

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5053739号  
(P5053739)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 381

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-184047 (P2007-184047)  
 (22) 出願日 平成19年7月13日 (2007.7.13)  
 (65) 公開番号 特開2009-20386 (P2009-20386A)  
 (43) 公開日 平成21年1月29日 (2009.1.29)  
 審査請求日 平成22年6月18日 (2010.6.18)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敏介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 溝尾 祐一  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ャノン株式会社内  
 (72) 発明者 中 敏  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ャノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー製造装置及びトナー製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する粉体粒子に熱処理を行いトナーを製造するトナーの製造装置であつて、

該トナーの製造装置は、少なくとも、

- (1) 粉体粒子を熱処理が行われる装置内部に導入する為の粉体流速加速手段、
- (2) 導入された粉体粒子を拡散する手段、
- (3) 拡散された粉体粒子を熱処理により改質する手段、及び
- (4) 粉体粒子を回収する手段

を有し、

10

該粉体流速加速手段は、該粉体流速加速手段の出口に少なくとも複数の穴を持つ拡散部材を具備し、

該導入された粉体粒子を拡散する手段は、回転体を少なくとも具備することを特徴とするトナーの製造装置。

## 【請求項 2】

該回転体は少なくとも複数の羽根を持つことを特徴とする請求項1に記載のトナーの製造装置。

## 【請求項 3】

該回転体は、少なくとも、該導入された粉体粒子を、該複数の羽根の間に導入する部材を具備することを特徴とする請求項2に記載のトナーの製造装置。

20

**【請求項 4】**

該回転体は内部下面中心に、粉体の流れを制御する導入部材を具備することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造装置。

**【請求項 5】**

該粉体流速加速手段の内壁は、少なくとも表面に多数の凹凸面を形成させた後に、少なくとも炭化クロムを含有するクロム合金めっきによりコーティングが施されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造装置。

**【請求項 6】**

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する粉体粒子の熱処理工程を少なくとも有する、重量平均粒径 (D 4) が 3 乃至 11  $\mu\text{m}$  のトナーの製造方法において、10

該熱処理工程が、少なくとも、

- (1) 粉体粒子を熱処理が行われる装置内部へ導入する為の粉体流速加速工程、
- (2) 導入された粉体粒子を拡散する工程、
- (3) 拡散された粉体粒子を熱処理により改質する工程、及び
- (4) 粉体粒子を回収する工程

を有し、

該粉体流速加速工程は、少なくとも複数の穴を持つ拡散部材を出口に具備する粉体流速加速手段を用いて行われ、

該導入された粉体粒子を拡散する工程は、回転体を少なくとも具備する粉体粒子を拡散する手段を用いて行われ、かつ、20

該拡散された粉体粒子を熱処理により改質する工程は、100 以上 450 以下の熱風によって該粉体粒子を熱処理する工程を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、又はトナージェット方式記録法の如き画像形成方法に用いられるトナーを製造する装置及びその装置を利用してトナーを製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電子写真法、静電写真法及び静電印刷法の如き画像形成方法では、静電荷像を現像するためのトナーが使用される。

**【0003】**

一般にトナーの製造方法としては、被転写材に定着させるための結着樹脂、トナーとしての色味を出させる各種着色剤、粒子に電荷を付与させるための荷電制御剤を原料とする。更に必要に応じて、例えば、離型剤及び流動性付与剤等の他の添加剤を加えて乾式混練する。しかる後、ロールミル、エクストルーダー等の汎用混練装置にて溶融混練し、冷却固化した後、混練物をハンマーミル、ピンミル、スピードミル等の粗粉碎機により粗粉碎する。そして、得られた粗粉碎物をジェット気流式粉碎機、機械衝突式粉碎機等の各種粉碎装置により微粉碎することでトナー粒子を得る。得られたトナー粒子は、必要に応じて各種風力分級機を用いて所望の粒径に揃えられる。40

**【0004】**

或は、溶剤に溶解したトナー組成物を水中で懸濁し、その後溶剤を留去することによりトナー粒子を得る方法；

乳化重合により得られたエマルションに着色剤などの他の材料を添加し、エマルションを凝集、会合させ、トナー粒子を得る方法；

スチレンやアクリル酸 n - ブチルなどのビニル系モノマー、着色剤、およびワックス（さらに必要に応じて、極性樹脂、架橋剤、荷電制御剤、連鎖移動剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。その後、この重合性単量体組成物を磷酸カルシウムなどの分散安定剤を含有する水系媒体（例えば水相）中に適当な高50

速搅拌機を用いて造粒し、窒素雰囲気下で重合開始剤を用いて懸濁重合反応を完結させ、トナー粒子を濾過、洗浄、乾燥することにより、トナー粒子を得る方法；など様々な方法が採用できる。

#### 【0005】

更に、得られたトナー粒子に対しては、必要に応じて流動化剤や滑剤、研磨剤等を添加して乾式混合して、画像形成に供するトナーとしている。また、二成分現像方法に用いるトナーの場合には、各種磁性キャリアと上記トナーとを混ぜ合わせた後、画像形成に供される。

#### 【0006】

しかしながら、近年、複写機やプリンター等の高画質化、高精細化に伴い、現像剤としてのトナーに要求される性能も一段と厳しくなり、トナーの粒子径は小さくなり、トナーの粒度分布としては、粗大な粒子が含有されず且つ超微粒子の少ないシャープなものが要求される様になってきている。10

#### 【0007】

更に、カラー機の普及により、転写材としては、従来から用いられて来た普通紙やオーバーヘッドプロジェクター用フィルムに加え、光沢紙等の厚紙やカード類、葉書等の小サイズ紙と多様なマテリアルが用いられるようになってきている。その対応として、本体側に中間転写体を用いた転写方式が採用される場合が増大している。

#### 【0008】

通常、中間転写体を用いた転写方式においては、顕像化されたトナー像を像担持体から中間転写体に転写後、更に中間転写体から転写材へ転写する為、転写回数が増すことで、トナーに対しては転写効率の向上が求められる。20

#### 【0009】

トナーの転写効率を向上させる方法として、トナーを球形化する検討が行なわれている。トナーを球形化する方法としては、例えば、懸濁重合や乳化重合等の重合トナーや、粉碎トナーを球形化処理すること等が知られている。

#### 【0010】

しかしながら、既存の粉碎法トナープラントを有する場合には、重合トナーを製造するには、新たなトナープラントが必要となる。更に、重合法故の、材料選定への制限及び製造プロセスによる添加材料の内包状態により、転写性以外の、例えば定着性や現像性に問題が生じる場合がある。30

#### 【0011】

また、機械的衝撃処理により球形化する方法の場合、既存のラインへ処理装置を追加するといった簡便さは得られる物の、トナー自体の球形化を向上させることが難しく、生産性の面で問題が生じる場合がある。

#### 【0012】

そのような中、熱風によりトナーを球形化する装置及び方法が提案されている（特許文献1）。本装置は、粒子同士の加熱による融着をトナー供給部出口近傍にトナーを分散させる目的で分散ダーゲットを設置することで抑制している。しかしながら、トナー生産性向上を目的としたスケールアップに対しては、トナー粒子一個一個へ均一なエネルギーを与えることが重要であり、装置内でのトナー自体の分散状態によっては、球形化処理に問題が生じる場合がある。40

#### 【0013】

以上、トナーを球形化する方法としては、さまざまな提案がなされているが、特に粉碎法で製造されるトナーを球形化する目的で熱風を用いる方法及び装置には、その目的に応じた汎用性の面で、改良の余地がある。

