とした。

【 0 0 1 6 】

ここで、前記貯留部には前記複数の貯留室に通じる共通流路が設けられ、前記共通流路は外部から前記トナー組成液が供給される液供給管と前記トナー組成液を排出する液排出管に通じている構成とできる。

【 0 0 1 7 】

また、前記液滴化手段の前記薄膜は20kHz以上2.0MHz未満の振動周波数で振動される構成とできる。

【 0 0 1 8 】

また、前記薄膜には1つの分割液室領域に対応して1000ないし10000個のノズルが形成されている構成とできる。

【 0 0 1 9 】

また、前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴の溶媒を除去する溶媒除去部で前記液滴を乾燥する構成とできる。

【 0 0 2 0 】

また、前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴を冷却する冷却部で乾燥する構成とできる。

【 0 0 2 1 】

また、前記粒子化工程では前記トナー組成液の液滴の放出方向と同方向に流れる乾燥気体によって前記トナー組成液の液滴を搬送して溶媒を除去する構成とできる。

【 0 0 2 2 】

この場合、前記乾燥気体が空気又は窒素ガスである構成とできる。

【 0 0 2 3 】

本発明に係るトナーの製造装置は、

少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、前記貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、前記貯留部の前記トナー組成液を介して前記薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、前記貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、前記複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が前記貯留部内で発生する音波の波長 λ の2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、前記トナー組成液を前記複数のノズルから周期的に

10

20

30

40

50

液滴化して放出させる周期的液滴化手段と、

前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させる粒子形成手段と、を備えている構成とした。

【0024】

ここで、前記貯留部には前記複数の貯留室に通じる共通流路が設けられ、前記共通流路は外部から前記トナー組成液が供給される液供給管と前記トナー組成液を排出する液排出管に通じている構成とできる。

【0025】

また、前記液滴化手段の前記薄膜は20kHz以上2.0MHz未満の振動周波数で振動される構成とできる。

【0026】

また、前記薄膜には1つの分割液室領域に対応して1000ないし10000個のノズルが形成されている構成とできる。

【0027】

また、前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴の溶媒を除去して乾燥する溶媒除去部を備えている構成とできる。

【0028】

また、前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴を冷却して乾燥する冷却部を備えている構成とできる。

【0029】

また、前記粒子化手段は、前記トナー組成液の液滴の放出方向と同方向に流れる乾燥気体によって前記トナー組成液の液滴を搬送して溶媒を除去する手段を備えている構成とできる。

【0030】

この場合、前記乾燥気体が空気又は窒素ガスである構成とできる。

【0031】

本発明に係るトナーは、本発明に係るトナーの製造方法によって製造されたものである。

【0032】

ここで、粒度分布（重量平均粒径／数平均粒径）が、1.00～1.15の範囲であることが好ましい。また、重量平均粒径が1～20μmであることが好ましい。

【発明の効果】

【0033】

本発明に係るトナーの製造方法、トナーの製造装置によれば、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、貯留部のトナー組成液を介して薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が貯留部内で発生する音波の波長λの2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、トナー組成液を複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる構成としたので、トナー組成液を、効率的にバラツキを低減して液滴化することができ、トナーの生産効率が向上し、更に流動性や帯電特性などの特性値に優れ、バラツキも少ないトナーを得ることができる。

【0034】

本発明に係るトナーによれば、本発明に係るトナーの製造方法によって製造されているので、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粒子による変動の幅が少ないトナーが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、本発明を実施するための最良の形態について添付図面を参照して説明する。まず、本発明に係るトナーの製造方法を実施する本発明に係るトナーの製造装置の一例につい

10

20

30

40

50

て図 1 の模式的構成図を参照して説明する。

このトナーの製造装置 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 3 0 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化手段 3 と、粒子化手段 3 で形成されたトナー粒子 T を捕集するトナー捕集手段 4 と、トナー捕集手段 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 1 0 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 1 0 を送液する配管（液供給チューブ）8 A と配管（気泡排出用の気泡排出チューブ又は液循環用チューブ）8 B と、稼動時などにトナー組成液 1 0 を液供給チューブ 8 A を通じて原料収容部 7 から液滴噴射ユニット 2 にトナー組成液 1 0 を圧送供給するためのポンプ 9 とを備えている。なお、トナー組成液 1 0 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。

10

【0036】

このように、原料収容部 7 からのトナー組成液 1 0 が液滴噴射ユニット 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、液滴噴射ユニット 2 から戻される循環系を構築している。ただし、装置稼動開始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。

20

【0037】

次に、液滴噴射ユニット 2 の第 1 例について図 2 ないし図 4 を参照して説明する。なお、図 2 は同液滴噴射ユニット 2 の分解斜視説明図、図 3 は同ユニットの模式的断面説明図、図 4 は同じく図 3 と直交する方向の模式的断面説明図である。

この液滴噴射ユニット 2 は、トナー組成液 1 0 を貯留する貯留部（液室）1 1 を構成する貯留部形成部材（流路部材）1 2 と、貯留部 1 1 に臨むノズル 1 3 が形成された薄膜 1 4 と、貯留部 1 1 のトナー組成液 1 0 を介して薄膜 1 4 を振動させる振動発生手段を含む振動手段 1 5 とを備えている。貯留部形成部材（流路部材）1 2 で構成される貯留部（「液貯留部」ともいう。）1 1 は、隔壁 1 2 a で区分された複数の貯留室（「液貯留領域」ともいう。）1 1 A を有している。

30

【0038】

また、振動手段 1 5 を保持するフレーム部材 1 6 及び押さえ部材 1 7 を備え、フレーム部材 1 6 には振動分離部材 1 8 を介して貯留部形成部材 1 2 が固定され、また、振動手段 1 5 の後述する振動振幅の小さい節の部分 2 2 a をフレーム部材 1 6 と押さえ部材 1 7 との間で挟持して振動手段 1 5 を固定保持している。

【0039】

また、フレーム部材 1 6 の穴部 1 6 a 及び押さえ部材 1 7 の穴部 1 7 a に挿入されて接続された液供給及び液循環に用い液供給チューブ 8 A 及び気泡排出用の気泡排出チューブ（又は液循環用チューブ）8 B がそれぞれ少なくとも 1 箇所に接続され、貯留部形成部材 1 2 及びフレーム部材 1 6 と後述する振動手段 1 5 の振動増幅部材 2 2 の壁面との間に形成され、各貯留室 1 1 A に通じた共通流路 1 1 B にトナー組成液 1 0 が供給され、共通流路 1 1 B から各貯留室 1 1 A にトナー組成液 1 0 が供給される。

40

【0040】

薄膜 1 4 は、トナー組成液 1 0 に溶解しない樹脂結着材料によって貯留部形成部材 1 2 の接合固定している。この薄膜 1 4 の材質はニッケル、ステンレスなどの孔形成が比較的容易な金属類や、アルミナ、炭化珪素、窒化アルミニウムなど、一般的に構造用セラミックスとして用いられる部材を用いることができる。

