

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6529231号
(P6529231)

(45) 発行日 令和1年6月12日(2019.6.12)

(24) 登録日 令和1年5月24日(2019.5.24)

(51) Int. Cl.		F I	
G03G	9/093	(2006.01)	G03G 9/093
G03G	9/08	(2006.01)	G03G 9/08 381
G03G	9/087	(2006.01)	G03G 9/087 325

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-178258 (P2014-178258)	(73) 特許権者	000005049 シャープ株式会社 大阪府堺市堺区匠町1番地
(22) 出願日	平成26年9月2日(2014.9.2)	(74) 代理人	100130029 弁理士 永井 道雄
(65) 公開番号	特開2016-51152 (P2016-51152A)	(74) 代理人	100160749 弁理士 飯野 陽一
(43) 公開日	平成28年4月11日(2016.4.11)	(74) 代理人	100166338 弁理士 関口 正夫
審査請求日	平成29年4月3日(2017.4.3)	(74) 代理人	100152054 弁理士 仲野 孝雅
		(72) 発明者	高塚 和樹 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセルトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー母粒子表面に、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子を融着させることによって被覆層を形成して、カプセルトナーを製造する方法において、

前記トナー母粒子は、結着樹脂として30以上45以下のガラス転移点を有するスチレン-アクリル共重合体樹脂を含み、前記樹脂微粒子は、前記結着樹脂のガラス転移点より5から20高いガラス転移点であって、50以上60以下のガラス転移点を有するスチレン-アクリル共重合体樹脂を含み、

前記トナー母粒子の体積平均粒径が6.8μm以上8μm以下であり、前記樹脂微粒子の体積平均粒径が0.05μm以上0.25μm以下であり、

前記カプセルトナーの体積平均粒径をA[μm]とするととき、粒径が(0.5×A)μm以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下であることを特徴とするカプセルトナーの製造方法。

【請求項2】

粒径が(1.5×A)μm以上であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のカプセルトナーの製造方法。

【請求項3】

前記カプセルトナーの円形度が、0.90以上0.95以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のカプセルトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カプセルトナーの製造方法に関し、クリーニング性を著しく損なうことなく現像ムラの発生を抑制できるカプセルトナーの製造方法に関するものである。なお、本発明のカプセルトナーの製造方法は、電子写真方式の画像形成装置に好適に使用できるトナーの製造方法である。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式を利用した画像形成装置では、例えば帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電及び定着の各工程を経ることにより画像が形成される。帯電工程で、回転駆動される感光体の表面を帯電装置によって均一に帯電し、露光工程で、帯電した感光体表面に露光装置によってレーザー光が照射され、感光体表面に静電潜像が形成される。次に現像工程で、感光体表面の静電潜像が現像装置によって現像剤を用いて現像されて感光体表面にトナー像が形成され、転写工程で、感光体表面のトナー像が転写装置によって転写材上に転写される。その後、定着工程で、定着装置で加熱されることによって、トナー像が転写材上に定着される。また、画像形成動作後に感光体表面上に残留した転写残留トナーは、クリーニング工程で、クリーニング装置により除去されて所定の回収部に回収され、除電工程で、クリーニング後の感光体表面における残留電荷が、次の画像形成に備えるために、除電装置により除電される。

【0003】

このような画像形成装置において省エネルギー化を達成するために、軟化温度の低い結着樹脂を含むトナーを用い、低温定着を行う方法がある。低温定着を行うことで、定着装置に供給する電力を抑えることができる。しかしながら、軟化温度の低い結着樹脂を含むトナーは、熱により融着しやすく、耐ブロッキング性が低下する。

【0004】

軟化温度の低い結着樹脂を含むコア粒子の表面に対して、コア粒子よりも軟化温度が高く耐熱性の高い樹脂で被覆する表面改質処理を行うことで、トナーの低温定着性を損なわずに、耐ブロッキング性を向上させる方法がある。

【0005】

例えば、特許文献1には、軟化温度の低いトナー母粒子表面に軟化温度の高い樹脂微粒子を被覆した後、機械的衝撃力を付与することにより軟化温度の高い樹脂微粒子からなる被覆層を形成（樹脂微粒子を固着）し、低温定着性と耐ブロッキング性を向上させたカプセルトナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平2-208661号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載のカプセルトナーは、現像槽内で長時間攪拌すると、被覆層から樹脂微粒子が剥離して、剥離した樹脂微粒子が現像ローラ表面に付着（融着）する問題があった。特に低温定着性を向上させるために、樹脂微粒子のガラス転移点を低くすればするほど、現像ローラ表面に樹脂微粒子が付着（融着）しやすくなり、樹脂微粒子の付着（融着）量が多くなり、その結果、現像ムラなどの画像欠陥が発生する問題があった。