#### 【0014】

尚、本明細書内にて記載される、トナー粒子中の粗大粒子、微粒子、超微粒子は以下を示す。

粗大粒子：トナー重量平均径（D<sub>4</sub>）のおよそ2倍以上の粒子群

50

微粒子：トナー重量平均径（D<sub>4</sub>）のおよそ1/2倍以下の粒子群

超微粒子：フロー式粒子像解析装置にて測定される2.0 μm以下の粒子群

**【0015】**

【特許文献1】特開2004-276016号公報

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0016】**

本発明の目的は、上記問題点を解決し、より高精細・高画質なトナーが得られるトナーの製造装置を提供することにある。

**【0017】**

本発明の目的は、トナーに要求される性能にあわせた処理を行うことが出来るトナーの製造装置を提供することにある。

**【0018】**

本発明の目的は、転写性が向上する球形化トナーを大量に安定生産可能なトナーの製造装置を提供することにある。

**【0019】**

本発明の目的は、既存の製造プラントに大幅なレイアウト変更を必要としないトナーの製造装置を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】**

**【0020】**

上記目的を達成する為に、本出願に係る第一の発明は、

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する粉体粒子に熱処理を行いトナーを製造するトナーの製造装置であつて、

該トナーの製造装置は、少なくとも、

- (1) 粉体粒子を熱処理が行われる装置内部に導入する為の粉体流速加速手段、
- (2) 導入された粉体粒子を拡散する手段、
- (3) 拡散された粉体粒子を熱処理により改質する手段、及び
- (4) 粉体粒子を回収する手段

を有し、

該粉体流速加速手段は、該粉体流速加速手段の出口に少なくとも複数の穴を持つ拡散部材を具備し、

該導入された粉体粒子を拡散する手段は、回転体を少なくとも具備することを特徴とする。

**【0021】**

更に、上記目的を達成する為に、本出願に係る第二の発明は、該回転体は少なくとも複数の羽根を持つことを特徴とする。

**【0022】**

更に、上記目的を達成する為に、本出願に係る第三の発明は、該回転体は、少なくとも、該導入された粉体粒子を、該複数の羽根の間に導入する部材を具備することを特徴とする。

**【0024】**

更に、上記目的を達成する為に、本出願に係る第四の発明は、該回転体は内部下面中心に、粉体の流れを制御する導入部材を具備することを特徴とする。

**【0026】**

更に、上記目的を達成する為に、本出願に係る第五の発明は、該粉体流速加速手段内壁は、少なくとも表面に多数の凹凸面を形成させた後に、少なくとも炭化クロムを含有するクロム合金めっきによりコーティングが施されていることを特徴とする。

**【0027】**

更に、上記目的を達成する為に、本出願に係る第六の発明は、

結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する粉体粒子の熱処理工程を少なくとも有する、

10

20

30

40

50

重量平均粒径 (D4) が 3 乃至 11 μm のトナーの製造方法において、

該熱処理工程が、少なくとも、

- (1) 粉体粒子を熱処理が行われる装置内部へ導入する為の粉体流速加速工程、
- (2) 導入された粉体粒子を拡散する工程、
- (3) 拡散された粉体粒子を熱処理により改質する工程、及び
- (4) 粉体粒子を回収する工程

を有し、

該粉体流速加速工程は、少なくとも複数の穴を持つ拡散部材を出口に具備する粉体流速加速手段を用いて行われ、

該導入された粉体粒子を拡散する工程は、回転体を少なくとも具備する粉体粒子を拡散する手段を用いて行われ、かつ、

該拡散された粉体粒子を熱処理により改質する工程は、100 以上 450 以下の熱風によって該粉体粒子を熱処理する工程を含むことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0035】

本発明によれば、熱処理方式によるトナーの球形化に対しても、処理量に左右されることは無く、均一な処理状態を維持し、且つ、所望の球形度を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0036】

所謂、粉碎法にて製造されるトナーにおいて、トナー形状は製造工程に導入される粉碎機や球形化装置により決定される。しかし、機械的処理による球形化には処理量の面、球形度最高到達点、高円形度を安定的に連続生産する点、粉碎時に生じたトナー表面の窪み修復性といった部分に限界がある。更に、中間転写体を用いた複写機やプリンター等への対応を考えた場合、トナーに求められる球形度は高くなり、熱的処理による球形化の導入が必要である。

#### 【0037】

今回、我々はトナーの球形度をコントロールする目的において、熱処理を用いたトナーの製造装置に関する研究を進めた結果、トナーの製造装置の生産性を上げる為には、トナー粒子間で発生する、固着や融着と言った合一現象を抑制することが重要である。更に、処理前のトナー自体を均一に分散すること、装置内の温度分布をコントロールすることがトナーの製造装置には重要であることが判明した。

#### 【0038】

つまり、トナー製造装置は、少なくとも

- (1) 粉体粒子を熱処理が行われる装置内部へ導入する為の粉体流速加速手段、
- (2) 導入された粉体粒子を拡散する手段、
- (3) 拡散された粉体粒子を熱処理により改質する手段、及び
- (4) 粉体粒子を回収する手段

を有し、且つ、該粉体粒子拡散手段は、回転体を少なくとも具備することが重要である。この回転体は、上部の開口から内部に導入された粉体粒子を、複数の羽根の間を通過させ、回転体外部に排出させることにより、粉体粒子を拡散させるものであり、内部下面中心に、粉体の流れを制御する導入部材を具備している。

#### 【0039】

次に、本発明においてその目的を達成するに好ましい装置の構成を以下に詳述する。

#### 【0040】

まず、本装置を導入した場合のフローに関して説明する。図1は本発明による、トナーの製造装置を導入した場合の1つの例を示したフロー図である。

#### 【0041】

原料ストッカー1にはその処理の目的に応じ、種々の製法で作製されたトナー粒子またはトナーが入れられ、定量供給機2により、トナーの製造装置3へ導入する為、粉体導入管へ供給される。この時、気流供給機9からトナーの製造装置3への粉体導入管へ気流A

10

20

30

40

50

が導入される。気流 A により加速されたトナー粒子またはトナーは粉体導入管出口より粉体拡散用回転体へ供給され、回転体により、装置内へ分散される。

#### 【 0 0 4 2 】

分散されたトナー粒子またはトナーは気流供給機 1 0 から気流 B が熱風として装置上部から導入されることにより、供給されたトナー粒子またはトナーは熱処理される。気流 B により加熱されたトナーまたはトナー粒子は気流供給機 1 1 から気流 C が装置上部及び、または装置側面から供給されることで、任意の熱エネルギーを受けられるように調整された後、回収装置 4 へ吸引輸送される。回収装置 4 では、目的とする粉体を製品ストッカー 5 へ回収装置 4 下部に設けた配管及び、またはダンパー、ダブルダンパー、ロータリーバルブ等を介して回収される。回収装置で回収されなかった粉体はバグ 6 に設けた濾布等により回収され、バグストッカー 7 へ集められる。集まられたバグ粉体は再利用が可能である。10

#### 【 0 0 4 3 】

この時、気流 A には除湿された圧縮エアーまたは N<sub>2</sub>ガスを用いることが出来る。導入される気流 A の温度は、トナー T g 以下、好ましくは T g マイナス 1 0 以下、更に好ましくは T g マイナス 2 0 以下である。気流 A に用いる気流自体の温度がトナーの T g よりも高いと、粉体導入管および出口、装置内等で融着が起こり、装置の安定性に問題が生じる場合がある。

#### 【 0 0 4 4 】

供給機 1 0 からは、気流 A の外周に上方から供給される気流 B が供給される。導入される気流 B の温度は 1 0 0 以上 4 5 0 以下に調整可能であり、トナー処方に応じて隨時、設定変更することが出来る。気流 B の温度を 1 0 0 未満とすることは、装置的には可能であるが、熱処理の均一性や生産性の面で問題が発生する場合がある。また、気流 B の温度を 4 5 0 超えとする場合には、熱風発生装置自体の大型化や、処理時のトナー粒子またはトナーが受ける熱エネルギーを調整することが困難となる。また、同様に装置内の温度コントロールが十分に行えず、融着現象が発生する場合がある。20