【0041】

ノズル 1 3 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 1 2 は厚み 1 0 ~ 5 0 0 μm がかつ、ノズル 1 3 の開口径が 3 ~ 3 5 μm であることが、ノズル 1 3 からトナー組成液 1 0 の液滴を噴射させるときに、均一な粒子

50

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 13 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。

【0042】

また、1つの貯留室 11A に対して配置する複数のノズル 13 の個数としては、1000 ないし 10000 個の間で必要に応じて配置することができる。操作性の観点から、より好ましくは 1000 ないし 3000 個配置する。

【0043】

振動手段 15 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 14 と平行に配置される振動面（振動増幅手段 32 の薄膜対向面）15a が周期的に振動し、この振動面 15a の振動による貯留部 11 の各貯留室 11A 内のトナー組成液 10 の周期的な圧力振動を生じさせて薄膜 14 を振動させる。なお、振動手段 15 は振動増幅手段 22 の部分 22a が前述したようにフレーム部材 16 と押さえ部材 17 とで挟まれて固定保持されている。

10

【0044】

この振動手段 15 としては、図 5 に示すように、振動発生手段 21 と振動増幅手段 22 とを結合する結合面 15b の面積よりも振動増幅手段 22 の結合面 15b と反対側の面である振動面 15a の面積を広く形成している。また、振動面 15a は、矩形状（ここでは「長方形」としている。）としている。この場合、振動面 15a の短辺 a よりも長辺 b の比（長辺 b / 短辺 a）が大きいほど振動面積が大きくなる。したがって、生産性の観点から、（長辺 b / 短辺 a）> 2.0 の関係で形成することが好ましい。

20

【0045】

振動発生手段 21 は、例えば圧電体で構成することができ、圧電体としては、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ため、積層圧電体を用いることが好ましい。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、LiNbO₃、LiTaO₃、KNbO₃、等の単結晶、などが挙げられる。

【0046】

振動発生手段 21 としては、貯留部 11 の貯留室 11A 内トナー組成液 10 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、低電圧で大面積の振動面 15a を励振させることから、振動発生手段 31 には圧電体を用いることが好ましい。圧電体は、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。

30

【0047】

また、振動発生手段 21 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がより好ましい。このボルト締めランジュバン型振動子は圧電体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。

【0048】

振動発生手段 21 と結合される振動増幅手段 22 としては、例えばホーン型振動増幅子を用いることができる。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。

40

【0049】

ここで、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 6 に示すようなステップ型、図 7 に示すようなエキスポネンシャル型、図 8 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

50

な振動を誘起し、ホーン 22A に面積の小さい面を振動面 15a として、この振動面 15a が最大振動面となるように設計されている。

【0050】

これらの薄膜 14 と振動発生手段 15 との間でトナー組成液 10 を貯留する貯留部 11 は、前述したように、隔壁 12a で区分された複数の貯留室 11A が形成されている。貯留部 11 を構成する貯留部形成部材 12 は、金属やセラミックス、プラスチックなど一般的な材質のうち、トナー組成液 10 に溶解しない、かつ、放出するトナー組成液 10 の変性を起こさない材質のものをを用いる。

【0051】

ここで、貯留部 11 の複数の貯留室 11 の貯留室並び方向の幅 A、貯留室並び方向と直交する方向の幅 B、深さ H (図 2 参照) は、後述する (1) 式及び (2) 式により定義されるが、1 つの貯留室 11 の幅 A、B は貯留部 11 内で発生する音波の波長 λ の 2 分の 1 以下で形成している。

10

【0052】

次に、液滴噴射ユニット 2 の第 2 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。

ここでは、貯留室形成部材 12 が振動手段 15 の振動増幅手段 22 の周囲を囲む形状に形成されて、貯留室形成部材 12 は振動増幅手段 22 との間には振動分離手段 18 を介して固定され、貯留室形成部材 12 が振動手段 15 の振動増幅手段 22 の周囲との間で居通流路 11B が形成されている。なお、その他は第 1 例と同様な構成であるが、貯留室 11

20

【0053】

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図 10 を参照して説明する。なお、ここでは、前記第 2 例の液滴噴射ユニット 2 で励磁している。

振動手段 15 の振動発生手段 21 を駆動することによって振動増幅手段 32 の先端面である振動面 15a は、図 10 (a) に示すように薄膜 14 側に伸張する状態と、同図 (b) に示すように薄膜 14 側から後退する状態とで伸縮し、図 11 に実線で示すように振動面 15a が振動する。この振動手段 15 の振動面 15a に発生した振動は、貯留部 11 内のトナー組成液 10 に伝達し、音響波として薄膜 14 に到達し、薄膜 14 に設けられた複数のノズル 13 において、トナー組成液 10 は加圧された状態において外部に放出される。

30

【0054】

ここで、貯留部 11 内を伝達した音響波は前記薄膜 14 にも作用するため、図 11 に破線で示すように、前記薄膜 14 も、振動手段 15 から位相の遅れを持ち振動する。この振動の作用によって、トナー組成液に多く含有される、分散微粒子が薄膜 14 の貯留部 11 側面に沈着することなく貯留部 11 を浮遊するため、安定的にトナー組成液 11 を液滴化して噴射し続けることができる。

【0055】

更に、薄膜 14 が硬質部材からなることによって、薄膜 14 の振動が図 11 に破線で示すように平坦均質な振動モードとなり、平坦な振動領域の全域にわたってノズル 13 を配置することができ、同じタイミングで形成するトナー組成液 10 の液滴の量を大幅に向上することができる。

40

【0056】

次に、貯留部 11 内での液の音圧分布について説明する。まず、貯留部 11 内で発生する音波の波長 λ は、トナー組成液の音速 c と、前記振動発生手段 21 に加えられる励起周波数 f とによって、次の (1) 式で表すことができる。

【0057】

【数 1】

$$\lambda = \frac{C}{f} \dots (1)$$

【0058】

そして、一般に、矩形断面の管内部の入射方向からみた音圧分布は、波長 λ 、矩形断面の一辺の長さを A 及び B としたとき、(2) 式で表される。

10

【0059】

【数 2】

$$\left(\frac{\lambda A}{2m} \right) + \left(\frac{\lambda A}{2n} \right) \dots (2)$$

但し、 m 、 n は整数

20

【0060】

このことから、貯留部全体の矩形状の 2 辺の幅が 2 分の 1 波長の整数倍のとき、定在波が発生するとみることができる。このような貯留部に貯留されたトナー組成液をノズルより液滴化して噴射するとき、トナー組成液に与えられる超音波、すなわち音圧に違いが大きく生じる場合、形成される液滴のサイズは噴射されたノズルの位置によってばらつくこととなる。そのため、不適当な音圧が発生するおそれのある部分にはノズル 13 を配置できない。

