

(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2005-227678

(P2005-227678A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087	G03G 9/08 381	2H005
G03G 9/08	G03G 9/08	
	G03G 9/08 365	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2004-38270 (P2004-38270)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成16年2月16日 (2004.2.16)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	角倉 康夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶融粘度の低い離型剤を用いて湿式製法および気流式乾燥機を用いてトナーを製した場合に、フィルミング等の発生がない静電荷現像用トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 湿式製法により作製された湿潤トナーが、離型剤としてポリアルキレンを含み、気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に前記湿潤トナーを分散供給し乾燥させて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、下式(1)を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする静電荷現像用トナー製造方法。

・式(1) $V/S \geq 5000$

〔但し、式(1)において、Vは前記気流吐出口から前記主配管へと供給される際の加熱気流の吐出速度(m/s)、Sは前記気流吐出口の総面積(m²)を表す。〕

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿式製法により作製された湿潤トナーが、離型剤としてポリアルキレンを含み、
 気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気
 流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に前記湿潤トナーを分散供給し乾燥さ
 せて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、

下式(1)を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする静電荷現像用
 トナー製造方法。

$$\cdot \text{式(1)} \quad V / S \quad 5000$$

〔但し、式(1)において、Vは前記気流吐出口から前記主配管へと供給される際の加熱
 気流の吐出速度(m/s)、Sは前記気流吐出口の総面積(m²)を表す。〕 10

【請求項 2】

前記ポリアルキレンの、〔1〕示差熱分析より求められる吸熱の極大値が85～95
 の範囲内であり、〔2〕前記示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱
 量の比率(前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量/前記吸熱ピークの面積に
 基づく全吸熱量)が5～15%の範囲内であり、且つ、〔3〕前記吸熱ピークの極大強度
 に基づき求められる前記乾燥トナーに含まれる前記ポリアルキレンの含有量が、6～9重
 量%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナー製造方法。

【請求項 3】

前記ポリアルキレンの140におけるコーン角1.34degを用いたE型粘度計に 20
 おける粘度η₁₄₀が1.5～5.0mPa・sの範囲内であることを特徴とする請求項
 1または2に記載の静電荷現像用トナー製造方法。

【請求項 4】

湿式製法により作製された湿潤トナーが、〔1〕示差熱分析により求められる吸熱の極
 大値が75～100の範囲内であり、〔2〕前記示差熱分析により求められる吸熱ピー
 クの面積に基づく吸熱量の比率(前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量/前
 記吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量)が、2～20%の範囲内であり、且つ、〔3〕コ
 ーン角1.34°のコーンプレートを備えたE型粘度計を用いて測定された、140に
 おける粘度η₁₄₀が、1.0～6.0mPa・sの範囲内である離型剤を含み、

気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気
 流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に前記湿潤トナーを分散供給し乾燥さ
 せて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、 30

下式(2)を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする静電荷現像用
 トナー製造方法。

$$\cdot \text{式(2)} \quad V / S \quad 5000$$

〔但し、式(2)において、Vは前記気流吐出口から前記主配管へと供給される際の加熱
 気流の吐出速度(m/s)、Sは前記気流吐出口の総面積(m²)を表す。〕

【請求項 5】

前記V/Sの値が1500以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに
 記載の静電荷現像用トナー製造方法。 40

【請求項 6】

前記気流吐出口が円形または楕円形状であり、下式(3)を満たすように前記湿潤トナ
 ーを乾燥させることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナ
 ー製造方法。

$$\cdot \text{式(3)} \quad a / b \quad 2.0$$

〔但し、式(3)において、aは前記気流吐出口の長軸長さ(cm)、bは前記気流吐出
 口の短軸長さ(cm)を表す。〕

【請求項 7】

X線光電子分光法(XPS)により定量される前記乾燥トナー表面における前記離型剤
 の露出率が11～40%atmの範囲内であることを特徴とする請求項1～6のいずれか 50

1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法。

【請求項 8】

前記湿式製法が、体積平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の第 1 の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液と、離型剤分散液とを少なくとも混合した混合溶液中に凝集剤を添加し、コア凝集体を形成する凝集工程と、前記コア凝集体の表面に、第 2 の樹脂微粒子を付着させてコア/シェル凝集体を形成する付着工程と、前記コア/シェル凝集体を、前記第 1 および/または第 2 の樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱することにより融合・合一する融合工程と、を少なくとも含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は静電荷現像用トナーの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子写真法では、感光体に形成された静電荷像を着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー像を転写紙上に転写し、熱ロール等で定着し画像を得る。また感光体は再び静電荷像を形成するためにクリーニングされる。

このような電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができる。そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、搬送性、定着性、帯電性、転写性に優れていることが必要である。