【0008】

樹脂微粒子の剥離を抑えることは、カプセルトナーの製造工程において、機械的衝撃力を強くすることによって、樹脂微粒子をトナー母粒子表面に強固に固着（膜化）させるこ

10

20

30

40

50

とにより達成できるものの、機械的衝撃力を強くすると、トナーが著しく球形化してクリーニング不良が発生する問題があった。

【0009】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、クリーニング性を著しく損なうことなく現像ムラの発生を抑制できるカプセルトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討したところ、機械的衝撃力を用いて、トナー母粒子表面に樹脂微粒子を被膜化させて得られるカプセルトナーにおいては、粒径が小さいほど質量も小さくなるので、樹脂微粒子に対して十分なエネルギーを与えることが困難になり、膜強度が低くなる傾向にあることが分かった。例えば、粒径が4 μm以下のトナーは、8 μm以上のトナーの約8分の1以下の質量しかないため、衝撃エネルギーによる局所的発熱量が質量に比例して少なくなり、樹脂微粒子の融着（膜化）が不十分になる。そこで、本発明者は、粒径が相対的に小さいカプセルトナー、即ち樹脂微粒子が剝離しやすいカプセルトナーの含有量を少なくすることにより現像ムラの発生を防止できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0011】

また、本発明者が更に検討したところ、トナーの粒径が大きいほど、衝撃エネルギーによる局所的発熱量が多くなり、球形化が進行する（円形度が高くなる）ことが分かった。そこで、本発明者は、製造されたカプセルトナーから、粒径が相対的に大きいカプセルトナー、即ち球形化が著しいカプセルトナーを除去することで、クリーニング不良の発生を防止できることを見出した。

20

【0012】

即ち、本発明のカプセルトナーの製造方法は、トナー母粒子表面に、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子を融着させることによって被覆層を形成して、カプセルトナーを製造する方法において、

前記トナー母粒子は、結着樹脂として30以上45以下のガラス転移点を有するスチレン-アクリル共重合体樹脂を含み、前記樹脂微粒子は、前記結着樹脂のガラス転移点より5から20高いガラス転移点であって、50以上60以下のガラス転移点を有するスチレン-アクリル共重合体樹脂を含み、

30

前記トナー母粒子の体積平均粒径が6.8 μm以上8 μm以下であり、前記樹脂微粒子の体積平均粒径が0.05 μm以上0.25 μm以下であり、

前記カプセルトナーの体積平均粒径をA [μm]とすると、粒径が(0.5 × A) μm以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下であることを特徴とする。

【0013】

本発明のカプセルトナーの製造方法の好適例においては、粒径が(1.5 × A) μm以上であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下である。

【0014】

本発明のカプセルトナーの製造方法の他の好適例においては、前記カプセルトナーの円形度が、0.90以上0.95以下である。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、体積平均粒径の半分以下の粒径を持つカプセルトナーの割合を全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下にすることで、クリーニング性を著しく損なうことなく現像ムラの発生を抑制できるカプセルトナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1. カプセルトナー

以下に、本発明のカプセルトナーを詳細に説明する。本発明のカプセルトナーは、トナ

50

母粒子と、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子を該トナー母粒子表面に融着させることによって形成される被覆層とを備えるカプセルトナーにおいて、前記カプセルトナーの体積平均粒径をA [μm]とすると、粒径が $(0.5 \times A) \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下であることを特徴とする。

【0017】

本発明のカプセルトナーにおいては、該カプセルトナーの体積平均粒径をA [μm]とすると、粒径が $(0.5 \times A) \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下であることを要する。体積平均粒径の半分以下の粒径を持つカプセルトナーの割合を全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下にすることで、現像ムラ発生の原因となる被覆層からの樹脂微粒子の剥離を抑えることができる。

10

【0018】

粒径が $(0.5 \times A) \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合を調整する方法としては、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させた後、風力分級機で分級する方法や、予めトナー母粒子を風力分級機で分級することにより、粒径が $(0.5 \times A) \mu\text{m}$ 以下のトナー母粒子の割合を調整した後、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させる方法などがある。

【0019】

また、本発明のカプセルトナーにおいては、粒径が $(1.5 \times A) \mu\text{m}$ 以上であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下であることが好ましい。体積平均粒径の1.5倍以上の粒径を持つカプセルトナーの割合を全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下にすることで、トナーの球形化に起因するクリーニング不良の発生を高レベルで抑制できる。

20

【0020】

粒径が $(1.5 \times A) \mu\text{m}$ 以上であるカプセルトナーの割合を調整する方法としては、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させてから分級する方法や、予めトナー母粒子を分級することにより、粒径が $(1.5 \times A) \mu\text{m}$ 以上のトナー母粒子の割合を調整してから、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させる方法などがある。