【0061】

そこで、本発明では、貯留部 11 を隔壁 12a によって複数の貯留室 11A に区分して、1 つの貯留室 11A の貯留室並び方向の幅 A 及び貯留室並び方向と直交する方向の幅 B を貯留部 11 内で発生する音波の波長 λ の 2 分の 1 以下に形成している。これにより、音圧分布がなくなり、滴のパラッキがなくなって、より多くのノズル 13 を薄膜 14 に配置することができるようになる。

30

【0062】

上述したように構成される液滴噴射ユニット 2 は、図 1 に示すように、フレーム部材 16 (第 1 例の場合) 或いは貯留部形成部材 12 (第 2 例の場合) に取付けた図示しない支持部材によって粒子化手段 3 の天面部に設置保持されている。なお、ここでは、粒子化手段 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、粒子化手段 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。

【0063】

40

また、上記の説明では、液滴噴射ユニット 2 が 1 個だけ粒子化手段 3 に取付けられている例で図示しているが、図 12 に示すように、好ましくは複数個の液滴噴射ユニット 2 を粒子化手段 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 ~ 1,000 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 11 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 を用いて液循環を行う構成とすることもできる。

【0064】

次に、図 1 に戻って、トナー組成液 10 の液滴 30 を固化してトナー粒子 T を形成する

50

粒子形成部 3 について説明する。ここでは、トナー組成液 10 として、前述したように、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ので、液滴 20 を乾燥して固化することでトナー粒子 T を形成している。つまり、この実施形態では、粒子化手段 3 は液滴 20 の溶媒を乾燥して除去することによってトナー粒子 T を形成する溶媒除去部としている（以下では、粒子化手段 3 を「溶媒除去部」あるいは「乾燥部」とも称する）。

【0065】

具体的には、この粒子化手段 3 は、液滴噴射ユニット 2 の複数のノズル 13 から放出される液滴 20 を、この液滴 20 の飛翔方向と同方向に流れる乾燥した気体（乾燥気体）35 によって搬送することで、液滴 31 の溶媒を除去してトナー粒子 T を形成する。なお、乾燥気体 35 とは、大気圧下の露点温度が -10 以下の状態の気体を意味する。乾燥気体 35 としては、液滴 31 を乾燥可能な気体であればよく、例えば、空気、窒素などを用いることができる。

10

【0066】

次に、この粒子化手段 3 にて形成されたトナー粒子 T を捕集するトナー捕集手段としてのトナー捕集部 4 について説明する。

このトナー捕集部 4 は、粒子化手段 3 の粒子飛翔方向下流側に粒子化手段（乾燥部、溶媒除去部）3 に連続して設けられ、開口径が入口側（液体噴射ユニット 2 側）から出口側に向けて漸次縮小するテーパ面 41 を有している。そして、例えば、図示しない吸引ポンプなどでトナー捕集部 4 内から吸引を行うことによってトナー捕集部 4 内に下流側に向かう渦流である気流 42 を発生させ、この気流 42 によってトナー粒子 T を捕集するようにしている。このように渦流（気流 42）によって遠心力を発生させてトナー粒子 T を捕集することで確実にトナー粒子 T を捕集して下流側のトナー貯留部 6 に移送することができる。

20

【0067】

このトナー捕集部 4 で捕集されたトナー粒子 T は、渦流（気流 42）によってそのままチューブ 5 を介してトナー貯留部 6 に移送されて貯留される。この場合、トナー捕集部 4、チューブ 5、トナー貯留部 6 を導電性の材料で形成したときには、これらが接地されている（アースに接続されている。）ことが好ましい。なお、この製造装置は全体が防爆仕様であることが好ましい。また、トナー捕集部 4 からトナー粒子 T をトナー貯留部 6 に向けて圧送したり、あるいは、トナー貯留部 6 側からトナー粒子 T を吸い込む構成としたりすることもできる。

30

【0068】

次に、このように構成したトナーの製造装置 1 による本発明に係るトナーの製造方法の概要について説明する。

前述したように液滴噴射ユニット 2 の貯留部 11 に少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液 10 を供給した状態で、液滴化手段を構成する振動手段 15 の振動発生手段 21 に対して所要の駆動周波数の駆動信号を印加することによって、振動発生手段 21 に振動が発生し、この振動が振動増幅手段 22 によって増幅されて貯留部 11 の各貯留室 11A 内のトナー組成液 10 が励振する。

40

【0069】

この振動手段 14 の振動面 14a の振動が貯留室 11 の各貯留室 11A 内のトナー組成液 10 に伝播されて周期的圧力変動を発生し、これによって複数のノズル 13 から加圧時にトナー組成液が周期的に液滴化されて液滴 31 として溶媒除去部としての粒子化手段 3（図 1 参照）内に放出される。

【0070】

そして、粒子化手段 3 内に放出された液滴 31 は、粒子化手段 3 内で液滴 31 の飛翔方向と同方向に流れる乾燥気体 35 によって搬送されることで、溶媒が除去され、トナー粒子 T が形成される。この粒子化手段 3 にて形成されたトナー粒子 T は下流側のトナー捕集部 4 にて気流 42 にて捕集され、チューブ 5 を介してトナー貯留部 6 に送られて貯留され

50

る。

【0071】

このように、液滴噴射ユニット2には複数のノズル13が設けられているので、同時に複数の液滴化されたトナー組成液の液滴31が連続的に多数放出されることから、トナーの生産効率が飛躍的に向上する。加えて、振動手段15は、振動を発生する振動発生手段21と、発生した振動を増幅する振動増幅手段22とで構成しているので、低電流で比較的大きな振動が得られる。薄膜14内の領域に複数のノズル11を配置することによって一度に多くの液滴31を放出することができ、更には薄膜14が励振されることによってトナー組成液10に存在する分散微粒子の沈着を防ぎ、ノズル13の目詰まりを発生することなく安定して効率的なトナー製造が可能になる。さらに、これまでにない粒度の単一分散性を有したトナーを得ることができるようになることが確認された。

10

【0072】

なお、この実施形態では、トナー組成液10として、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、液滴を固化する手段として、液滴に含まれる有機溶媒を溶媒除去部（粒子化手段）において乾燥気体へ蒸発させ、乾燥による収縮固化を行ってトナー粒子を形成しているが、これに限られるものではない。

【0073】

例えば、加熱した貯留部内にトナー組成物を溶融し液状化してトナー組成液とし、液滴として吐出、放出させた後、この液滴を冷却固化してトナー粒子を形成する構成とすることもできる。また、熱硬化性物質を含むトナー組成液を使用して、液滴として放出させた後、加熱し硬化反応させて固化してトナー粒子を形成する構成とすることもできる。