【0003】

このような現像剤に含まれるトナー粒子は、これまで従来法と呼ばれる混練粉碎法により製造されてきた。この混練粉碎法は、熱可塑性樹脂等を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤等と共に溶融混練し、冷却後にこの溶融混練物を微粉碎し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法であるが、小粒径かつ狭粒度分布トナーを得る製法としては製造上のコストを鑑みると好ましくない。

【0004】

一方、近年デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿を B (ブルー)、R (レッド)、G (グリーン) の各フィルターで色分解した後にオリジナル原稿に対応した $20 \sim 70\ \mu\text{m}$ のドット径からなる潜像を Y (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン)、Bk (黒) の各現像剤を用い、減色混合作用を利用して現像する。このようなカラー機は、従来の白黒機に比べ多量の現像剤を転写させる必要があることや、小径のドット径に対応する必要があることから、使用するトナーの均一帯電性、維持性、トナー強度、狭粒度分布がますます重要になりつつある。

【0005】

しかし、トナーの粒径を、上記のような混練粉碎法により製造された従来の粒度分布のまま単純に小径化しても、粒度分布の微粉側トナーの存在により、キャリアや感光体の汚染やトナー飛散の問題が著しくなるため、高画質と高信頼性とを同時に実現することは困難である。また、これらのマシンの高速化や省エネルギー性に鑑みると一層の低温定着性も必要となる。

この点では、凝集・融合合一トナー、や懸濁重合トナー、懸濁造粒トナー、懸濁乳化凝集合一トナー等の湿式製法は、狭粒度分布で小粒径のトナーの製造に適しており、湿式製法により得られたトナーは優れた特性を有している。

【0006】

さらに、高速化に対応するためには、トナーに用いられる離型剤の性能も限定される。すなわち、高速化に対応するためには、溶融粘度の低い離型剤を用いてトナーを作製する必要がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

一方、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の湿式製造法を利用して製造される静電荷現像用トナー（以下、「トナー」と略す場合がある）は、固液分離後に得られた水分を含む固形物（以下、「含水ケーキ」あるいは「トナーケーキ」と略す場合がある）を乾燥工程で乾燥させることによりトナーとしていた。

この乾燥工程に用いられる乾燥機としては、材料静置型乾燥機、材料移送型乾燥機、材料攪拌型乾燥機、熱風移送型乾燥機、赤外線乾燥機、凍結乾燥機、高周波乾燥機などが知られている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、これらの乾燥機を用いた乾燥処理では、乾燥処理前のトナー（以下、「湿潤トナー」と略す）粒子と湿潤トナー粒子との間に水架橋が形成されたまま乾燥が行われる為、乾燥処理後においてトナー粒子が凝集した凝集粒子が形成されてしまう。乾燥工程後にこのような凝集粒子が存在すると乾燥工程前の粒径分布を反映したトナーを得ることができず、また、このようなトナーを用いて画像形成を行った場合、前記凝集粒子に起因する画質ムラが発生する。 10

【 0 0 0 9 】

このような問題を解決するために、乾燥工程後に発生した凝集粒子を解砕処理することと考えられるが、製造工程の煩雑化を招くほか、凝集粒子以外のトナー粒子も解砕されて微粉体が発生するので好ましくない。また上記した乾燥機による乾燥処理では、該乾燥処理後の個々のトナー粒子中に含まれる水分のバラツキが生じ、この結果、トナーの帯電低下により画質にカブリが発生させる。また、トナー粒子に外添剤（無機微粒子）を添加混合してトナーを製造する場合には、得られる個々のトナー粒子間において外添剤の付着状態にバラツキを生じ、帯電特性の均一性が損なわれてしまう。 20

【 0 0 1 0 】

これらの問題を解決するために気流式乾燥機を用いる方法が知られている（例えば、特許文献 1，2 参照）。気流式乾燥機は、湿潤トナー粒子を高速気流中に分散させると同時に並流で送りながら乾燥するために、湿潤トナー粒子と気流との接触面積を大きくすることができる。このため乾燥効率が非常に良く、湿潤トナー粒子間に存在する水分を瞬間的に蒸発させることができることを特徴としている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 5 号公報 30

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 5 5 6 9 6 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

一方、本発明者らは、熔融粘度の低い離型剤を用いて湿式製法により作製した湿潤トナーを、気流式乾燥機を用いて乾燥処理することにより、高速化への対応が容易なトナー（乾燥処理後のトナー）を効率よく生産することを試みた。しかしながら、得られたトナーを用いて画像を形成した場合、フィルミング等が発生してしまう場合があった。