【0021】

カプセルトナーは、被覆層を形成させる目的で、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子を該トナー母粒子表面に融着させる工程を経て製造されるため、トナー母粒子どうしの意図しない融着が一部で起こり、得られるトナーの粒度分布は広がる傾向があるので、粒径が $(0.5 \times A) \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合を全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下にしたり、粒径が $(1.5 \times A) \mu\text{m}$ 以上であるカプセルトナーの割合を全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下にしたりするためには、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させた後、分級を行うことにより粒度調整を行うことが好ましい。

30

【0022】

本発明のカプセルトナーにおいては、カプセルトナーの円形度が0.90以上0.95以下であることが好ましい。カプセルトナーの円形度が0.95以下であれば、クリーニング不良の発生をより確実に抑えることができる。一方、カプセルトナーの円形度が0.90未満では、帯電安定性が低下する場合がある。

40

【0023】

なお、本発明において、カプセルトナーの円形度は、以下のように算出できる。

界面活性剤が約0.1mg溶解している水10mlに、試料5mgを分散させて分散液を調製し、周波数20kHz、出力50Wの超音波を分散液に5分間照射して、分散液中の試料濃度を5000~20000個/ μl とする。フロー式粒子像分析装置FPIA-3000(シスメックス社製)を用い、下記式(1)に基づいて、円形度を測定する。得られた円形度の測定結果を用い、測定したm個の試料の円形度の総和を、測定した粒子数nで除したものをトナー母粒子の円形度又はカプセルトナーの円形度とする。

50

(円形度) = (粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長) / (粒子の投影像の周囲の長さ) ··· (1)

【0024】

本発明のカプセルトナーは、体積平均粒子径が3 μm以上11 μm以下であることが好ましい。

【0025】

本発明のカプセルトナーは、電子写真方式を利用する画像形成装置において現像剤として使用できるが、樹脂微粒子被覆層を備えるトナー母粒子を一成分現像剤として使用してもよいし、該トナー母粒子に外添剤を外添したものを一成分現像剤として使用してもよい。また、本発明のカプセルトナーとキャリアの混合物を二成分現像剤として使用することもできる。

10

【0026】

外添剤は、トナーに流動性を付与すると共にトナーの帯電量を制御する機能を有しており、例えば、シリカ、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等が挙げられ、シリコーン樹脂、シランカップリング剤等により表面処理(疎水化处理)されているものが好ましい。

【0027】

本発明のカプセルトナーを二成分現像剤として用いる場合、カプセルトナーとキャリアとを混合することにより、二成分現像剤を調製することができる。ここで、混合装置としては、例えばV型混合機(商品名:V-5、株式会社徳寿工作所製)等の粉体混合器が使用できる。また、カプセルトナーとキャリアの配合比としては、例えば10:90~5:95の質量比であることが好ましい。なお、キャリアとしては、特に限定されず、二成分現像剤に通常使用されるキャリアを使用でき、例えば、フェライトキャリア等が挙げられる。

20

【0028】

(トナー母粒子)

トナー母粒子は、通常、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含む。

【0029】

結着樹脂としては、ポリエステル樹脂やスチレン-アクリル共重合体樹脂等が使用できる。結着樹脂は、公知の方法によって製造できるが、例えば、スチレン-アクリル共重合体樹脂の原料として使用できるモノマーとしては、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、-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン等のスチレン誘導体や、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、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誘導体、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2-エチルヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエステル等のメタクリル酸誘導体が挙げられる。更に、無水マレイン酸、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、マレイン酸モノフェニルエステル、マレイン酸モノアリルエステル、ジビニルベンゼン等のビニルモノマーを使用してもよい。

30

40

【0030】

結着樹脂のガラス転移点は、30以上50以下が好ましい。結着樹脂のガラス転移点が30未満であると、画像形成装置内部においてカプセルトナー粒子同士が熱凝集するブロッキングを発生しやすくなり、保存安定性が低下するおそれがある。結着樹脂のガラス転移点が50を超えると、低温定着性が損なわれるおそれがある。

【0031】

着色剤としては、電子写真分野で常用されるカーボンブラックや有機顔料等が使用できる。

【0032】

50

黒色の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト及びマグネタイト等が使用できる。

【0033】

イエローの着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185等が使用できる。

10

【0034】

マゼンタの着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222等が使用できる。

【0035】

シアン着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー16

20

【0036】

着色剤の使用量は特に制限されないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して5質量部以上10質量部以下である。着色剤は、結着樹脂中に均一に分散させるために、マスターバッチ化して用いてもよい。

【0037】

離型剤としては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトプロシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、合成エステルワックス等が使用できる。離型剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、結着樹脂100質量部に対して2質量部以上20質量部以下が好ましい。