#### 【 0 0 4 5 】

供給機 1 1 からは、気流 B の外周に上方から供給される気流 C が供給される。更に、必要に応じて、トナーの製造装置中央部の周方向から供給される気流 D が供給される。この時、気流 C、D は除湿された圧縮エアーまたは N<sub>2</sub>ガスを用いることが出来る。また、気流 C、D は他に装置内に導入される気流 A、B との相互作用により、最適な装置内温度分布を構成する目的から、気流 C、D の温度は - 1 0 0 以上 6 0 以下であることが好ましく、更に好ましくは - 2 0 以上 2 0 以下である。温度自体が高すぎても、低すぎても、熱処理に過剰なエネルギーが必要な場合があり、更に、処理自体が不均一になる場合がある。30

#### 【 0 0 4 6 】

つぎに、トナーの製造装置について説明する。図 2 は本発明による、トナーの製造装置の一例を示した断面図である。装置外周は最大径が 5 0 0 m m、下部移送配管底面から天板（粉体導入管出口）までの高さがおよそ 1 2 0 0 m m、装置下部の排出管へ向かうコン部角度 7 0 ° で設計されている。40

#### 【 0 0 4 7 】

冷却ジャケット 1 0 6 が設けられている、粉体 / 気流 A 供給ゾーン 1 0 0 から気流 A により加速されたトナー粒子またはトナーは下方の粉体拡散用回転体 1 0 2 へ向かう。粉体拡散用回転体 1 0 2 で分散されたトナー粒子またはトナーは装置中央部から外側へはじかれる。この時、図 3 に示すように、結露防止及び / または空冷を目的とした気流 E 供給ゾーン 1 1 1 を 1 0 0 と 1 0 6 間に設けても良い。また、トナーの融着防止及び / または装置内温度コントロールを目的として、トナーの製造装置 3 外周及び移送配管外周にも冷却ジャケット 1 0 6 が設けられている。

#### 【 0 0 4 8 】

粉体拡散用回転体 1 0 2 によりはじかれた粒子は、気流 B 供給ゾーン 1 0 1 から供給さ50

れた温度100以上450以下の気流Bにより、熱処理される。この時、温度が100未満の場合には粉体粒子内に処理のばらつきが生じる場合があり好ましくない。また、450を超える場合には溶融状態が進みすぎることで粒子同士の合一が進み、粉体粒子の粗大化や融着が生じる場合があり好ましくない。気流Bにより処理された粒子はトナーの製造装置上部外周に設けた気流C供給ゾーン103から供給される気流Cにより冷却される。この時、装置内の温度管理、熱処理状態をコントロールする目的で、熱処理装置の本体側面に設けた気流D供給ゾーン104から気流Dを導入しても良い。気流D出口はスリット形状、ルーバー形状、多孔板形状、メッシュ形状等を用いることができ、導入方向は中心方向へ水平、装置壁面に沿う方向が目的に応じて選択可能である。

## 【0049】

10

トナーの製造装置によりトナー粒子またはトナーを球形化する場合、求める球形度に応じて、気流A、B、C、D、Eの流量と温度をコントロールする。具体的には、例えば円形度を比較的低くしたい場合には、気流Aを多くする。或は、気流Bの温度を低くする。または気流C、Dの温度を低くするか、流量を多くすることで調整できる。逆に高円形度、例えば、FPIA3000測定値で0.975以上を得たい場合には、気流Aを少なくする。或は、気流Bの温度を高くする。または気流C、Dの温度を高くするか、流量を少なくすることで調整できる。

## 【0050】

つぎに、トナーの製造装置に装備した粉体粒子拡散手段について説明する。

## 【0051】

20

図4は本発明による、装置下部から粉体導入管出口へ回転部材を保持する場合の該粉体粒子拡散手段の一例を示した断面図である。

## 【0052】

拡散手段102は、回転駆動用動力モーター110から伸びる、シャフト111及びシャフトガイド112により保持された円盤上に、厚さ0.1mm以上3mm以下の板状ブレードを外周上で隣り合うブレードの間隔を0.5mm以上50mm以下に等間隔に配した回転盤から構成されている。該回転盤上部に設けられた粉体導入口径は粉体導入管出口径とほぼ等しく、該回転盤外周は気流E供給ゾーン109外周とほぼ等しい。また、該円盤上には、導入された粉体を外側に促す目的で円錐状の導入部材113が置かれている。

## 【0053】

30

粉体導入口から供給されたトナー粒子またはトナーは導入部材113により外周へ促され、回転駆動モーター110により、周速0.5m/s以上30m/s以下で回転する拡散手段102に設けられた板状ブレードの隙間から装置内部へ供給される。この時、回転体の周速が0.5m/s未満の場合には供給されたトナー粒子またはトナーの分散が十分でない場合がある。また、周速が30m/s超えとなる場合には、回転手段からの旋回流により、装置内の流体挙動が不安定となる場合がある。

## 【0054】

図6乃至8は拡散手段に用いる回転部材の他の例である。

## 【0055】

40

図6は供給管内部から回転駆動シャフトを下に降ろし、粉体供給口下へプロペラ状の羽根回転体を用いる。図7においては、上部に粉体導入口を設けた円柱回転体の側面へ穴を開けたタイプ。図8は図7の側面を図4同様に、板ブレードとした。

## 【0056】

図9及び図10は回転手段底面上に設置可能な導入部材113の一例を示す。図9は底面中央に円錐形状の導入部材を設置し、該円錐部材の底面は粉体供給管外径以上であることが好ましい。

## 【0057】

図10は導入部材として、板状ブレードを4枚中心に三角形状で設置する。該板状ブレードの枚数は等間隔に配置可能であれば、4枚に限定することなく、また、形状も三角形に限定されるものではない。

50

## 【0058】

更に、本発明においては、粉流体加速手段の内面（内壁）及び／または、拡散手段、導入手段に用いられる部材を少なくとも表面に多数の凹凸面を形成させた後に、少なくとも炭化クロムを含有するクロム合金メッキによりコーティングを施しても良い。該コーティングにより、粉体の粉流体加速手段の内面付着や拡散部材、導入部材への付着を防止することで、凝集体が装置内で出来難くする効果がより発揮される場合がある。

## 【0059】

また、本装置の粉流体加速手段出口に少なくとも複数の穴を持つ拡散部材を更に追加して使用することも出来る。該拡散部材により、導入手段や拡散手段である回転体へ粉体が供給される前に凝集体をほぐす効果が発揮される場合がある。

10

## 【0060】

トナーの重量平均粒径（D<sub>4</sub>）は3乃至11μmであり、測定方法は後述する。本発明においてその目的を達成するに好ましいトナーの構成を以下に詳述する。

## 【0061】

本発明に用いられる結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でもビニル系樹脂とポリエステル系樹脂が帶電性や定着性でより好ましい。特にポリエステル系樹脂を用いた場合には本装置の導入による効果は大きい。

## 【0062】

本発明において、ビニル系モノマーの単重合体または共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等を、必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

20

## 【0063】

2種以上の樹脂を混合して、結着樹脂として用いる場合、より好ましい形態としては分子量の異なるものを適当な割合で混合するのが好ましい。

## 【0064】

結着樹脂のガラス転移温度は好ましくは45乃至80、より好ましくは55乃至70であり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）は2,500乃至50,000、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は10,000乃至1,000,000であることが好ましい。