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、熔融粘度の低い離型剤を用いて湿式製法および気流式乾燥機を用いてトナーを作製した場合に、フィルミング等の発生がない静電荷現像用トナーの製造方法を提供することを課題とする。 40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記課題を達成するために、熔融粘度の低い離型剤を用いて湿式製法により作製した湿潤トナーを、気流式乾燥機を用いて従来と同様の条件で乾燥処理した場合に、乾燥処理により得られたトナーを用いて画像を形成した場合の問題点について鋭意検討した。

【 0 0 1 3 】

その結果、従来と同じ条件で乾燥処理した場合には、フィルミングが発生する傾向にあることがわかった。一方、フィルミングの発生は、離型剤がトナー表面に多く存在してい 50

る場合に顕著になることが知られている。

このことから、本発明者らは、従来と同じ条件で乾燥処理した場合には、湿潤トナー内部に本来存在していた離型剤が、乾燥時にトナーに加わる衝撃力により、トナー表面に移動し、表面に遊離した形で存在してしまうことが原因であると考えた。

【0014】

加えて、従来の相対的に溶融粘度が高い離型剤を用いた場合には、フィルミングは殆ど発生しなかったことから、溶融粘度の低い離型剤を用いて作製された湿潤トナーを乾燥させる場合には、衝撃力の影響を受け易い、すなわち、比較的弱い衝撃力で乾燥処理中の湿潤トナー内部の離型剤が表面へと移動してしまう傾向にあるものと推定した。

本発明者らは、以上の知見に基づき、以下の本発明を見出した。すなわち、本発明は、

10

【0015】

< 1 >

湿式製法により作製された湿潤トナーが、離型剤としてポリアルキレンを含み、

気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に前記湿潤トナーを分散供給し乾燥させて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、

下式(1)を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする静電荷現像用トナー製造方法である。

$$\cdot \text{式(1)} \quad V/S \leq 5000$$

〔但し、式(1)において、Vは前記気流吐出口から前記主配管へと供給される際の加熱気流の吐出速度(m/s)、Sは前記気流吐出口の総面積(m²)を表す。〕

20

【0016】

< 2 >

前記ポリアルキレンの、〔1〕示差熱分析より求められる吸熱の極大値が85～95の範囲内であり、〔2〕前記示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率(前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量/前記吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量)が5～15%の範囲内であり、且つ、〔3〕前記吸熱ピークの極大強度に基づき求められる前記乾燥トナーに含まれる前記ポリアルキレンの含有量が、6～9重量%の範囲内であることを特徴とする< 1 >に記載の静電荷現像用トナー製造方法である。

30

【0017】

< 3 >

前記ポリアルキレンの140におけるコーン角1.34degを用いたE型粘度計における粘度 η 140が1.5～5.0mPa・sの範囲内であることを特徴とする< 1 >または< 2 >に記載の静電荷現像用トナーである。

【0018】

< 4 >

湿式製法により作製された湿潤トナーが、〔1〕示差熱分析により求められる吸熱の極大値が75～100の範囲内であり、〔2〕前記示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率(前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量/前記吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量)が、2～20%の範囲内であり、且つ、〔3〕コーン角1.34°のコーンプレートを備えたE型粘度計を用いて測定された、140における粘度 η 140が、1.0～6.0mPa・sの範囲内である離型剤を含み、

40

気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に前記湿潤トナーを分散供給し乾燥させて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、

下式(2)を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする静電荷現像用トナー製造方法である。

$$\cdot \text{式(2)} \quad V/S \leq 5000$$

〔但し、式(2)において、Vは前記気流吐出口から前記主配管へと供給される際の加熱

50

気流の吐出速度 (m/s)、 S は前記気流吐出口の総面積 (m^2) を表す。]

【0019】

< 5 >

前記 V/S の値が 1500 以上であることを特徴とする < 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法である。

【0020】

< 6 >

前記気流吐出口が円形または楕円形状であり、下式 (3) を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする < 1 ~ 4 > のいずれか 1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法である。

・式 (3) $a/b \geq 2.0$

〔但し、式 (3) において、 a は前記気流吐出口の長軸長さ (cm)、 b は前記気流吐出口の短軸長さ (cm) を表す。]

【0021】

< 7 >

X線光電子分光法 (XPS) により定量される前記乾燥トナー表面における前記離型剤の露出率が 11 ~ 40 % at m の範囲内であることを特徴とする < 1 ~ 6 > のいずれか 1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法である。

【0022】

< 8 >

前記湿式製法が、体積平均粒子径が $1 \mu m$ 以下の第 1 の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液と、離型剤分散液とを少なくとも混合した混合溶液中に凝集剤を添加し、コア凝集体を形成する凝集工程と、前記コア凝集体の表面に、第 2 の樹脂微粒子を付着させてコア/シェル凝集体を形成する付着工程と、前記コア/シェル凝集体を、前記第 1 および/または第 2 の樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱することにより融合・合一する融合工程と、を少なくとも含むことを特徴とする < 1 ~ 7 > のいずれか 1 つに記載の静電荷現像用トナー製造方法である。