30

【0038】

トナー母粒子は、必要に応じて電荷制御剤を添加してもよい。電荷制御剤としてはこの分野で常用される正電荷制御用及び負電荷制御用の電荷制御剤を使用できる。

【0039】

正電荷制御用の電荷制御剤としては、例えば、四級アンモニウム塩、ピリミジン化合物、トリフェニルメタン誘導体、グアニジン塩、アミジン塩等が使用できる。負電荷制御用の電荷制御剤としては、例えば、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、サリチル酸及びその誘導体の金属錯体及び金属塩(金属はクロム、亜鉛、ジルコニウム等)、有機ベントナイト化合物、ホウ素化合物等が使用できる。

40

【0040】

電荷制御剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは、結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上3質量部以下である。

【0041】

トナー母粒子の体積平均粒径は、4 μ m以上8 μ m以下が好ましい。

【0042】

(被覆層)

本発明のカプセルトナーにおいて、被覆層は、機械的衝撃力を用いて樹脂微粒子を該トナー母粒子表面に融着させることによって被膜化して形成される。ここで、上記被覆層の形成に使用される樹脂微粒子としては、例えば、スチレン-アクリル共重合体樹脂を含め

50

たアクリル系樹脂等が使用できる。

樹脂微粒子は、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、スチレン系モノマーを用いて、乳化重合やソープフリー重合などの公知の方法によって製造できる。

アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2 - クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸誘導体を使用できる。

メタクリル系モノマーとしては、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 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエステル等のメタクリル酸誘導体を使用できる。

スチレン系モノマーとしては、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、 β - メチルスチレン、p - エチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン等のスチレン誘導体を使用できる。

【0043】

樹脂微粒子のガラス転移点は、結着樹脂のガラス転移点より 5 から 20 高いことが好ましく、50 以上 70 以下が好ましい。

【0044】

樹脂微粒子の体積平均粒径は、0.05 μ m 以上 0.5 μ m 以下が好ましい。

【0045】

本発明のカプセルトナーにおいては、トナー母粒子 100 質量部に対する樹脂微粒子の混合割合は、2 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

【0046】

2. カプセルトナーの製造方法

本発明のカプセルトナーの製造方法は、トナー母粒子を作製するトナー母粒子作製工程と、乾燥された樹脂微粒子を得る樹脂微粒子調製工程と、トナー母粒子表面に樹脂微粒子を被覆させる複合粒子形成工程と、複合粒子に機械的衝撃力を付与するカプセルトナー粒子形成工程と、カプセルトナーの粒度分布を調整する分級工程と、必要に応じて外添剤を外添する外添工程とを含む。

【0047】

(1) トナー母粒子作製工程

トナー母粒子作製工程では、トナー母粒子を作製する。トナー母粒子の作製方法としては、例えば、混練粉碎法等の乾式法、並びに懸濁重合法、乳化凝集法、分散重合法、溶解懸濁法及び熔融乳化法等の湿式法が挙げられる。以下、混練粉碎法によってトナー母粒子を作製する方法を記載する。

【0048】

トナー母粒子を粉碎法で作製する場合には、結着樹脂、着色剤及び他の添加剤を含むトナー母粒子原料を、混合機で乾式混合した後、混練機によって熔融混練することによって熔融混練物を得る。この熔融混練物を冷却固化し、固化物を粉碎機で粉碎することによって微粉碎物を得る。その後、必要に応じて分級等によって粒度調整を行い、トナー母粒子を得る。

【0049】

混合機としては公知のものを使用でき、例えば、ヘンシェルミキサ（商品名、三井鉱山株式会社製）、スーパーミキサ（商品名、株式会社カワタ製）等が挙げられる。

混練機としては公知のものを使用でき、例えば、PCM - 65 / 87、PCM - 30（以上いずれも商品名、株式会社池貝製）等の二軸混練機や、ニーデックス（商品名、三井鉱山株式会社製）等のオープンロール混練機が挙げられる。

粉碎機としては、例えば、超音速ジェット気流を利用して粉碎するカウンタージェットミル AFG（商品名、ホソカワミクロン社製）等が挙げられる。

分級機としては、例えば、ロータリー式分級機 TSP セパレータ（商品名、ホソカワミ

10

20

30

40

50

クロン社製)等が挙げられる。

【0050】

(2) 樹脂微粒子調製工程

樹脂微粒子製造工程では、乾燥した樹脂微粒子を製造する。例えば、樹脂微粒子原料である樹脂をホモジナイザー等で乳化分散する方法や、乳化重合やソープフリー乳化重合等の方法でモノマーを重合させる方法により、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の体積平均粒径となる樹脂微粒子を形成させ、スプレードライ等の方法で樹脂微粒子を乾燥させることにより得ることができる。