20

【0074】

次に、液滴噴射ユニット2の第3例について図13を参照して説明する。なお、図13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、前述した各例と同様に、ホーン型振動子を振動発生手段21に用いて、この振動手段15の振動増幅手段22の周囲を囲んでトナー組成液10を貯留する貯留部形成部材12を配置し、振動手段15の振動増幅手段22の振動面15aと薄膜14との間に貯留室11を形成している。さらに、貯留部形成部材12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、その他の構成は前記各例と同様であるが、図示を簡略化するため、薄膜14のノズル13は1個で示し、貯留室11も簡略化して示している。

30

【0075】

また、この場合も、図14に示すように、気流路37を有する複数個の液滴噴射ユニット2を並べることが生産性の観点から好ましい。そして、好ましくは、制御性の観点からは1000～10000個の液滴噴射ユニット2を、粒子化手段3となる乾燥塔天面部に並べて配置する。これにより、より生産性の向上を図れる。

【0076】

このように、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液を貯留する貯留部と、貯留部に臨むノズルが形成された薄膜と、貯留部のトナー組成液を介して薄膜を振動させる振動発生手段とを有し、貯留部は隔壁で区分された複数の貯留室が形成されて、複数の貯留室の並び方向に沿う幅及び貯留室の並び方向と直交する方向の幅が貯留部内で発生する音波の波長 λ の2分の1以下に形成されている液滴化手段を用いて、トナー組成液を複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる構成としたので、トナー組成液を、効率的にバラツキを低減して液滴化することができ、トナーの生産効率が向上し、更に流動性や帯電特性などの特性値に優れ、バラツキも少なく、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有したトナーを得ることができるようになる。

40

【0077】

次に、本発明で利用できるトナー材料（トナー組成液）について説明する。

トナー材料としては、従来の電子写真用トナーと全く同じ物が利用できる。すなわち、

50

スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂、エポキシ系樹脂、等のトナーバインダーを各種有機溶媒に溶解し、着色剤を分散、かつ、離型剤を分散又は溶解し、これを前記トナー製造方法により微小液滴とし乾燥固化させることで、目的とするトナー粒子を作製することが可能である。また、上記材料を熱溶融混練し得られた混練物を各種溶媒に一度溶解乃至分散した液を、前記トナー製造方法により微小液滴とし乾燥固化させることで、目的のトナーを得ることも可能である。

【0078】

〔トナー用材料〕

前記トナー用材料としては、少なくとも樹脂と着色剤とを含有し、必要に応じて、キャリア、ワックス等のその他の成分を含有する。

10

【0079】

〔樹脂〕

前記樹脂としては、少なくとも結着樹脂が挙げられる。

前記結着樹脂としては、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が、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。

20

【0080】

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、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。

【0081】

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рил、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。

30

【0082】

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рил、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。

40

【0083】

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

50

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

【００８４】

本発明に係るトナーにおいて、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。この場合に用いられる架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物として、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などが挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、エチレングリコールジアクリレート、１，３-ブチレングリコールジアクリレート、１，４-ブタンジオールジアクリレート、１，５-ペンタンジオールジアクリレート、１，６ヘキサ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、これらの化合物のアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレン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、ポリエチレングリコール#４００ジアクリレート、ポリエチレングリコール#６００ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、これらの化合物のアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。

【００８５】

その他、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物も挙げられる。ポリエステル型ジアクリレート類として、例えば、商品名MANDA（日本化薬社製）が挙げられる。

【００８６】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートに代えたもの、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【００８７】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部用いることが好ましく、０．０３～５質量部用いることがより好ましい。これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を１つ含む結合鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が好適に挙げられる。これらの中でも、スチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【００８８】

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シド、アセチルアセト
 ンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、2,
 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシ
 ド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパ
 ーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキ
 サイド、ジ-クミルパーオキシド、 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シド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパー
 オキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシ
 ド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリルパーオキシド、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シド、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-ter
 t-ブチルパーオキシヘキサヒ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。

【0089】

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)
)に可溶分のGPCによる分子量分布で、分子量3千~5万(数平均分子量換算)の領域
 に少なくとも1つのピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピーク
 が存在する樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。また、THF可溶分
 としては、分子量分布10万以下の成分が50~90%となるような結着樹脂が好ましく
 、分子量5千~3万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、5千~2万
 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。

【0090】

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。

【0091】

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。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。

【0092】

10

20

30

40

50

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 - ヘキサントロール、1, 4 - ソルピタン、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 - ペンタントリオール、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。

【0093】

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、などが挙げられる。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、エンボール三量体酸、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。

10

20

【0094】

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 ~ 5 万の領域に少なくとも 1 つの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 60 ~ 100 % となるような結着樹脂も好ましく、分子量 5 千 ~ 2 万の領域に少なくとも 1 つのピークが存在する結着樹脂がより好ましい。

【0095】

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 ~ 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。

30

【0096】

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。

【0097】

本発明に係るトナーに使用できる結着樹脂としては、前記ビニル重合体成分及びポリエステル系樹脂成分の少なくともいずれか中に、これらの両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含む樹脂も使用することができる。ポリエステル系樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物、などが挙げられる。ビニル重合体成分を構成するモノマーとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

40

【0098】

また、ポリエステル系重合体、ビニル重合体とその他の結着樹脂を併用する場合、全体の結着樹脂の酸価が 0.1 ~ 50 mg KOH / g を有する樹脂を 60 質量 % 以上有するものが好ましい。

【0099】

本発明において、トナー組成物の結着樹脂成分の酸価は、以下の方法により求め、基本操作は JIS K - 0070 に準ずる。

【0100】

50

(1) 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が、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 ~ 2.0 g を精秤し、重合体成分の重さを W g 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。

【0101】

(2) 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。

【0102】

(3) 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

10

【0103】

(4) 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。

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

【0104】

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 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、また定着時にオフセットが発生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。

20

【0105】

本発明で利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、タンゲステン、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。

【0106】

磁性体として具体的に例示すると、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZnFe_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 CdFe_2O_4 、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 CuFe_2O_4 、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 NiFe_2O_4 、 NdFe_2O_7 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 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。

30

【0107】

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、又はその混合物も利用できる。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。

40

【0108】

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。

50

【0109】

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、0.1～2 μ mが好ましく、0.1～0.5 μ m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。

【0110】

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。

10

【0111】

前記磁性体は、着色剤としても使用することができる。

【0112】

〔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、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、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、ボ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、ビリジアン、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。

20

30

40

【0113】

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。

【0114】

本発明に係るトナーで用いる着色剤は、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。マスターバッチの製造または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

50

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。

10

20

30

40

50

【0115】

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、着色剤のウェ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。