【発明の効果】

【0023】

以上に説明したように本発明によれば、溶融粘度の低い離型剤を用いて湿式製法を利用してトナーを作製する場合に、乾燥不良の発生なく、且つ、離型剤を遊離させることのない静電荷現像用トナーの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明について詳細を説明する。なお、以下の本発明の説明において、説明の都合上、特に、乾燥処理を経た後のトナーを指す場合には「乾燥トナー」あるいは「乾燥後のトナー」と称し、乾燥処理を経る前の湿潤した状態のトナーを指す場合には「湿潤トナー」あるいは「乾燥前のトナー」と称し、乾燥処理の有無を特に問わない場合は単に「トナー」と称す。但し、「乾燥トナー」、「乾燥後のトナー」という表現は、十分に乾燥した状態のトナーを必ずしも意味するものではなく、乾燥処理を経た後のトナーを意味するものである。

【0025】

本発明の静電荷現像用トナー製造方法は、気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含む気流式乾燥機を用い、前記気流吐出口から前記主配管へと供給された加熱気流中に湿潤トナーを分散供給し乾燥させて乾燥トナーを得る静電荷現像用トナーの製造方法において、下式 (4) を満たすように前記湿潤トナーを乾燥させることを特徴とする。

・式 (4) $V/S \geq 5000$

但し、式 (4) において、 V は気流吐出口から主配管へと供給される際の加熱気流の吐出速度 (m/s)、 S は気流吐出口の総面積 (m^2) を表す。なお、式 (4) 中の V で表される気流吐出口から主配管へと供給される際の加熱気流の吐出速度は、単位時間当りに

10

20

30

40

50

気流吐出口から主配管へと供給された加熱気流の総体積（0、1気圧（101.32kPa）換算の値）を、気流吐出口の断面積の総和で割った値である。

【0026】

また、乾燥処理に用いられる湿潤トナーは、湿式製法により作製されるものであり、その作製に際し、離型剤としてポリアルキレン、あるいは、〔1〕示差熱分析により求められる吸熱の極大値が75～100の範囲内であり、〔2〕前記示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率（前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量／前記吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量）が、2～20%の範囲内であり、且つ、〔3〕コーン角1.34°のコーンプレートを用いたE型粘度計を用いて測定された、140における粘度 η 140が、1.0～6.0mPa・sの範囲内、以上〔1〕～〔3〕項に示すような物性を同時に満たす離型剤が用いられることを特徴とする。 10

【0027】

〔1〕～〔3〕項に示すような物性を同時に満たす離型剤としては、特に限定されないが、公知の離型剤；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、フィッシュアトロブシュワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物であるポリアルキレン等から適宜選択することができる。

【0028】

また、離型剤としてポリアルキレンを用いる場合の好ましい物性値や、上記〔1〕～〔3〕項に示す物性値のより好ましい範囲としては、示差熱分析により求められる吸熱の極大値が85～95の範囲内であり、前記示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率（前記吸熱ピークの面積に基づく85以下の吸熱量／前記吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量）が、5～15%の範囲内であり、且つ、コーン角1.34°のコーンプレートを用いたE型粘度計を用いて測定された、140における粘度 η 140が、1.5～5.5mPa・sの範囲内である。なお、〔1〕～〔3〕に示すような物性値の測定方法等については後述する。 20

【0029】

本発明のトナー製造方法を利用して、ポリアルキレンや、〔1〕～〔3〕項の物性値を満たすような溶融粘度の低いタイプの離型剤を用いた湿潤トナーを乾燥させた場合、乾燥時に離型剤を遊離させることがないため、乾燥トナーを用いて画像を形成してもフィルミングの発生等を防止することができる。 30

【0030】

なお、 V/S の値は、式（4）に示すように5000以下であることが必要であるが、4000以下であることがより好ましく、3500以下であることが更に好ましい。

V/S の値が5000を超える場合、すなわち吐出速度が大きく断面積が小さい場合には、乾燥処理時に湿潤トナーが主配管の内壁に衝突する回数や衝撃力が増加するために、湿潤トナーに大きなストレスが加わり、その表面へと離型剤がマイグレートし、さらに離型剤が遊離してしまうために、フィルミング等が発生してしまう。

【0031】

なお、従来のトナーに広く用いられていたポリアルキレン以外の離型剤や、〔1〕～〔3〕項の物性を満たさない離型剤を用いて湿式製法により作製された湿潤トナーを、上述したような気流乾燥機を用いて乾燥させる場合には、 V/S の値が5000を超える領域で実施されていた。 40