【0051】

(3) 複合粒子形成工程

複合粒子形成工程は、トナー母粒子表面に樹脂微粒子を被覆させて複合粒子を形成させる工程である。例えば、ヘンシェルミキサ(商品名:FM20C、三井鉱山株式会社製)の中に、トナー母粒子と樹脂微粒子を投入し、攪拌羽根の先端部の周速が $20\sim 30\ \text{m/s}$ の速度で、 $3\sim 5$ 分間攪拌させる方法が使用できる。トナー母粒子と樹脂微粒子の混合比としては、トナー母粒子表面を樹脂微粒子で完全に且つ薄く被覆する程度の混合比が好ましく、トナー母粒子100質量部に対して樹脂微粒子 $2\sim 5$ 質量部の比率で混合されるのが好ましい。

【0052】

(4) カプセルトナー粒子形成工程

カプセルトナー粒子形成工程は、複合粒子に機械的衝撃力を付与することにより、樹脂微粒子をトナー母粒子表面に融着させて膜化して被覆層を形成させて、カプセルトナー粒子を形成させる工程である。複合粒子に機械的衝撃力を付与する装置として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム(商品名:NHS-1型、株式会社奈良機械製作所製)が使用できる。

【0053】

(5) 分級工程

分級工程は、カプセルトナーの粒度分布を調整する工程で、粒径が $(0.5 \times A)\ \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下になるように、好ましくは粒径が $(0.5 \times A)\ \mu\text{m}$ 以下であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上3質量%以下で且つ粒径が $(1.5 \times A)\ \mu\text{m}$ 以上であるカプセルトナーの割合が全カプセルトナー中0質量%以上1質量%以下になるように、風力分級機を用いて分級を行う。分級機としては、例えば、ロータリー式分級機TSPセパレータ(商品名、ホソカワミクロン社製)等が挙げられる。

【0054】

(6) 外添工程

外添工程では、カプセルトナー粒子と外添剤を混合機で混合することにより、カプセルトナー粒子表面に外添剤を付着させる工程である。外添剤としては、シランカップリング剤で疎水化処理した一次粒子径が $7\ \text{nm}\sim 20\ \text{nm}$ のシリカ微粒子や酸化チタン微粒子等が使用できる。混合機としては公知のものを使用でき、例えば、ヘンシェルミキサ(商品名、三井鉱山株式会社製)、スーパーミキサ(商品名、株式会社カワタ製)等が挙げられる。

【実施例】

【0055】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0056】

[結着樹脂、トナー母粒子及び樹脂微粒子のガラス転移点]

示差走査熱量計(商品名: DSC220、セイコー電子工業株式会社製)を用い、日本工業規格(JIS)K7121-1987に準じ、試料 $1\ \text{g}$ を昇温速度毎分 10 で加熱してDSC曲線を測定した。得られたDSC曲線のガラス転移に相当する吸熱ピークの高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ピークの立ち上がり部分から頂点までの

10

20

30

40

50

曲線に対して勾配が最大になるような点で引いた接線との交点からガラス転移点 (T_g) を求めた。

【0057】

[結着樹脂の軟化温度 (T_m)]

流動特性評価装置 (商品名: フローテスター CFT-100C、株式会社島津製作所製) を用い試料 1 g を昇温速度毎分 6 で加熱し、荷重 20 kgf/cm^2 ($9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$) を与えてダイ (ノズル口径 1 mm、長さ 1 mm) から試料を流出させた。試料の流出が開始された温度を流出開始温度 (T_{fb}) とし、試料の半分量が流出したときの温度を軟化温度 (T_m) とした。

【0058】

[離型剤の融点]

示差走査熱量計 (商品名: DSC220、セイコー電子工業株式会社製) を用い、試料 (離型剤) 1 g を温度 20 から昇温速度毎分 10 で 200 まで加熱し、次いで 200 から 20 に急冷させる操作を 2 回繰返し、DSC 曲線を測定した。2 回目の操作で測定した DSC 曲線の融解に相当する吸熱ピークの温度を離型剤の融点とした。

【0059】

[トナー母粒子及びカプセルトナーの体積平均粒径、粒度分布及び変動係数]

電解液 (商品名: ISOTON-II、ベックマン・コールター株式会社製) 50 ml に、試料 20 mg 及びアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム 1 ml を加え、超音波分散器 (商品名: 卓上型 2 周波超音波洗浄器 VS-D100、アズワン株式会社製) を用い周波数 20 kHz で 3 分間分散処理し、測定用試料とした。この測定用試料について、粒度分布測定装置 (商品名: Multisizer 3、ベックマン・コールター株式会社製) を用い、アパーチャ径: 100 μm 、測定粒子数: 50000 カウントの条件下に測定を行い、試料粒子の体積粒度分布から体積平均粒径、粒度分布及び変動係数を求めた。

なお、粒径が体積平均粒径 A [μm] の 0.5 倍以下のカプセルトナーの割合、及び、粒径が体積平均粒径 A [μm] の 1.5 倍以上のカプセルトナーの割合については、粒度分布測定装置 (商品名: Multisizer 3、ベックマン・コールター株式会社製) に備わるソフトを用いて、体積粒度分布データより算出した。