【0116】

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。

【0117】

また、前記マスターバッチ用の樹脂は、酸価が30mg KOH/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20mg KOH/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30mg KOH/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を超えたときにも、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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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重量での、メインピークの極大値の分子量で、500～1000000が好ましく、顔料分散性の観点から、3000～1000000がより好ましい。特に、5000～50000が好ましく、5000～30000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100000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。

【 0 1 2 1 】

前記分散剤の添加量は、着色剤 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 2 0 0 質量部であることが好ましく、5 ~ 8 0 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、2 0 0 質量部を超えると帯電性が低下することがある。

【 0 1 2 2 】

〔その他の成分〕

< キャリア >

本発明に係るトナーは、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。

10

【 0 1 2 3 】

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。

【 0 1 2 4 】

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。その他にも、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。

20

【 0 1 2 5 】

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。

【 0 1 2 6 】

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 . 0 1 ~ 5 質量 % が好ましく、0 . 1 ~ 1 質量 % がより好ましい。

30

【 0 1 2 7 】

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 1 0 0 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 1 2 質量部で処理したもの、（ 2 ）シリカ微粉体 1 0 0 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 2 0 質量部で処理したものが挙げられる。

【 0 1 2 8 】

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。

40

【 0 1 2 9 】

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 - メタクリル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 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 ）とスチレン - アクリル酸 2 - エチルヘキシル共重合体（共重合体質量比 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 ）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 2 0 ~ 6 0 : 5 ~ 3 0 : 1 0 : 5 0 ）との混合物が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

50

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。

【0131】

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。

10

【0132】

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 $106 \sim 1010 \Omega \cdot \text{cm}$ にするのがよい。

【0133】

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

【0134】

20

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質量部で使用する事が好ましく、キャリア100質量部に対して、トナー2～50質量部で使用する事がより好ましい。

【0135】

<ワックス>

また、本発明では、結着樹脂、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。

ワックスとしては、特に制限はなく、通常使用されるものを適宜選択して使用することができるが、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス、酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体、キャンドリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう等の植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろう等の動物系ワックス、オゾケライト、セレシン、ペテロラタム等の鉱物系ワックス、モンタン酸エステルワックス、カスターワックス等の脂肪酸エステルを主成分とするワックス類。脱酸カルナバワックス等の脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの、などが挙げられる。

30

【0136】

前記ワックスの例としては、更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に直鎖のアルキル基を有する直鎖アルキルカルボン酸類等の飽和直鎖脂肪酸、プランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウピルアルコール、セリルアルコール、メシリルアルコール、あるいは長鎖アルキルアルコール等の飽和アルコール、ソルビトール等の多価アルコール、リノール酸アミド、オレフィン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド、メチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類、m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等の

40

50

ビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス、ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物、植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0137】

より好適な例としては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン、低圧下でチーグラ触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン、放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィツシャートロブシュワックス、ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス、炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス、炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物、これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスが挙げられる。

10

【0138】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は溶液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや、低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

20

【0139】

前記ワックスの融点としては、定着性と耐オフセット性のバランスを取るために、70～140であることが好ましく、70～120であることがより好ましい。70未満では耐ブロッキング性が低下することがあり、140を超えると耐オフセット効果が発現しにくくなることがある。

【0140】

また、2種以上の異なる種類のワックスを併用することにより、ワックスの作用である可塑化作用と離型作用を同時に発現させることができる。

【0141】

可塑化作用を有するワックスの種類としては、例えば、融点の低いワックス、分子の構造上に分岐のあるものや極性基を有する構造のもの、などが挙げられる。

30

【0142】

離型作用を有するワックスとしては、融点の高いワックスが挙げられ、その分子の構造としては、直鎖構造のものや、官能基を有さない無極性のものが挙げられる。使用例としては、2種以上の異なるワックスの融点の差が10～100のものの組み合わせや、ポリオレフィンとグラフト変性ポリオレフィンの組み合わせ、などが挙げられる。

【0143】

2種のワックスを選択する際には、同様構造のワックスの場合は、相対的に、融点の低いワックスが可塑化作用を発揮し、融点の高いワックスが離型作用を発揮する。この時、融点の差が10～100の場合に、機能分離が効果的に発現する。10未満では機能分離効果が表れにくいことがあり、100を超える場合には相互作用による機能の強調が行われにくいことがある。このとき、機能分離効果を発揮しやすくなる傾向があることから、少なくとも一方のワックスの融点が70～120であることが好ましく、70～100であることがより好ましい。

40

【0144】

前記ワックスは、相対的に、枝分かれ構造のものや官能基の如き極性基を有するものや主成分とは異なる成分で変性されたものが可塑作用を発揮し、より直鎖構造のものや官能基を有さない無極性のものや未変性のストレートなものが離型作用を発揮する。好ましい組み合わせとしては、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマー又はコポリマーとエチレン以外のオレフィンを主成分とするポリオレフィンホモポリマー又はコポリマー

50

の組み合わせ、ポリオレフィンとグラフト変成ポリオレフィンの組み合わせ、アルコールワックス、脂肪酸ワックス又はエステルワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせ、フィシャートロブシュワックス又はポリオレフィンワックスとパラフィンワックス又はマイクロクリスタルワックスの組み合わせ、フィシャートロブシュワックスとポリオレフィンワックスの組み合わせ、パラフィンワックスとマイクロクリスタルワックスの組み合わせ、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス又はモンタンワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせが挙げられる。

【0145】

いずれの場合においても、トナー保存性と定着性のバランスをとりやすくなることから、トナーのDSC測定において観測される吸熱ピークにおいて、70～110の領域に最大ピークのピークトップ温度があることが好ましく、70～110の領域に最大ピークを有しているのがより好ましい。

10

【0146】

前記ワックスの総含有量としては、結着樹脂100質量部に対し、0.2～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。

【0147】

本発明では、DSCにおいて測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点とする。

【0148】

前記ワックス又はトナーの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 D3418-82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を用いる。

20

【0149】

<流動性向上剤>

本発明に係るトナーには、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。

【0150】

前記流動性向上剤としては、例えば、カーボンブラック、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、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、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、微粉末酸化チタン、微粉末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。

30

【0151】

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。

40

【0152】

前記微粉末シリカは、ケイ素ハロゲン化合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。

【0153】

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-CHEMIE社商品名）-N20 V15、-N20E、-T30、-T40：D-C Fine Silica（ダウコーニング社商品名）

50

：Franso 1 (Fransi 1 社商品名)、などが挙げられる。

【0154】

さらには、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。

【0155】

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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、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、プロモメチルジメチルクロロシラン、α-クロロ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-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり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。