しかし、既述したように、ポリアルキレンや〔1〕～〔3〕項の物性を満たす離型剤は、従来の離型剤よりも乾燥時の衝撃力により、容易に乾燥処理中の湿潤トナー表面へと遊離しやすいと考えられる。このため、本発明者らは、乾燥処理に際して、湿潤トナーに加わる衝撃力を弱めることが必要であると考え、上述の本発明を見出すに至った。

【0032】

なお、離型剤の遊離を抑制するためには V/S の値、すなわち、乾燥時の湿潤トナーに加わる衝撃力は小さければ小さいほど好ましいが、小さすぎる場合には、乾燥不良を起こす場合がある。このため、 V/S の値は1500以上であることが好ましい。 50

V / S の値が、1500 未満の場合、すなわち吐出速度が小さく断面積が大きい場合には、加熱気流中に湿潤トナーが十分に分散できないため、乾燥処理後においてトナー粒子の凝集体が形成されてしまう場合がある。このような凝集粒子が発生すると乾燥前の粒径分布のトナーを得ることができず、最終的に得られる乾燥トナーは、前記凝集粒子に起因する画質ムラを発生させる場合がある。また、乾燥トナー中には凝集体が含まれるために、個々の乾燥トナー間に乾燥ムラを生じ、乾燥トナーの水分率が大きくなる。これにより帯電分布のバラツキを生じ、帯電低下による画質カブリを引き起こす場合がある。

【0033】

また、本発明に用いられる気流乾燥機の気流吐出口の形状は特に限定されないが、圧損を抑制して、気流を有効に利用して乾燥することができる点から、円形または楕円形状であることが好ましい。加えて、気流吐出口の形状が円形または楕円形状である場合、下式(5)を満たすことが、より圧損を抑制し、気流を有効に利用して効率的に乾燥できる点でさらに好ましい。

10

・式(5) $a / b \geq 2.0$

但し、式(5)において、a は気流吐出口の長軸長さ (cm)、b は気流吐出口の短軸長さ (cm) を表す。

なお、式(5)に示す a / b は 1.5 以下であることがより好ましい。一方、 a / b が 2.0 を越える場合には有効に気流を使用できず、乾燥効率が低下したり、乾燥後のトナーの含水率が必要以上に増大する場合がある。

【0034】

20

本発明に用いられる離型剤(以下、単に「離型剤」と表現する場合、特に限定した説明の無い限り、ポリアルキレンおよび/または〔1〕～〔3〕項の物性値を満たす離型剤を意味する)は、ASTMD3418-8に準拠して測定された主体極大ピークが85～95の範囲内であることが好ましく、86～93の範囲内が更に好ましい。

主体極大ピークが85未満であると乾燥時に、湿潤トナー表面への離型剤の移行が生じやすくなる場合があり、また乾燥後のトナーを用いて定着した場合、オフセットを生じやすくなる等の問題が発生する場合がある。また、95を超える場合には、乾燥処理時には何らの悪影響はないが、一般的には乾燥後のトナーの定着温度が高くなるため、定着画像表面の平滑性が得られず光沢性を損なったり、離型剤の溶出性が低下するため、オイルレス剥離性が低下する等の問題が発生する場合がある。

30

【0035】

なお、主体極大ピークの測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用いる。装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10 / minで測定を行った。

【0036】

また、離型剤の示差熱分析より求められる吸熱の極大値は、〔1〕～〔3〕項の物性値を満たす離型剤では、75～100の範囲内であることが必要である。また、〔1〕～〔3〕項の物性値を満たす離型剤およびポリアルキレンの場合、85～95の範囲内が好ましく、86～93の範囲内がより好ましい。吸熱の極大値が75未満であると、乾燥処理時に湿潤トナー表面に移行して遊離する離型剤量が増加することから、フィルミンクの発生を招いてしまう。加えて、離型剤の熔融粘度が低くなりオイルレス定着の際の溶出性は良化するものの、ヘテロ凝集法でトナーを製造する際に、離型剤が融解することから、製造時に内包性が低下し、粒度制御性を損なう場合もある。

40

また、100を越えると、乾燥処理時には悪影響は無く、トナーの製造安定性は良好となるが、その一方で熔融粘度が上昇することから、オイルレス定着における離型剤の溶出性を低下させるためオイルレス剥離性を低下させてしまい、熔融粘度の低い離型剤本来のメリットが喪失してしまう。