【0060】

[樹脂微粒子の体積平均粒径]

レーザ回折・散乱法粒度分布測定装置 (商品名: マイクロトラック MT3000、日機装株式会社製) を用いて測定を行った。試料の凝集を防ぐため、ファミリーフレッシュ (花王株式会社製) の水溶液中に測定試料が分散した分散液を投入・攪拌後、装置に注入し、2 回測定を行い、平均を求めた。測定条件は、測定時間: 30 秒、粒子屈折率: 1.4、粒子形状: 非球形、溶媒: 水、溶媒屈折率: 1.33 とした。測定試料の体積粒度分布を測定し、測定結果から累積体積分布における小粒径側からの累積体積が 50% になる粒径を試料の体積平均粒径 (μm) として算出した。

【0061】

[樹脂微粒子の酸価]

樹脂微粒子の酸価は、中和滴定法によって測定した。テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に、試料 5 g を溶解させ、指示薬としてフェノールフタレインのエタノール溶液を数滴加えた後、0.1 モル/L の水酸化カリウム (KOH) 水溶液で滴定を行なった。試料溶液の色が無色から紫色に変化した点を終点とし、終点に達するまでに要した水酸化カリウム水溶液の量と滴定に供した試料の重量とから、酸価 (mg KOH/g) を算出した。

【0062】

< 実施例 1 >

(1) トナー母粒子作製工程

・スチレン-アクリル共重合体樹脂 (商品名: XPA9990、三井化学社製、ガラス転移点 45、軟化温度 120) 100 質量部

10

20

30

40

50

- ・カーボンブラック（商品名：MA-100、三菱化学社製）5質量部
- ・離型剤（商品名：フィッシャートロプシュワックス、日本精蝋株式会社製、融点95）6質量部

上記に示すトナー母粒子原料を、ヘンシェルミキサ（商品名：FM20C、三井鉱山株式会社製）に投入し、攪拌羽根の先端部の周速が40m/秒の速度で、5分間攪拌混合した後、2軸押出機（商品名：PCM-30、株式会社池貝製）により熔融混練して熔融混練物を得た。この熔融混練物を冷却ベルトにて冷却後、2mmのスクリーンを有するスピードミルで粗粉碎し、カウンタージェットミルAFG（商品名、ホソカワミクロン社製）とロータリー式分級機TSPセパレータ（商品名、ホソカワミクロン社製）を用いて、微粉碎及び分級することによって、体積平均粒径が6.8 μ mであり、変動係数が25%のトナー母粒子C1を得た。

10

【0063】

(2) 樹脂微粒子調製工程

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、及び冷却管を備えた反応容器に、脱イオン水168質量部を仕込み、80℃まで昇温する。これに脱イオン水252質量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル1質量部、スチレン75質量部及びn-ブチルアクリレート25質量部からなるモノマー混合液と、ペルオキシ二硫酸アンモニウム1質量部、n-ドデシルメルカプタン0.2質量部及び脱イオン水62質量部からなる開始剤水溶液とを同時に110分かけて滴下し、更に60分間攪拌した後、反応を終了させた。得られたラテックスをスプレードライヤー（商品名：マイクロミストドライヤーMDL-050型、藤崎電機株式会社製）を用いて熱風乾燥し粉碎することによって、ガラス転移点が60℃、軟化温度95℃、粒子径が0.15 μ mのほぼ単分散の樹脂微粒子A1を得た。

20

【0064】

(3) 複合粒子形成工程

ヘンシェルミキサ（商品名：FM20C、三井鉱山株式会社製）の中に、トナー母粒子C1を100質量部と、樹脂微粒子A1を3質量部投入し、攪拌羽根の先端部の周速が25m/秒の速度で、5分間攪拌混合することによって、トナー母粒子C1表面に樹脂微粒子A1を均一に付着させた複合粒子CA1を得た。

【0065】

(4) カプセルトナー粒子形成工程

ハイブリダイゼーションシステム（商品名：NHS-3型、株式会社奈良機械製作所製）の中に、複合粒子CA1を投入し、回転攪拌手段の最外周における周速度を100m/秒に設定して15分間攪拌混合することによって、機械的衝撃力を複合粒子CA1に与え、トナー母粒子C1表面に樹脂微粒子A1を融着させることによって該樹脂微粒子A1を膜化させ、樹脂微粒子A1の被覆層を備えるカプセルトナー粒子T1を得た。

30

【0066】

(5) 分級工程

風力分級機としてロータリー式分級機TSPセパレータ（商品名、ホソカワミクロン社製）を用いて、粒径が体積平均粒径A [μ m]の0.5倍以下であるカプセルトナーの含有量が0.2質量%、粒径が体積平均粒径A [μ m]の1.5倍以上であるカプセルトナーの含有量が0質量%となるように、カプセルトナー粒子T1の粒度分布を調整することにより、体積平均粒径が6.5 μ m、変動係数が20%のカプセルトナー粒子T1を得た。