30

## 【0065】

結着樹脂としては以下に示すポリエステル樹脂も好ましい。

## 【0066】

ポリエステル樹脂は、全成分中45乃至55mol%がアルコール成分であり、55乃至45mol%が酸成分である。

## 【0067】

ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは90mgKOH/g以下、より好ましくは50mgKOH/g以下であり、OH価は好ましくは50mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下であることが良い。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帶電特性において環境依存性が大きくなる為である。

40

## 【0068】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は好ましくは50乃至75、より好ましくは55乃至65である。さらに数平均分子量（M<sub>n</sub>）は好ましくは1,500乃至50,000、より好ましくは2,000乃至20,000であり、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は好ましくは6,000乃至100,000、より好ましくは10,000乃至90,000であることが良い。

## 【0069】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Cu,

50

Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0070】

具体的には、磁性材料としては、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三二酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄亜鉛( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄イットリウム( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄カドミウム( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ガドリニウム( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄銅( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄鉛( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄ニッケル( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ネオジム( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄バリウム( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄マンガン( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ランタン( $\text{LaFeO}_3$ )、鉄粉( $\text{Fe}$ )、コバルト粉( $\text{Co}$ )、ニッケル粉( $\text{Ni}$ )等が挙げられる。上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は三二酸化鉄の微粉末である。10

【0071】

これらは結着樹脂100質量部に対して、磁性体20乃至150質量部、好ましくは50乃至130質量部、更に好ましくは60乃至120質量部使用するのが良い。

【0072】

本発明で使用される非磁性の着色剤としては、以下のものが挙げられる。

【0073】

黒色着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調整したものが挙げられる。20

【0074】

マゼンタトナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、269；C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35が挙げられる。30

【0075】

着色剤には、顔料単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点から好ましい。

【0076】

マゼンタトナー用染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパーバイオレット1の如き油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28などの如きの塩基性染料。40

【0077】

シアントナー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、2、3、7、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62、66；C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチルを1乃至5個置換した銅フタロシアニン顔料。50

## 【0078】

イエロー用着色顔料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属化合物、メチル化合物、アリルアミド化合物。具体的には、C.I. ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、155、168、174、180、181、185、191；C.I. バットイエロー 1、3、20が挙げられる。また、C.I. ダイレクトグリーン 6、C.I. ベーシックグリーン 4、C.I. ベーシックグリーン 6、ソルベントイエロー 162などの染料も使用することができる。

10

## 【0079】

また、上記トナーにおいて、結着樹脂に予め、着色剤を混合し、マスターべッヂ化させたものを用いることが好ましい。そして、この着色剤マスターべッヂとその他の原材料（結着樹脂及びワックス等）を溶融混練することにより、トナー中に着色剤を良好に分散させることができる。

## 【0080】

結着樹脂に着色剤を混合し、マスターべッヂ化させる場合は、多量の着色剤を用いても着色剤の分散性を悪化させず、また、トナー粒子中における着色剤の分散性を良化し、混色性や透明性等の色再現性が優れる。また、転写材上でのカバーリングパワーが大きいトナーを得ることが出来る。また、着色剤の分散性が良化することにより、トナー帶電性の耐久安定性が優れ、高画質を維持した画像を得ることが可能となる。

20

## 【0081】

着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して好ましくは 0.1 乃至 30 質量部であり、より好ましくは 0.5 乃至 20 質量部であり、最も好ましくは 3 乃至 15 質量部である。

## 【0082】

本発明のトナーは、その帶電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂 100 質量部当たり 0.5 乃至 10 質量部を使用するのが好ましい。0.5 質量部未満となる場合には、十分な帶電特性が得られない場合があり好ましくない。10 質量部を超える場合には、他材料との相溶性が悪化したり、低湿下において帶電過剰になったりする場合があり好ましくない。

30

## 【0083】

荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

## 【0084】

トナーを負荷電性に制御する負荷電性制御剤として、例えば有機金属錯体又はキレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、その無水物、又はそのエステル類、又は、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

40

## 【0085】

トナーを正荷電性に制御する正荷電性制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の 4 級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのキレート顔料として、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノン酸、フェロシアノン化合物等）、高級脂肪酸の金属塩として、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキサイドやジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレートが挙げられる。

50

## 【0086】

本発明において、必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー粒子中に含有させてもかまわない。離型剤としては次のものが挙げられる。

## 【0087】

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エ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などの飽和脂肪酸ビスアミド類；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など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などの芳香族系ビスアミド類；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などの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）、また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；また、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加など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などが挙げられる。10

## 【0088】

離型剤の量は、接着樹脂100質量部あたり0.1乃至20質量部、好ましくは0.5乃至10質量部が好ましい。

## 【0089】

また、該離型剤の示差走査型熱量計（DSC）で測定される昇温時の最大吸熱ピーク温度で規定される融点は、65乃至130であることが好ましい。より好ましくは80乃至125であることがよい。融点が65未満の場合は、トナーの粘度が低下し、感光体へのトナー付着が発生しやすくなり、融点が130超の場合は、低温定着性が悪化してしまう場合があり好ましくない。30

## 【0090】

本発明のトナーには、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得る微粉体を流動性向上剤として用いてもかまわない。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、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ等をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施し、疎水化処理したものであり、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～80の範囲の値を示すように処理したものが特に好ましい。40

## 【0091】

流動化剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上のものが良好な結果を与える。

## 【0092】

本発明のトナーには、研磨効果に加え、帶電性付与性及び流動性付与、クリーニング助剤として、上述以外の無機微粉体を添加しても良い。無機微粉体は、トナー粒子に外添することにより、添加前後を比較するとより効果が増加し得るものである。本発明に用いら50

れる無機微粉体としては、マグネシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、ストロンチウム、セリウム、カルシウム、バリウム等のチタン酸塩及び／又はケイ酸塩が挙げられる。

#### 【0093】

本発明における無機微粒子は、トナー100質量部に対して、0.1乃至10質量部、好ましくは0.2乃至8質量部用いるのが良い。

#### 【0094】

本発明のトナーは、磁性一成分、非磁性一成分、キャリアと混合使用する二成分に用いることが出来るが、より本発明の効果を發揮させる為には、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることが好ましい。

#### 【0095】

磁性キャリアとしては、例えば、表面を酸化した鉄粉、或いは、未酸化の鉄粉や、鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子、フェライト等の磁性体や、磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）、一般に公知のものを使用できる。

#### 【0096】

本発明のトナーを磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤として使用する場合、その際のキャリア混合比率は、現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

#### 【0097】

次に、以下の実施例中で測定した各種物性データの測定方法について以下に説明する。

#### 【0098】

##### （1）粒度分布の測定

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターのマルチサイザーを用いて行った。

#### 【0099】

測定装置としてはコールターカウンターのマルチサイザーII型（ベックマン・コールター社製）を用いた。電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTONR-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用出来る。測定法としては前記電解水溶液100中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1m1加え、さらに測定試料を5mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約2分間分散処理を行い、前記コールターカウンターのマルチサイザーII型により、アパーチャードとして、トナー粒径を測定するときは100μmアパーチャードを用いて、2.00μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出し、重量平均径を求める。

#### 【0100】

##### （2）トナー粒子の平均円形度の測定

トナー粒子の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000型」（システムズ社製）によって、校正作業時の測定・解析条件で測定した。

#### 【0101】

具体的な測定方法としては、イオン交換水20m1に、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.05m1加えた後、測定試料0.02gを加え、発振周波数50kHz、電気的出力150Wの卓上型の超音波洗浄器分散機（例えば「VS-150」（ヴエルヴォクリア社製など）を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とした。その際、分散液の温度が10以上40以下となる様に適宜冷却する。