【0037】

また、示差熱分析により求められる吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率(吸熱ピー

50

クの面積に基づく 85 以下の吸熱量 / 吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量) は、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 項の物性値を満たす離型剤では、2 ~ 20 % の範囲内であることが必要である。また、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 項の物性値を満たす離型剤およびポリアルキレンの場合、5 ~ 15 % の範囲内であることが好ましく、7 ~ 13 % の範囲内であることがより好ましい。なお、吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率とは、ポリアルキレン中の低融点成分に起因する吸熱量の比率を意味するものである。

【 0 0 3 8 】

ここで、この 85 以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率 (吸熱ピークの面積に基づく吸熱量の比率) が 5 % 未満では、湿潤トナーの乾燥処理には有利であり、例えば、V / S の値が 5000 を超える領域での乾燥処理も可能であるが、離型剤成分と結着樹脂との相溶性が悪くなり、定着性を低下させしめる。また、20 % を超える場合には、離型剤が遊離してしまうため、フィルミング等の発生を引き起こす。加えて、離型剤成分と結着樹脂との間に可塑が生じることから、定着の際の離型剤の溶出性を低下させ、結果としてオイルレス剥離性を損なう場合がある。

10

【 0 0 3 9 】

なお、「吸熱ピークの面積に基づく 85 以下の吸熱量 (以下、「低融点成分吸熱量」と略す) 」および「吸熱ピークの面積に基づく全吸熱量 (以下、「全吸熱量」と略す) 」とは、示差熱分析を行った際に得られるグラフに基づいて求められる値を意味するものである。以下、図面を用いて具体的に説明する。

【 0 0 4 0 】

図 1 は、離型剤の示差熱分析により得られたグラフの解析方法を説明するための模式図である。

20

図 1 中、横軸は温度 () 、縦軸は熱量で、原点へ向かう方向が吸熱を、原点から離れる方向が発熱を意味する。また、グラフ中の温度の増加に対して曲線を描く実線 (吸熱ピーク) は、離型剤を示差熱分析した際の温度に対する吸熱 / 発熱の変化を示したものであり、85 未満の温度域から吸熱が始まり、85 を超え、温度 T_{max} () において吸熱ピークが極大値を示し、温度 T_{max} () を超え更に温度が上昇すると吸熱が小さくなり、最終的に吸熱が終了することを示している。

【 0 0 4 1 】

ここで、吸熱 / 発熱が起こっていない状態を基準 (グラフ中の実線の吸熱ピークで分断された 2 つの直線部分、および、この 2 の直線部分の延長線上に設けた点線) とし、曲線と点線で囲まれた領域を「全吸熱量」とし、曲線と点線で囲まれた領域のうち、温度が 85 以下の領域 (図 1 中の斜線部分) を「低融点成分吸熱量」として求めた。

30

【 0 0 4 2 】

また、離型剤の示差熱分析における吸熱の極大値における吸熱ピークの高さから求められるトナー中の含有量は、6 から 9 重量 % が好ましい。より好ましくは、6.5 から 8.5 % である。

離型剤の量が 6 % 未満では、湿潤トナーの乾燥処理には有利ではあるものの、オイルレス定着の際の剥離に十分な溶出量が得られず、剥離性を損ない、表面荒れが生ずることから画像光沢性を低下させる場合がある。また、9 % を越えると、乾燥時に湿潤トナー表面への離型剤の移行が容易になり、乾燥後のトナーの粉体流動性を低下させるばかりでなく、定着画像排出の際に排出口ロール等の当接痕が生じ、画像品質を損なう場合がある。

40

【 0 0 4 3 】

なお、吸熱の極大値における吸熱ピークの高さとは、図 1 の温度 T_{max} (吸熱の極大値) における吸熱ピーク高さを意味し、具体的には、温度 T_{max} での熱量変化を示す実線と点線とを垂直に結ぶ高さを意味する。ここで、この吸熱ピークの高さと、予め標準サンプルを用いて作成した検量線とから、トナー中のポリアルキレンの含有量を容易に求めることができる。

なお、示差熱分析を利用してトナー中の離型剤含有量を求める場合には、サンプルとして、離型剤を含んだトナーを用いる必要があるが、上述したような離型剤そのものの熱的

50

特性を評価する場合には、離型剤単体で評価することができる。

【0044】

更に、140におけるコーン角 1.34° のコーンプレートを備えたE型粘度計より求められる粘度 η_{140} は、〔1〕～〔3〕項の物性値を満たす離型剤では、 $1.0 \sim 6.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが必要である。また、〔1〕～〔3〕項の物性値を満たす離型剤およびポリアルキレンの場合、 $1.5 \sim 5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、 $2.5 \sim 4.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが更に好ましい。