40

【0067】

(6) 外添工程

カプセルトナー粒子T1を100質量部と、外添剤として1次粒子の平均粒径が12nmの疎水性シリカ微粒子を2質量部、ヘンシェルミキサ（商品名：FM20C、三井鉱山株式会社製）に投入し、攪拌羽根の先端部の周速が30m/秒の速度で3分間攪拌混合し、実施例1のカプセルトナーT1を得た。

【0068】

50

なお、実施例 1 のカプセルトナー T 1 に関して、体積平均粒径 A、粒径が 0.5 A 以下のカプセルトナーの含有量、粒径が 1.5 A 以上のカプセルトナーの含有量及び円形度を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

< 実施例 2 ~ 実施例 2 1 >

カプセルトナーの体積平均粒径 A (μm)、粒径が 0.5 A (μm) 以下のカプセルトナーの含有量及び粒径が 1.5 A (μm) 以上のカプセルトナーの含有量を表 1 に示される値になるように調整した点や樹脂微粒子の種類を変更した点以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、実施例 2 ~ 実施例 2 1 のカプセルトナー T 2 ~ T 2 1 を作製した。カプセルトナー T 2 ~ T 2 1 に関して、体積平均粒径 A、粒径が 0.5 A 以下のカプセルトナーの含有量、粒径が 1.5 A 以上のカプセルトナーの含有量、樹脂微粒子の種類と添加量、及び、円形度を表 1 に示す。

10

【 0 0 7 0 】

< 比較例 1 ~ 比較例 9 >

カプセルトナーの体積平均粒径 A (μm)、粒径が 0.5 A (μm) 以下のカプセルトナーの含有量及び粒径が 1.5 A (μm) 以上のカプセルトナーの含有量を表 1 に示される値になるように調整した点や樹脂微粒子の種類を変更した点以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、比較例 1 ~ 比較例 9 のカプセルトナー T 2 2 ~ T 3 0 を作製した。カプセルトナー T 2 2 ~ T 3 0 に関して、体積平均粒径 A、粒径が 0.5 A 以下のカプセルトナーの含有量、粒径が 1.5 A 以上のカプセルトナーの含有量、樹脂微粒子の種類と添加量、及び、円形度を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 1 】

なお、樹脂微粒子 A 2 ~ A 3 の調製工程については、以下に説明する。

【 0 0 7 2 】

(1) 樹脂微粒子 A 2 の調製工程

ポリオキシエチレンアルキルエーテルを 1.8 質量部に変更した点以外は、樹脂微粒子 A 1 と同様の方法に従い、樹脂微粒子 A 2 を調製し、ガラス転移点が 60、軟化温度 93、粒子径が 0.10 μm のほぼ単分散の樹脂微粒子 A 2 を得た。

【 0 0 7 3 】

(2) 樹脂微粒子 A 3 の調製工程

ポリオキシエチレンアルキルエーテルを 0.5 質量部に変更した点以外は、樹脂微粒子 A 1 と同様の方法に従い、樹脂微粒子 A 2 を調製し、ガラス転移点が 60、軟化温度 96、粒子径が 0.25 μm のほぼ単分散の樹脂微粒子 A 3 を得た。

30

【 0 0 7 4 】

実施例及び比較例のカプセルトナーを用いて 2 成分現像剤を作製し、以下の評価を行った。2 成分現像剤は、体積平均粒子径 50 μm のフェライトキャリアとカプセルトナーとを、トナー濃度が 7 質量%になるように混合した。

【 0 0 7 5 】

< 評価方法 >

[クリーニング性の評価方法]

上記 2 成分現像剤を、2 成分現像装置を有する市販複写機 (商品名 : MX - 5 1 1 1 F N、シャープ株式会社製) の現像ユニットに充填し、温度 20、湿度 60 % の環境下で、印字率 5 % の A 4 テキスト画像の 1 万枚連続プリントテストを行い、プリント画像を確認した。

40

また、連続プリントテスト後に感光体を取り外し、クリーニングブレードとの接触部から下流側において感光体表面に残るトナーを透明テープで採取し、クリーニング不良に起因する感光体表面のトナーの有無を目視で観察した。

クリーニング性の評価基準は以下の通りである。

: 良好。プリント画像と感光体表面ともに、クリーニング不良に起因するトナーが確認できない。

50

：実用上問題なし。プリント画像ではクリーニング不良に起因するトナーが確認できないが、感光体表面ではクリーニング不良に起因するトナーがわずかに確認される。

×：不良。プリント画像と感光体表面ともに、クリーニング不良に起因するトナーが確認される。

【0076】

[現像ムラ]