#### 【0102】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、

10

20

30

40

50

シース液にはパーティクルシース「P S E - 9 0 0 A」(シスメックス社製)を使用した。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、H P F 測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測して、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径2.00μm以上、200.00μm以下に限定し、トナー粒子の平均円形度を求めた。

#### 【0103】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子(例えばD u k e S c i e n t i f i c 社製5200Aをイオン交換水で希釈)を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

#### 【0104】

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用し、解析粒子径を円相当径2.00μm以上、200.00μm以下に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

#### 【0105】

##### (3) ワックスの融点測定

示差熱分析測定装置(D S C 測定装置), D S C - 7(パーキンエルマー社製)を用い測定する。測定はA S T M D 3 4 1 8 - 8 2に準じておこなう。測定試料2乃至10mgを精秤してアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10/m i nで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度30乃至200の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

#### 【0106】

##### (4) ガラス転移温度(T g)の測定

示差走査熱量計(D S C 測定装置), D S C - 7(パーキンエルマー社製)を用いてA S T M D 3 4 1 8 - 8 2に準じて測定する。

#### 【0107】

測定試料は5乃至20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

#### 【0108】

これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30乃至200の間で、昇温速度10/m i nで常温常湿下で測定を行う。

#### 【0109】

この昇温過程で、温度40乃至100の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

#### 【0110】

このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度T gとする。

#### 【0111】

##### (5) 結着樹脂の分子量分布の測定

G P C によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

#### 【0112】

40のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(T H F)を毎分1m l の流速で流す。試料をT H Fに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05~0.6質量%に調整した樹脂のT H F試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、P r e s s u r e C h e m i c a l C o . 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,

$2 \times 10^6$ ,  $4 \cdot 48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器には R I (屈折率) 検出器を用いる。

#### 【0113】

カラムとしては、 $10^3$ 乃至 $2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良い。例えば、W a t e r s 社製の  $\mu$ -s t y r a g e l 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  の組合せや、昭和電工社製の s h o d e x K A - 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 の組合せが好ましい。

#### 【0114】

##### (6) 樹脂の酸価の測定

結着樹脂の「酸価」は以下のように求められる。基本操作は、J I S - K 0 0 7 0 に準ずる。 10

#### 【0115】

試料 1 g 中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を酸価といい、次によって試験を行う。

#### 【0116】

##### (1) 試薬

(a) 溶剤エチルエーテル - エチルアルコール混液 (1 + 1 または 2 + 1) またはベンゼン - エチルアルコール混液 (1 + 1 または 2 + 1) で、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として N / 10 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。 20

(b) フェノールフタレイン溶液 フェノールフタレイン 1 g をエチルアルコール (95 v / v %) 100 ml に溶かす。

(c) N / 10 水酸化カリウム - エチルアルコール溶液 水酸化カリウム 7.0 g をできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール (95 v / v %) を加えて 1 リットルとし、2 ~ 3 日放置後ろ過する。標定は J I S K 8006 (試薬の含量試験中滴定に関する基本事項) に準じて行う。

#### 【0117】

(2) 操作 試料 1 ~ 20 g を正しくはかりとり、これに溶剤 100 ml および指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これを N / 10 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が 30 秒間続いたときを中和の終点とする。 30

#### 【0118】

##### (3) 計算式 つぎの式によって酸価を算出する。

#### 【0119】

#### 【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

[ A : 酸価 ]

B : N / 10 水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

C : N / 10 水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S : 試料 (g) ]

#### 【0120】

##### (7) 結着樹脂の水酸基価の測定

結着樹脂の「水酸基価」は以下のように求められる。基本操作は、J I S = K 0 0 7 0 に準ずる。

#### 【0121】

試料 1 g を規定の方法によってアセチル化するとき水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を水酸基価といい、つぎの試薬、操作および計算式によつて試験を行う。

#### 【0122】

10

20

30

40

50

## (1) 試薬

(a) アセチル化試薬 無水酢酸 25 g をメスフラスコ 100 ml に入れ、ピリジンを加えて全量を 100 ml にし、十分に振りませる（場合によっては、ピリジンを追加しても良い）。アセチル化試薬は、湿気、炭酸ガスおよび酸の蒸気に触れないようにし、褐色びんに保存する。

(b) フェノールフタレイン溶液 フェノールフタレイン 1 g をエチルアルコール (95 v/v %) 100 ml に溶かす。

(c) N/2 水酸化カリウム - エチルアルコール溶液 水酸化カリウム 35 g をできるだけ少量の水に溶かし、エチルアルコール (95 v/v %) を加えて 1 リットルとし、2 ~ 3 日間放置後ろ過する。標定は JIS K 8006 によって行う。 10

## 【0123】

## (2) 操作

試料 0.5 ~ 2.0 g を丸底フラスコに正しくはかりとり、これにアセチル化試薬 5 ml を正しく加える。フラスコの口に小さな漏斗をかけ、95 ~ 100 のグリセリン浴中に底部約 1 cm を浸して加熱する。このときフラスコの首が浴の熱をうけて温度が上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円盤をフラスコの首の付根にかぶせる。1 時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後漏斗から水 1 ml を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。さらに分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で 10 分間加熱し、放冷後エチルアルコール 5 ml で漏斗およびフラスコの壁を洗い、フェノールフタレイン溶液を指示薬として N/2 水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定する。なお、本試験と並行して空試験を行う。場合によっては、指示薬として KOH - THF 溶液にしても構わない。 20

## 【0124】

(3) 計算式 つぎの式によって水酸基価を算出する。

## 【0125】

## 【数2】

$$A = \frac{(B-C) \times f \times 28.05}{S} + D$$

[ A : 水酸基価 ]

B : 空試験の N/2 水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml) 30

C : 本試験の N/2 水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f : N/2 水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S : 試料 (g)

D : 酸価 ]

## 【実施例】

## 【0126】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0127】

<参考例1>

・結着樹脂（ポリエステル樹脂）：100 質量部

(Tg 58、酸価 25 mg KOH / g、水酸基価 20 mg KOH / g、分子量：Mp 5500、Mn 2800、Mw 50000)

・C.I. ピグメントブルー 15 : 3 : 5 質量部

・1,4-ジ-t-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 : 0.5 質量部

・フィッシャートロップシュワックス : 5 質量部

(日本精端社製、商品名 FT-100、融点 98 )

上記の処方の材料を、ヘンシェルミキサー (FM-75J型、三井鉱山(株)製) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機 (PCM-30 型、池貝鉄鋼(株)製) にて 10 kg/h の Feed 量で混練 (吐出時の混練物温度は約 150 ) した。得 40

られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗碎した後、機械式粉碎機（T-250：ターボ工業（株）製）にて20 kg/hrのFeed量で微粉碎し、重量平均粒径が5.7 μmであり、粒径4.0 μm以下の粒子が53.8個数%、且つ粒径10.1 μm以上の粒子を1.1体積%含有するトナー微粉碎品B-1を得た。

#### 【0128】

更に、FPIA3000にて円形度を測定した結果、平均円形度が0.939、2 μm以下粒子含有率が31.0%であった。

#### 【0129】

次に、上記トナー微粉碎品B-1を、トナーの製造装置である図1のフローにて、図3、図4の構成にて、導入部材に図9の円錐形状のものを用い、5.0 kg/hrのFeed量で処理を行いトナー粒子A-1を得た。この時、攪拌手段である回転部材は図8の外周板ブレードタイプ（ブレード厚み1mm、枚数120枚）として周速5 m/sで回転させた。また、装置運転時の気流Aは25, 1.2 m<sup>3</sup>/min、気流Bは230, 4.5 m<sup>3</sup>/min、気流Cはマイナス10, 2.0 m<sup>3</sup>/min、気流Dはマイナス10, 1.0 m<sup>3</sup>/min、気流Eは25, 1.0 m<sup>3</sup>/minに設定し、プロワ・風量を12 m<sup>3</sup>/minとして、搬送エアー供給管の弁は開放とした。10