粘度 η_{140} が $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、乾燥時に湿潤トナー表面への離型剤の移行や、湿潤トナー表面に離型剤が遊離することにより、定着の際の溶出性は良好となるが、フィルミングが発生する。また、乾燥後のトナーの粉体流動性が悪化したり、定着後の画像上に形成される離形剤層が不均一となり、剥離ムラを生じる場合や、可視的には画像光沢ムラを生じさせる等の問題を生じる場合がある。

10

【0045】

また、粘度 η_{140} が $6.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ よりも高い場合は、乾燥処理時の悪影響は無く、例えばV/Sの値が5000を超えても乾燥処理を行うことができる等の利点があるものの、その一方で溶融粘度が上昇することから、離型剤の溶出性が低下することから、オイルレス定着の際に、画像と、定着ロール等の定着部材との離型に必要な離型剤が供給できず剥離不良が発生するといったような、溶融粘度の低い離型剤本来のメリットが喪失してしまう。

【0046】

20

離型剤の粘度 η_{140} は、E型粘度計によって測定される。測定に際しては、オイル循環型恒温槽の備えられたE型粘度計（東京計器製）を用いる。ここで、コーンプレートとしては、コーン角 1.34° のものを用いる。

測定は具体的には次のように行う。まず、循環装置の温度を140にセットし、空の試料測定用のカップと、空の参照用カップと、コーンとを測定装置にセットし、オイルを循環させながら恒温に保つ。次に温度が安定したところで、試料測定用カップ内に試料を1g入れ、コーンを静止状態で10分間静置させる。安定後、コーンを回転させ、測定を行う。コーンの回転速度は、 60 rpm とする。測定は、3回行い、その平均値を粘度 η_{140} とする。

【0047】

30

なお、乾燥処理に用いられる湿潤トナーは、湿式製法により作製されるものであるため、この湿潤トナーの作製に際しては、離型剤は、これを分散させた分散液として用いられる。

具体的には、水中に離型剤をイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質と共に分散し、離型剤の融点以上に加熱するとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機によって、離型剤を粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下に微粒子化させて分散させた分散液を利用することができる。

また、得られた離形剤分散液に含まれる離型剤粒子の粒子径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（LA-700堀場製作所製）で測定される。

【0048】

40

また、本発明に用いられる湿潤トナーは、表面に被覆層を有するものであることが好ましく、さらに、乾燥後のトナーにおける被覆層の厚みが、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。なお、被覆層の厚みは透過型電子顕微鏡観察により得られるトナー像から判別することができる。また、このような被覆層を有する湿潤トナーは、後述する湿式製法によりコア/シェル構造を有する凝集体を形成する等により容易に作製することができる。

【0049】

被覆層の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、表面均一性が低下し、乾燥後のトナーの表面に存在する離形剤量が増加することから、粉体流動性を低下させ、転写性を損なうばかりでなく、現像機内での凝集塊を形成し、白すじ等の画像欠陥を生じる場合がある。また、0.

50

3 μm をこえるとオイルレス定着の際に、離型剤の溶出を阻害し、オイルレス剥離性が低下する場合がある。

【0050】

また、湿潤トナーを乾燥処理した後の乾燥トナー表面における離型剤の量（露出率）は11～40atm%の範囲内であることが好ましい。

乾燥トナー表面における離型剤量が11atm%未満では、オイルレス剥離性を損なう場合があり、40atm%を越えるとトナーの流動性を低下させる場合がある。

なお、乾燥トナー表面における離型剤の量（露出率）は、X線光電子分光法（XPS）により測定されるものである。具体的には、X線電子分光装置（JPS-9000MX：日本電子社製）を用い、 C_{1s} スペクトルのピーク分離法によってトナー表面の離型剤量を定量する。ピーク分離法は、測定された C_{1s} スペクトルを、最小二乗法によるカーブフィテングを用いて各成分に分離する。成分スペクトルには、離型剤、樹脂を単独に測定して得られた C_{1s} スペクトルを用いる。

なお、トナー中の樹脂及び離型剤は、トナーをTHF（テトラヒドロフラン）に溶解し、ソックスレー抽出管を用いて可溶分と不溶分とに分離し、それぞれ充分に乾燥させたものを23/60%RH下に24時間以上放置し、可溶分を樹脂として、不溶分を離型剤としてこれを測定サンプルとした。

【0051】

本発明に用いられる湿潤トナーの粒度（体積平均粒子径）は、3～10 μm が好ましく、3～8 μm がより好ましい。前記粒度が2 μm 未満だと湿潤トナー粒子間の水分の除去が困難になるため、乾燥に時間がかかったり、乾燥後のトナー中に含まれる残留水分量が増加するため、帯電性が不十分になり、現像性が低下する場合がある。また、10 μm を超える場合は、乾燥処理に際しては問題がないが、乾燥処理により得られた乾燥トナーを用いて画像を形成した場合、画像の解像性が低下する場合がある。