【0156】

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。

【0157】

BET法で測定した窒素吸着による比表面積としては、30m²/g以上が好ましく、60～400m²/gがより好ましい。

【0158】

表面処理された微粉体としては、20m²/g以上が好ましく、40～300m²/gがより好ましい。

【0159】

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。

【0160】

本発明に係るトナーには、他の添加剤として、静電潜像担持体・キャリアーの保護、クリーニング性の向上、熱特性・電気特性・物理特性の調整、抵抗調整、軟化点調整、定着率向上等を目的として、各種金属石けん、フッ素系界面活性剤、フタル酸ジオクチルや、導電性付与剤として酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化アンチモン等や、酸化チタン、酸化アルミニウム、アルミナ等の無機微粉体などを必要に応じて添加することができる。これらの無機微粉体は、必要に応じて疎水化してもよい。また、ポリテトラフルオロエチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等の滑剤、酸化セシウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、ケーキング防止剤、更に、トナー粒子と逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子とを、現像性向上剤として少量用いることもできる。

これらの添加剤は、帯電量コントロール等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤、又は種々の処理剤で処理することも好ましい。

【0161】

現像剤を調製するには、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は、一般の粉体の混合機を適宜選択して使用することができるが、ジャケット等を装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよいし、混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを

10

【0162】

使用できる混合機の例としては、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、などが挙げられる。

【0163】

得られたトナーの形状をさらに調節する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉碎したものをハイブリタイザー、メカノフュージョン等を用いて、機械的に形状を調節する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダー

20

【0164】

前記外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。

前記無機微粒子としては、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、などを挙げることができる。

【0165】

前記無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることがより好ましい。

30

【0166】

前記BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0167】

前記無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 質量%であることが好ましく、 $0.01 \sim 2.0$ 質量%であることがより好ましい。

【0168】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

40

【0169】

このような外添剤は、表面処理剤により、疎水性を上げ、高湿度下においても外添剤自身の劣化を防止することができる。

【0170】

前記表面処理剤としては、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、などが好適に挙げられる。

50

【0171】

前記無機微粒子の一次粒子径としては、 $5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、BET法による比表面積としては、 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合としては、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、 $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることがより好ましい。

【0172】

静電潜像担持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、などを挙げることもできる。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 から $1\mu\text{m}$ のものが好ましい。

10

【0173】

本発明に係る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。

【0174】

次に、具体的な実施例について説明する。

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。

20

【0175】

(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 (Regal 400; Cabot社製) 17質量部、顔料分散剤3質量部を、酢酸エチル80質量部に、攪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、ダイノミルを用いて強力なせん断力により細かく分散し、 $5\mu\text{m}$ 以上の凝集体を完全に除去した二次分散液を調製した。

30

【0176】

- ワックス分散液の調整 -

次にワックス分散液を調整した。

カルナバワックス18質量部、ワックス分散剤2質量部を、酢酸エチル80質量部に、攪拌羽を有するミキサーを使用し、一次分散させた。この一次分散液を攪拌しながら80まで昇温しカルナバワックスを溶解した後、室温まで液温を下げ最大径が $3\mu\text{m}$ 以下となるようワックス粒子を析出させた。ワックス分散剤としては、ポリエチレンワックスにスチレン-アクリル酸ブチル共重合体をグラフト化したものを使用した。得られた分散液を、更にダイノミルを用いて強力なせん断力により細かく分散し、最大径が $2\mu\text{m}$ 以下となるよう調整した。

40

【0177】

- トナー組成分散液の調製 -

次に、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た下記組成からなるトナー組成分散液を調製した。

結着樹脂としてのポリエステル樹脂100質量部、前記着色剤分散液30質量部、ワックス分散液30質量部を、酢酸エチル840質量部を、攪拌羽を有するミキサーを使用して10分間攪拌を行い、均一に分散させた。溶媒希釈によるショックで顔料やワックス粒子が凝集することはなかった。

【0178】

- トナーの作製 -

50

得られた分散液を、前述したトナーの製造装置の図 13 で説明した液滴噴射ユニット 2 に供給した。吐出孔（ノズル）は各吐出孔間の距離が $100\text{ }\mu\text{m}$ となるように千鳥格子状に設けた。液貯留部（貯留部）は均等分割された液貯留領域（貯留室）で構成されているものを用いた。

【0179】

本実施例で用いた加振周波数及び液貯留部の構成を以下に示す。なお、振動手段に与えた電圧波形は全てサイン波形であった。また、図 13 に示した液滴噴射ユニット 2 は、1 つのみ設けて評価を行なった。さらに、液滴噴射ユニット 2 の気流路 37 により供給する気流の流量は、ノズル近傍における平均線速度が 20 m/s になるようにした。

【0180】

< 貯留部構成 >

加振周波数： 60 kHz

貯留部分割数（貯留室の個数）： 6

貯留室長手方向幅 A： 8 mm

貯留室短手方向幅 B： 5 mm

【0181】

分散液調製後、装置内乾燥室素ガスを 30.0 L/分 とした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。

【0182】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロン捕集した後、疎水性シリカ（H2000、クリア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、ブラックトナーを得た。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（FPIA-2000）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.4\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $5.2\text{ }\mu\text{m}$ のトナー母体粒子が得られた。また、1 時間の運転で得られたトナー母体粒子の量は 204 g であった。

【0183】

- トナーの評価 -

得られたトナーについて、以下の評価を行った。なお、その結果を表 1 に示している。

< 粒度分布 >

フロー式粒子像分析装置（Flow Particle Image Analyzer）を使用した測定方法に関して以下に説明する。

トナー、トナー粒子及び外添剤のフロー式粒子像分析装置による測定は、例えば、東亜医用電子社（株）製フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000 を用いて測定することができる。

【0184】

測定は、フィルターを通して微細なごみを取り除き、その結果として 10^{-3} cm^3 の水中に測定範囲（例えば、円相当径 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $159.21\text{ }\mu\text{m}$ 未満）の粒子数が 20 個以下の水 10 mL 中にノニオン系界面活性剤（好ましくは和光純薬社製コンタミン N）を数滴加え、更に、測定試料を 5 mg 加え、超音波分散器 STM 社製 UH-50 で 20 kHz 、 50 W/10 cm^3 の条件で 1 分間分散処理を行い、さらに、合計 5 分間の分散処理を行い測定試料の粒子濃度が $4000 \sim 8000$ 個/ 10^{-3} cm^3 （測定円相当径範囲の粒子を対象として）の試料分散液を用いて、 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $159.21\text{ }\mu\text{m}$ 未満の円相当径を有する粒子の粒度分布を測定する。

【0185】

試料分散液は、フラットで偏平な透明フローセル（厚み約 $200\text{ }\mu\text{m}$ ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するために、ストロボと CCD カメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために $1/30$ 秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子

10

20

30

40

50

は、フローセルに平行な一定範囲を有する２次元画像として撮影される。それぞれの粒子の２次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。