#### 【0130】

得られたトナー粒子A-1は重量平均粒径が6.1 μmであり、粒径4.0 μm以下の粒子が39.2個数%、且つ粒径10.1 μm以上の粒子が2.7体積%であった。また、FPIA3000にて測定した平均円形度は0.964、2 μm以下粒子含有率が6.1%となった。20

#### 【0131】

次に、得られたトナー粒子A-1をホソカワミクロン社製TTSP100分級機を用いて、重量平均径が5.8 μm以上6.2 μm以下、粒径4.0 μm以下の粒子が28.0個数%以上32.0個数%以下、粒径10.1 μm以上の粒子が0.8体積%以下となるよう分級ローター回転数、風量を調整した後、Feed 5.5 kg/hrにて4時間分級を行い、トナー粒子C-1（シアン）を17.2 kg得た。

#### 【0132】

上記トナー粒子C-1（シアン）100質量部に対して、アナターゼ型酸化チタン微粉末（BET = 80、イソブチルトリメトキシシラン12質量%処理）1.0質量部、オイル処理シリカ微粒子（BET比表面積95 m<sup>2</sup>/g、シリコーンオイル15質量%処理）1.0質量部をヘンシェルミキサーにより外添した後、#200メッシュを載せた振動篩で粗粒除去を行い、トナー1とした。30

#### 【0133】

次に、下記製法で得られた磁性キャリア1の90質量部に対し、トナー1を10質量部加え、常温常湿（23、50%RH）の環境において、V型混合機により混合し、スタート用現像剤T-1とした。

#### 【0134】

次に、熱処理装置へのFeed量を15.0 kg/hrとする以外は同様の処理を実施した。40

#### 【0135】

得られたトナー粒子A-2は重量平均粒径が6.3 μmであり、粒径4.0 μm以下の粒子が39.8個数%、且つ粒径10.1 μm以上の粒子が3.3体積%であった。また、FPIA3000にて測定した平均円形度は0.964、2 μm以下粒子含有率が6.0%となった。

#### 【0136】

次に、得られたトナー粒子A-2をホソカワミクロン社製TTSP100分級機を用いて、重量平均径が5.8 μm以上6.2 μm以下、粒径4.0 μm以下の粒子が28.0個数%以上32.0個数%以下、粒径10.1 μm以上の粒子が0.8体積%以下となるようFeed 5.5 kg/hrにて4時間分級を行い、トナー粒子C-2（シアン）を150

6.7 kg 得た。

【0137】

更に、得られたトナー粒子C-2(シアン)を実施例1と同様にスタート用現像剤T-2としてた。

【0138】

<磁性微粒子分散型樹脂コア(A)の製造例>

マグネタイト微粒子(比抵抗 $5 \times 10^7$ ( $\Omega \cdot cm$ ))と、ヘマタイト微粒子(比抵抗 $3 \times 10^8$ ( $\Omega \cdot cm$ ))に対して、それぞれ3.5質量%、2.0質量%のシラン系カッピング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を加え、容器内で120以上で高速混合攪拌し、それぞれの微粒子を親油化処理した。

10

- ・フェノール 10質量部
- ・ホルムアルデヒド溶液(ホルムアルデヒド37質量%水溶液) 6質量部
- ・上記処理したマグネタイト微粒子 74質量部
- ・上記処理したヘマタイト微粒子 10質量部

上記材料と、28質量%アンモニア水5質量部及び水10質量部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら45分かけて85まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30まで冷却し、更に水を添加した後上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾した。次いで、これを減圧下(5 hPa以下)、60の温度で乾燥して、磁性微粒子が分散された状態の磁性微粒子分散型樹脂コア(A)を得た。得られた磁性微粒子分散型樹脂コアは、個数平均粒子径が35 μm、BET比表面積が0.07(m<sup>2</sup>/g)であった。

20

【0139】

<磁性キャリア製造例>

先述の磁性微粒子分散型樹脂コア(A)をコーチー内に投入し、加湿窒素を流入させ水分量0.3質量%に調整した。その後、トルエン溶媒を用いて希釈した-アミノプロピルトリメトキシシラン3質量%を剪断応力を連続して印加しつつ、コア表面に処理した。乾燥窒素気流下で溶媒を揮発させながら行い、置換基がすべてメチル基であるストレートシリコーン樹脂0.5質量%及び、-アミノプロピルトリメトキシシラン0.015質量%の混合物をトルエンを溶媒として磁性微粒子分散型樹脂コアに被覆した。乾燥窒素気流下で溶媒を揮発させながら行なった。さらに、この磁性コートキャリアを140で焼き付け、100メッシュの篩で、凝集した粗大粒子をカットし、次いで多分割風力分級機で微粉及び粗粉を除去して粒度分布を調整した。その後23, 60%内で保たれたホッパー内で100時間調湿して磁性キャリアを得た。

30

【0140】

(評価-1) : 収率評価

熱処理後トナー粒子A-1及びA-2を分級機に投入した量、トナー粒子C-1及びC-2として得られた量を使用して、下記式(1)から算出される収率により評価した。  
式(1) 収率(質量%) = 分級後に得られた量(kg) / 分級機へ投入した量(kg) × 100

(投入量はFeed量(kg/hr) × 分級機の運転時間(hr)から算出)

40

(評価基準)

A: 収率 85質量%以上

B: 収率 78質量%以上 85質量%未満

C: 収率 70質量%以上 78質量%未満

D: 収率 70質量%未満

【0141】

(評価-2) : 処理量依存性

熱処理装置へのFeed量を変化させた場合の収率変動率として、下記式(2)から算出される収率変動率により評価した。

式(2) 収率変動率 = (Feed5kg/hr 収率 - Feed15kg/hr 収率) /

50

$\text{Feed } 5 \text{ kg/h}$  収率 × 100

(評価基準)

- A : 収率 1.5 未満
- B : 収率 1.5 以上 3.0 未満
- C : 収率 3.0 以上 5.0 未満
- D : 収率 5.0 以上

#### 【0142】

(評価 - 3) : 転写効率 (転写残濃度)

スタート用現像剤 T - 1、T - 2 を用いてキヤノン製フルカラー複写機 i R C 5 1 8 0 (サンプリング等に対応可能に改造した) で常温常湿 (23°、50% RH) 環境下で耐久画出し評価 (A4 横、10% 印字比率、2万枚) を行った。耐久初期及び 2 万枚後に、ベタ画像 (画像のトナー載り量を 0.6 mg/cm<sup>2</sup> となりように調整) を出力し、ベタ画像形成時の感光体ドラム上の転写残トナーを、透明なポリエステル製粘着テープによりテーピングして剥ぎ取った。該テープを紙に貼った後、X - R i t e カラ - 反射濃度計 (500 シリーズ) を用いて濃度測定して濃度 G とした。同じ紙に透明なポリエステル製粘着テープのみを貼った後、同様に濃度を測定して濃度 H とした。転写効率は濃度 G と濃度 H の差を用いて、以下の評価基準にて判断した。

(評価基準)

- A : 濃度差 0.05 未満
- B : 濃度差 0.05 以上 0.08 未満
- C : 濃度差 0.08 以上 0.15 未満
- D : 濃度差 0.15 以上 0.20 未満
- E : 濃度差 0.20 以上

#### 【0143】

評価 - 1, 2, 3 の結果より、本件のトナーの製造装置を使用した場合、高転写性のトナーが高収率で得ることが出来、しかも、トナーの製造装置はその処理量に影響されることは無い。