上記2成分現像剤を、2成分現像装置を有する市販複写機(商品名：MX-5111FN、シャープ株式会社製)の現像ユニットに充填し、記録媒体(商品名：PPC用紙SF-4AM3、シャープ株式会社製)上に、10個のトナー画像(一辺が10mmの正方形)が現像ローラの軸方向に等間隔(10mm間隔)で配置されるようにプリントした。

なお、プリントされる10個のトナー画像の画像濃度が同一濃度となるように、画像データとして、10個のベタ画像が同一濃度(ベタ画像：255)となる画像データ(JPEGデータ)を使用し、10個のトナー画像の画像濃度については、反射濃度計(商品名：RD918、マクベス社製)を用いて測定した。

現像ムラの評価基準は以下の通りである。

：良好。10個のトナー画像の画像濃度のうち、最大値に対する最小値の比が95%以上で、かつ、画像濃度ムラ(画像濃度の不均一)が目視で確認できない。

：実用上問題なし。10個のトナー画像の画像濃度のうち、最大値に対する最小値の比が95%未満であるものの、画像濃度ムラ(画像濃度の不均一)が目視で確認できない。

×：不良。10個のトナー画像の画像濃度のうち、最大値に対する最小値の比が95%未満、かつ、画像濃度ムラ(画像濃度の不均一)が目視で確認される。

【0077】

10

20

【表 1】

表1	カプセルナー			樹脂微粒子		評価		
	体積平均粒径A(μm)	粒径が0.5A(μm)以下のカプセルナーの含有量(質量%)	粒径が1.5A(μm)以上のカプセルナーの含有量(質量%)	円形度	種類	添加量(質量部)	現象ムラ	クリーニング性
実施例1	6.5	0.2	0.0	0.93	A1	3	○	○
実施例2	6.5	0.8	0.0	0.93	A1	3	○	○
実施例3	6.4	1.3	0.0	0.93	A1	3	○	○
実施例4	6.3	3.0	0.0	0.93	A1	3	○	○
実施例5	6.4	2.9	0.3	0.93	A1	3	○	○
実施例6	6.5	2.8	1.0	0.93	A1	3	○	○
実施例7	6.6	2.8	2.3	0.93	A1	3	○	△
実施例8	5.7	0.3	0.0	0.90	A2	3	○	○
実施例9	5.7	1.1	0.0	0.90	A2	3	○	○
実施例10	5.6	1.6	0.0	0.90	A2	3	○	○
実施例11	5.5	2.9	0.0	0.90	A2	3	○	○
実施例12	5.5	2.7	0.5	0.90	A2	3	○	○
実施例13	5.6	2.6	0.9	0.90	A2	3	○	○
実施例14	5.6	2.6	1.9	0.90	A2	3	○	△
実施例15	7.4	0.2	0.0	0.95	A3	3	○	○
実施例16	7.4	0.8	0.0	0.95	A3	3	○	○
実施例17	7.4	1.3	0.0	0.95	A3	3	○	○
実施例18	7.3	3.0	0.0	0.95	A3	3	○	○
実施例19	7.3	2.9	0.6	0.95	A3	3	○	○
実施例20	7.4	2.8	1.0	0.95	A3	3	○	○
実施例21	7.6	2.8	2.8	0.95	A3	3	○	△
比較例1	6.5	3.8	0.0	0.93	A1	3	x	○
比較例2	6.5	4.2	1.8	0.93	A1	3	x	△
比較例3	6.5	3.3	5.0	0.93	A1	3	x	x
比較例4	5.7	4.0	0.0	0.90	A2	3	x	○
比較例5	5.7	4.8	2.1	0.90	A2	3	x	△
比較例6	5.7	3.9	4.8	0.90	A2	3	x	x
比較例7	7.4	3.5	0.0	0.95	A3	3	x	○
比較例8	7.4	3.8	3.5	0.95	A3	3	x	△
比較例9	7.4	3.6	5.2	0.95	A3	3	x	x

10

20

30

フロントページの続き

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開平01 - 185650 (JP, A)
特開平01 - 186964 (JP, A)
特開平01 - 184035 (JP, A)
特開平01 - 184034 (JP, A)
特開2005 - 196056 (JP, A)
特開2001 - 117266 (JP, A)
特開2005 - 275146 (JP, A)
特開2005 - 099690 (JP, A)
米国特許出願公開第2008/0153024 (US, A1)
特開平02 - 160038 (JP, A)
特開平04 - 003171 (JP, A)
特開平02 - 003074 (JP, A)
特開平01 - 185651 (JP, A)
特開2009 - 069857 (JP, A)
特開平02 - 000880 (JP, A)
日本画像学会, ケミカルトナー, 日本, 東京電機大学出版局, 2008年11月30日
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08 - 9/16