【０１８６】

約１分間で、１２００個以上の粒子の円相当径を測定することができ、円相当径分布に基づく数及び規定された円相当径を有する粒子の割合（個数％）を測定できる。結果（頻度％及び累積％）は、表１に示す通り、０．０６－４００μmの範囲を２２６チャンネル（１オクターブに対し３０チャンネルに分割）に分割して得ることができる。実際の測定では、円相当径が０．６０μm以上１５９．２１μm未満の範囲で粒子の測定を行う。

【０１８７】

< 細線再現性 >

現像剤を、市販の複写機（イマジオネオ２７１；リコー社製）の現像器部分を改良した改造機に入れ、画像占有率７％の印字率でリコー社製６０００ペーパーを用いてランニングを実施した。そのときの初期１０枚目の画像と３万枚目の画像の細線部を原稿と比較し、光学顕微鏡で１００倍で拡大観察し、ラインの抜けの状態を段階見本と比較しながら４段階で評価した。○>×の順に画像品質が高い。特に「×」の評価は製品として採用できないレベルである。負帯電極性のトナーの場合には、有機静電潜像担持体を使用し、正帯電極性のトナーの場合は非晶質シリコン静電潜像担持体を使用した。

【０１８８】

現像方法において、搬送手段として従来の電子写真で使用される樹脂コートキャリアを使用した。キャリアとしては以下のものを用いた。

〔キャリア〕

芯材：平均粒径５０μmの球形フェライト粒子

コート材構成材料：シリコン樹脂

シリコン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温状態にて上記芯材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み０．２μmのキャリア粒子を作成した。

【０１８９】

（実施例２）

実施例１において、液貯留部短手方向寸法Ｂを８mmとした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【０１９０】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（ＦＰＩＡ－２０００）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は５．４μm、個数平均粒径（ D_n ）が５．１μmであった。また、１時間あたりに生産されたトナーの量は２９５gであった。

【０１９１】

（実施例３）

実施例１において、液貯留部分割数を１０に、液貯留部短手方向寸法Ｂを８mmとした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【０１９２】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（ＦＰＩＡ－２０００）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は５．４μm、個数平均粒径（ D_n ）が４．９μmであった。また、１時間あたりに生産されたトナーの量は４８０gであった。

【０１９３】

（実施例４）

実施例１において、振動手段を高周波数のものに変更して加振周波数を１００kHzに、貯留室長手方向幅Ａを６mm、貯留室短手方向幅Ｂを５mm、とした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【０１９４】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（FPIA-2000）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.1\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $4.8\mu\text{m}$ であった。また、1時間あたりに生産されたトナーの量は 270g であった。

【0195】

（実施例5）

実施例1において、振動手段を高周波数のものに変更して、加振周波数を 100kHz に、貯留室長手方向幅Aを 8mm 、貯留室短手方向幅Bを 5mm 、とした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【0196】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（FPIA-2000）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.3\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $4.9\mu\text{m}$ であった。また、1時間あたりに生産されたトナーの量は 295g であった。

【0197】

（比較例1）

実施例1において、貯留部11を分割しない構造、すなわち1つの貯留室（貯留室の個数は1個）とし、貯留部長手方向Aを 50mm 、貯留部短手方向幅Bを 8mm 、とした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【0198】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（FPIA-2000）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.5\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $5.1\mu\text{m}$ であった。また、1時間あたりに生産されたトナーの量は 113g であった。

【0199】

（比較例2）

実施例1において、振動手段を高周波数のものに変更して加振周波数を 100kHz に、貯留部11を分割しない構造、すなわち1つの貯留室（貯留室の個数は1個）とし、貯留部長手方向Aを 50mm 、貯留部短手方向幅Bを 8mm 、とした以外はすべて同じ条件で目的トナーを得た。

【0200】

乾燥固化したトナー粒子は、サイクロンにより捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布をフロー式粒子像解析装置（FPIA-2000）で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径（ D_4 ）は $5.2\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $4.4\mu\text{m}$ であった。また、1時間あたりに生産されたトナーの量は 163g であった。

【0201】

10

20

30

【表 1】

	重量平均粒径 [μm]	個数平均粒径 [μm]	単位時間当りの生産量 [g/hr]	細線再現性
実施例1	5.4	5.2	204	◎
実施例2	5.4	5.1	295	◎
実施例3	5.4	4.9	480	○
実施例4	5.1	4.8	270	◎
実施例5	5.3	4.9	295	◎
比較例1	5.8	5.1	113	○
比較例2	5.2	4.4	163	△

10

【0202】

この表 1 に示すように、本発明により効率よくトナー化することが可能となり、またそのトナー特性も極めて良好なことが判った。また、本発明で作製したトナーを用いて現像を行い得られた画像は、静電潜像に忠実な極めて画像品質に優れたものであった。

【0203】

本発明のトナーの製造方法、及びそれにより製造されたトナーは、トナーを効率よく生産することができ、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、非常に少ない、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0204】

【図 1】本発明に係るトナーの製造方法を実施する本発明に係るトナーの製造装置の一例の模式的構成図である。

【図 2】同装置の液滴噴射ユニットの第 1 例を示す分解斜視説明図である。

30

【図 3】同じく模式的断面説明図である。

【図 4】同じく図 3 と直交する方向の模式的断面説明図である。

【図 5】同じく振動手段の説明に供する斜視説明図である。

【図 6】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するステップ型のホーン型振動子の例を示す模式的説明図である。

【図 7】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するエクスポネンシャル型のホーン型振動子の例を示す模式的説明図である。

【図 8】同液滴噴射ユニットの振動発生手段を構成するコニカル型のホーン型振動子の例を示す模式的説明図である。

【図 9】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの第 2 例の説明に供する模式的断面説明図である。

40

【図 10】液滴噴射ユニットによる液滴化の動作原理の説明に供する薄膜の模式的説明図である。

【図 11】同じく振動変位量の説明に供する説明図である。

【図 12】図 9 の液滴噴射ユニットを複数個配置した例の説明に供する説明図である。

【図 13】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの第 3 例の説明に供する模式的断面説明図である。