#### 【0144】

トナー粒子の物性及び評価結果は表 1、2、4 に、トナーの製造装置の運転条件は表 3 に記載した。

#### 【0145】

<参考例 2>

参考例 1において、トナーの製造装置の粉体流速加速手段内壁及び回転部材、導入部材に、多数の凹凸面を形成させた後、炭化クロムを含有するクロム合金をめっきした以外は同様にしてテストを行い、表 1、2、4 の結果を得た。

#### 【0146】

<参考例 3>

トナー微粉碎品 B - 1 を、トナーの製造装置である図 1 のフローにて、図 2、図 5 の構成にて、5 kg/h の Feed 量で処理を行いトナー粒子 A - 4 を得た。この時、攪拌手段である回転部材は図 8 の外周板ブレードタイプ (ブレード厚み 1 mm、枚数 120 枚) として周速 5 m/s で回転させた。また、装置運転時の気流 A は 2.5, 1.2 m<sup>3</sup>/min, 気流 B は 2.30, 4.5 m<sup>3</sup>/min, 気流 C はマイナス 1.0, 2.0 m<sup>3</sup>/min、気流 D はマイナス 1.0, 1.0 m<sup>3</sup>/min に設定し、プロワ - 風量を 1.2 m<sup>3</sup>/min として、搬送エアー供給管の弁は開放とした。

#### 【0147】

得られたトナー粒子 A - 4 を参考例 1 同様にテストを行い、表 1、2、4 の結果を得た。

#### 【0148】

<参考例 4 ~ 18>

参考例 1において、トナーの製造装置の運転条件を表 3 のように変更した以外は同様に

10

20

30

40

50

してテストを行い、表1、2、4の結果を得た。

【0149】

<実施例19>

参考例2において、粉体流速加速手段の出口に複数の穴を持つ拡散部材（開孔率40%、穴面積0.30cm<sup>2</sup>）を付加した以外は同様にしてテストを行い、表1、2、4の結果を得た。

【0150】

<比較例1>

参考例1において、拡散手段である回転体を取り除いた以外は同様にしてテストを行い、表1、2、4の結果を得た。 10

【0151】

【表1】

	Feed:5kg/hr				Feed:15kg/hr			
	4 μm以下		10 μm以上		4 μm以下		10 μm以上	
	重量平均径 (μm) (個数%)	(体積%)	(個数%)	(個数%)	重量平均徑 (μm) (個数%)	(体積%)	重量平均徑 (μm) (個数%)	(体積%)
参考例1	6.1	39.2	2.7	0.964	6.1	6.3	39.8	3.3
参考例2	6.0	39.1	2.1	0.965	5.8	6.1	69.5	2.5
参考例3	6.1	39.1	2.7	0.964	6.0	6.2	39.6	3.5
参考例4	6.2	39.9	3.1	0.969	7.1	6.4	39.9	4.2
参考例5	6.0	39.0	2.0	0.961	5.7	6.1	39.1	2.2
参考例6	5.8	41.2	1.7	0.959	9.7	5.9	40.9	1.8
参考例7	5.9	40.7	1.9	0.961	7.6	5.9	41.0	2.0
参考例8	6.2	38.8	2.9	0.972	6.0	6.5	36.1	4.5
参考例9	6.4	37.1	5.7	0.977	5.1	6.9	35.0	9.1
参考例10	6.0	39.6	2.2	0.962	5.7	6.1	40.3	2.9
参考例11	6.4	38.9	4.3	0.963	6.7	6.7	41.2	8.8
参考例12	6.2	40.0	3.1	0.964	6.1	6.4	39.7	5.3
参考例13	6.0	38.8	1.9	0.964	5.1	6.2	39.2	2.6
参考例14	6.3	40.6	4.9	0.965	4.9	6.6	39.9	8.9
参考例15	6.1	38.8	2.6	0.965	5.8	6.3	39.1	3.4
参考例16	6.2	38.7	3.3	0.966	5.0	6.6	37.2	5.0
参考例17	5.8	41.3	1.7	0.960	7.9	6.1	41.0	3.2
参考例18	6.3	38.1	3.9	0.965	6.2	6.7	40.0	9.3
実施例19	5.9	39.0	1.9	0.965	5.7	5.9	39.2	2.0
比較例1	7.8	39.9	11.8	0.959	6.7	11.3	36.2	21.4

【0 1 5 2】

【表2】

	Feed:5kg/hr						Feed:15kg/hr		
	重量平均径 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m以下 (個數%)	10 $\mu$ m以上 (体積%)	回收量 (kg)	重量平均径 ( $\mu$ m)	4 $\mu$ m以下 (個數%)	10 $\mu$ m以上 (体積%)	回收量 (kg)	
参考例1	6.0	30.9	0.7	17.2	6.0	30.7	0.8	16.7	
参考例2	6.0	30.4	0.6	18.0	6.0	30.7	0.7	17.5	
参考例3	6.0	30.8	0.8	16.9	6.0	30.5	0.8	16.5	
参考例4	6.0	29.8	0.4	18.1	6.0	30.0	0.5	17.4	
参考例5	5.9	31.6	0.4	18.6	5.9	31.8	0.5	18.0	
参考例6	5.9	31.8	0.4	18.8	5.9	31.8	0.4	18.6	
参考例7	5.9	31.2	0.5	18.8	5.9	30.9	0.4	18.0	
参考例8	6.0	30.4	0.6	17.1	6.0	30.0	0.5	16.4	
参考例9	6.1	30.9	0.8	16.9	6.1	30.7	0.8	16.2	
参考例10	6.0	31.1	0.6	18.0	6.0	30.9	0.6	17.5	
参考例11	6.1	31.4	0.8	16.3	6.1	30.8	0.7	15.5	
参考例12	6.1	30.7	0.6	16.5	6.1	31.0	0.6	16.1	
参考例13	6.0	30.5	0.5	18.2	6.0	30.7	0.5	17.9	
参考例14	6.0	30.9	0.6	16.6	6.0	31.0	0.7	15.9	
参考例15	6.0	30.1	0.5	17.5	6.0	30.2	0.4	17.0	
参考例16	6.0	29.9	0.3	16.8	6.0	30.3	0.4	16.0	
参考例17	6.0	29.2	0.2	16.9	6.0	30.0	0.3	16.2	
参考例18	6.1	31.4	0.6	16.5	6.1	31.1	0.6	15.7	
実施例19	6.0	30.6	0.6	18.8	6.0	30.8	0.6	18.5	
比較例1	6.1	31.2	0.7	13.2	6.2	28.8	0.8	9.8	

分級後粒度”～～／回收量

【0 1 5 3】

【表3】

	气流A		气流B		气流C		气流D		气流E		气流F		回転体		冷却水温	
	流量 m <sup>3</sup> /min	温度 °C	回転数 m/s	回転数 m/s	冷却水温 °C											
参考例1	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例2	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例3	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例4	0.8	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例5	1.5	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例6	1.2	25	4.5	160	2.0	0	1.0	0	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例7	1.2	25	4.5	200	2.0	-5	1.0	-5	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例8	1.2	25	4.5	300	2.0	-18	1.0	-18	1.0	25	12.0	10.0	10			
参考例9	1.5	25	4.0	400	2.0	-25	1.0	-25	1.0	25	12.0	15.0	0			
参考例10	1.2	25	4.5	230	2.5	-10	0.5	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例11	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	0.5	20			
参考例12	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	2.5	20			
参考例13	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	25.0	20			
参考例14	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	30.0	20			
参考例15	1.2	25	6.0	230	3.0	-10	1.5	-10	1.0	25	16.0	5.0	20			
参考例16	1.2	25	4.5	230	1.5	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
参考例17	1.2	25	4.5	230	3.5	-10	1.0	-10	1.0	25	16.0	5.0	20			
参考例18	1.2	25	4.5	230	2.0	10	1.0	10	1.0	25	16.0	5.0	20			
実施例19	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	5.0	20			
比較例1	1.2	25	4.5	230	2.0	-10	1.0	-10	1.0	25	12.0	-	20			

【0 1 5 4】

【表4】

	評価-1			評価-2			評価-3		
	5kg/hrFeed 収率	75.9 B	収率 ラック	2.9 C	変動率 ラック	ラック	濃度差 ラック	濃度差 ラック	15kg/hrFeed ラック
参考例1	78.2	B	75.9	C	2.9	B	0.07	B	0.07
参考例2	81.8	B	79.5	B	2.8	B	0.05	B	0.06
参考例3	76.8	C	75.0	C	2.4	B	0.06	B	0.07
参考例4	82.3	B	79.1	B	3.9	C	0.05	B	0.06
参考例5	84.5	B	81.8	B	3.2	C	0.09	C	0.11
参考例6	85.5	A	84.5	B	1.1	A	0.12	C	0.13
参考例7	85.5	A	81.8	B	4.3	C	0.10	C	0.11
参考例8	77.7	C	74.5	C	4.1	C	0.03	A	0.04
参考例9	76.8	C	73.6	C	4.1	C	0.02	A	0.03
参考例10	81.8	B	79.5	B	2.8	B	0.06	B	0.07
参考例11	74.1	C	70.5	C	4.9	C	0.05	B	0.06
参考例12	75.0	C	73.2	C	2.4	B	0.04	A	0.06
参考例13	82.7	B	81.4	B	1.6	B	0.05	B	0.07
参考例14	75.5	C	72.3	C	4.2	C	0.05	B	0.07
参考例15	79.5	B	77.3	C	2.9	B	0.06	B	0.08
参考例16	76.4	C	72.7	C	4.8	C	0.04	A	0.05
参考例17	76.8	C	73.6	C	4.1	C	0.11	C	0.12
参考例18	75.0	C	71.4	C	4.8	C	0.05	B	0.06
実施例19	85.5	A	84.1	B	1.6	B	0.05	B	0.05
比較例1	60.0	D	44.5	D	25.8	D	0.08	B	0.17

※粘着ラックのみでの濃度=0.0

## 【図面の簡単な説明】

## 【0155】

【図1】トナー製造工程を示すフロー図である。

【図2】本発明のトナー製造装置の一例を示す説明図である。

【図3】本発明のトナー製造装置の他の一例を示す説明図である。

【図4】粉体粒子拡散手段の一例を示す説明図である。

【図5】粉体粒子拡散手段の他の一例を示す説明図である。

【図6】拡散手段に用いる回転部材の一例を示す図である。

【図7】拡散手段に用いる回転部材の一例を示す図である。

【図8】拡散手段に用いる回転部材の一例を示す図である。

【図9】回転手段底面上に設置可能な導入部材の一例を示す図である。

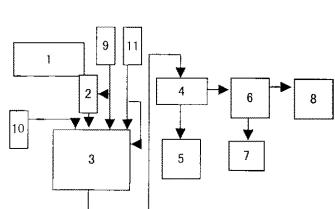
【図10】回転手段底面上に設置可能な導入部材の他の一例を示す図である。

【符号の説明】

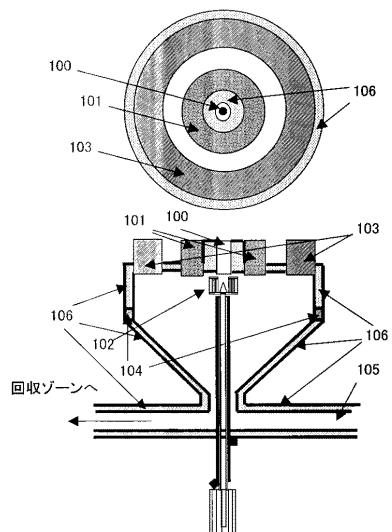
【0156】

1	原料ストッカー	
2	定量供給機	
3	表面改質装置	
4	回収装置	
5	製品ストッカー	10
6	バグ	
7	バグストッカー	
8	プロワー	
9	気流供給機（A，E）	
10	気流供給機（B）	
11	気流供給機（C，D）	
100	粉体／気流A供給ゾーン	
101	気流B供給ゾーン	
102	回転部材	
103	気流C噴射部	
104	気流D供給ゾーン	20
105	搬送エアー供給管	
106	冷却ジャケット	
107	気流A供給管	
108	トナー供給ゾーン	
109	気流E供給ゾーン	
110	回転用モーター	
111	シャフト	
112	シャフトガイド	
113	導入部材	

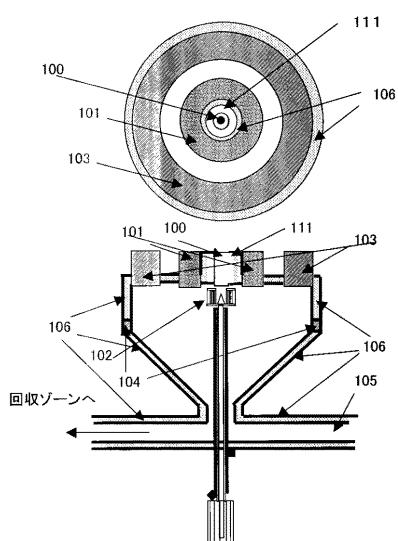
【図1】



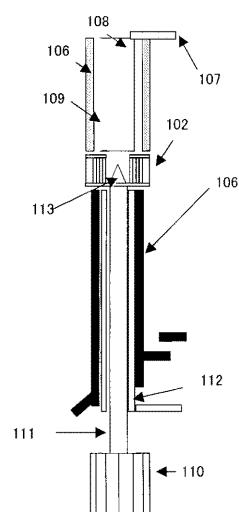
【図2】



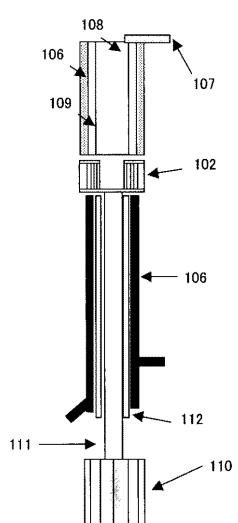
【図3】



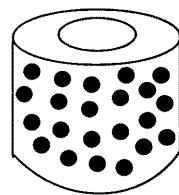
【図4】



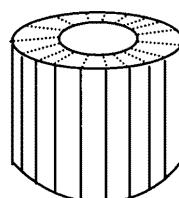
【図5】



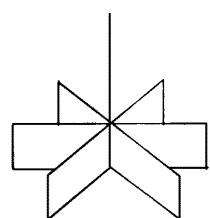
【図7】



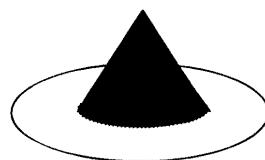
【図8】



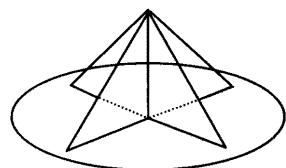
【図6】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大津 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開平11-216381(JP,A)

特開2005-195762(JP,A)

特開昭62-132534(JP,A)

特公昭41-008554(JP,B1)

実開平04-110395(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 113

B 01 J 2 / 00 - 2 / 30

B 29 B 17 / 00 - 17 / 04

C 08 J 11 / 00 - 11 / 28

B 02 C 13 / 00 - 13 / 31

B 02 C 18 / 00 - 18 / 44

B 05 B 1 / 00 - 3 / 18

B 05 B 7 / 00 - 9 / 08