【図 14】図 13 の液滴噴射ユニットを複数個配置した例の説明に供する説明図である。

【符号の説明】

【0205】

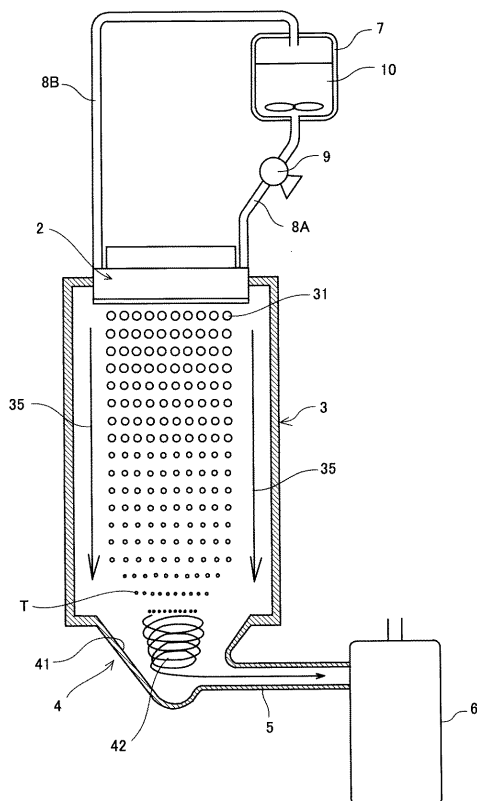
50

- 1 ... トナーの製造装置
- 2 ... 液滴噴射ユニット
- 3 ... 粒子化手段（溶媒除去部）
- 4 ... トナー捕集部
- 5 ... チューブ
- 6 ... トナー収容部
- 7 ... 原料収容部
- 8 ... 配管
- 10 ... トナー組成液
- 11 ... 貯留部
- 11A ... 貯留室
- 11B ... 共通流路
- 12 ... 貯留部形成部材
- 13 ... ノズル
- 14 ... 薄膜
- 15 ... 振動手段
- 21 ... 振動発生手段
- 22 ... 振動増幅手段
- 31 ... 液滴
- T ... トナー粒子

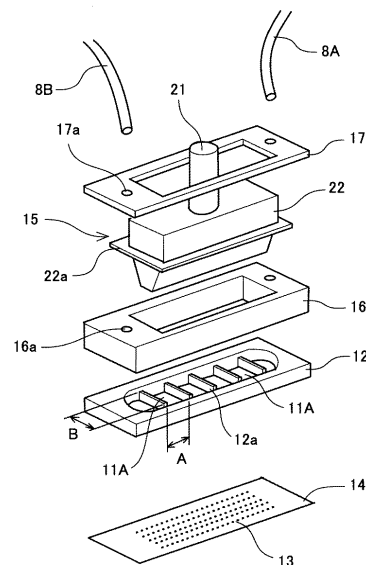
10

20

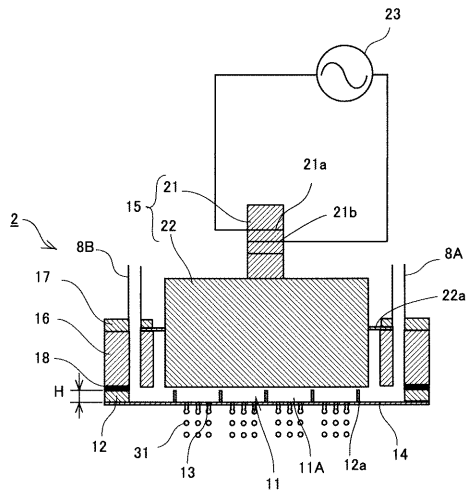
【図 1】



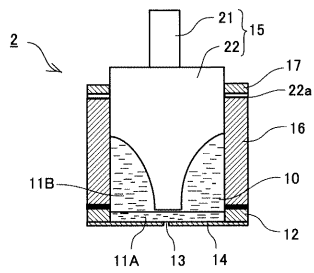
【図 2】



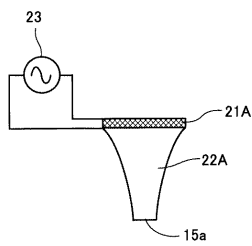
【図 3】



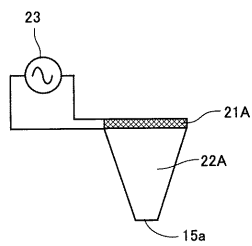
【図 4】



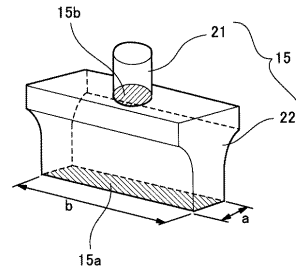
【図 7】



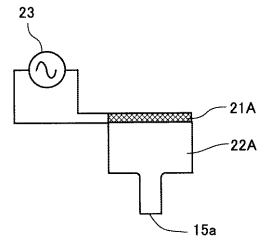
【図 8】



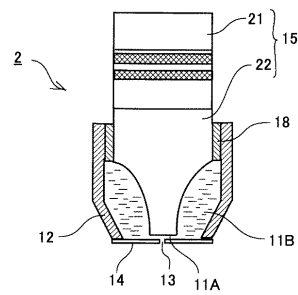
【図 5】



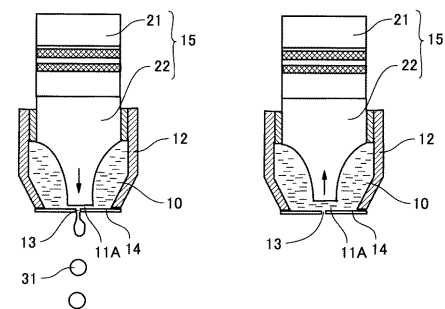
【図 6】



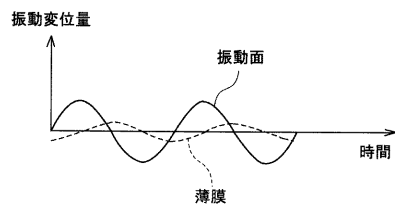
【図 9】



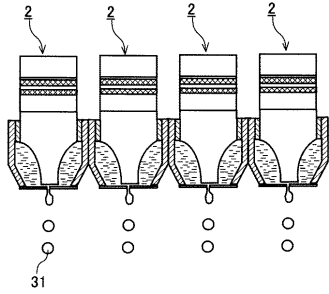
【図 10】



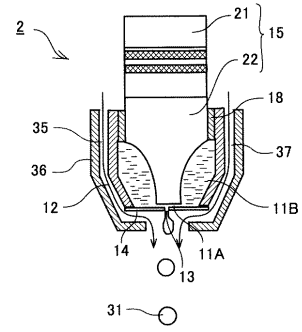
【図 1 1】



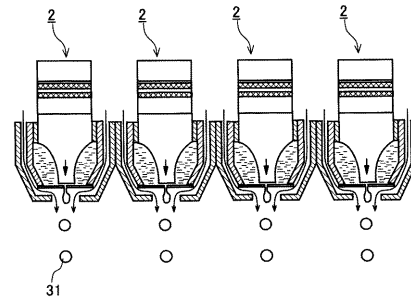
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 内田 圭亮
東京都大田区中馬込 1 - 3 - 6 株式会社リコー内
- (72)発明者 ムルワアンドゥルームワニキ
東京都大田区中馬込 1 - 3 - 6 株式会社リコー内
- (72)発明者 関口 裕子
東京都大田区中馬込 1 - 3 - 6 株式会社リコー内
- F ターム(参考) 2H005 AB05 EA05 EA10