【0052】

また、湿潤トナーの粒子径分布指標は、数平均粒度分布指標GSDpが1.30以下であることが好ましく、体積平均粒度分布指標GSDvと数平均粒度分布指標GSDpとの比（GSDv/GSDp）が0.95以上であることが好ましい。

数平均粒度分布指標GSDpが1.30を超えると、湿潤トナーの粒度分布において微粒子成分が増加するため、乾燥に時間がかかったり、乾燥後のトナーに含まれる水分量が増加するため、帯電性が低下したり、粒子解像性が低下してしまう等の問題が起こる場合がある。

また、体積平均粒度分布指標GSDvと数平均粒度分布指標GSDpとの比が0.95未満の場合、やはり、湿潤トナーの粒度分布において微粒子成分が増加することを意味し、前述のように乾燥に時間がかかったり、乾燥後のトナーに含まれる水分量が増加するため、帯電性が低下したりする場合がある。

【0053】

なお、粒度分布測定は以下のようにして行うことができる。

まず、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（ベックマン・コールター社製）を用い、電解液はISOTON-II（ベックマン・コールター社製）を使用する。

測定に際しては、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ナトリウムの5%水溶液2ml中に測定試料を0.5～50mg加える。これを前記電解液100～150ml中に添加する。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパーチャー径が100 μm のアパーチャーを用いて2～60 μm の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。測定する粒子数は50000である。

【0054】

具体的には測定された粒度分布（分割された粒度範囲（チャンネル）毎に対して得られた粒子数分布）から、粒子の体積や数を基準として、それぞれに小径側から累積分布を描

10

20

30

40

50

き、累積 16 % となる粒子径を、体積平均粒子径 D_{16v} 、または、数平均粒子径 D_{16p} と定義し、累積 50 % となる粒子径を、体積平均粒子径 D_{50v} 、または、数平均粒子径 D_{50p} と定義する。更に、体積平均粒子径 D_{84v} 、または、数平均粒子径 D_{84p} と定義する。ここで、体積平均粒度分布指標 (GSD_v) は、 $(D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$ として定義でき、数平均粒度指標 (GSD_p) は $(D_{84p} / D_{16p})^{1/2}$ として定義される。

【0055】

さらに、乾燥処理により得られた乾燥トナーの帯電量の絶対値については、 $20 \sim 40 \mu C / g$ が好ましく、 $15 \sim 35 \mu C / g$ がより好ましい。前記帯電量が $20 \mu C / g$ 未満であると背景汚れ (カブリ) が発生しやすくなり、 $40 \mu C / g$ を超えると画像濃度が低下し易くなる。また、乾燥トナーの夏場 (高温多湿) に於ける帯電量と冬場 (低温低湿) に於ける帯電量の比率としては、 $0.5 \sim 1.5$ が好ましく、 $0.7 \sim 1.3$ がより好ましい。前記比率がこれらの範囲外にあると帯電性の環境依存性が強く、帯電の安定性に欠け実用上好ましくない場合がある。

10

【0056】

- 気流式乾燥機 -

本発明において用いられる気流式乾燥機について詳細に説明する。気流式乾燥機は、気流出口と気流吐出口とを少なくとも設けた主配管を含み、気流吐出口から主配管内へ供給された加熱気流中に湿潤トナーを分散供給した際に、湿潤トナーを加熱気流と同伴させながら乾燥させることができるものであればその構成は特に限定されないが、気流式乾燥機の構成をコンパクトにできるという観点から、主配管が環状であるものが好ましい。また、気流吐出口は 1 個のみでもよいが、2 個以上であってもよい。

20

なお、湿潤トナーはトナーケーキやトナースラリー等の形態で原料供給口から主配管に供給される。

【0057】

上記に説明した以外の気流式乾燥機の稼動条件としては、既述したように、少なくとも V / S の値が 5000 以下であれば特に限定されないが、例えば、気流出口の圧力が、 $-1 \sim -25 kPa$ の範囲内とすることが好ましく、 $-1 \sim -20 kPa$ の範囲内とすることが好ましい。但し、この場合の気流出口に対する基準圧力点 (気流出口に対する相対的な圧力が $0 kPa$ である点) は、大気圧である。

30

【0058】

気流出口の圧力が正圧側から負圧側に大きくなると共に、気流吐出口から主配管へと供給される加熱気流の吐出速度が大きくなる。気流出口の圧力が $-1 kPa$ より正圧側の場合では、加熱気流の吐出速度が小さくなる為、加熱気流中への湿潤トナーの分散力が弱まり、乾燥ムラにより帯電分布のバラツキを生じ画質カブリを引き起こす場合がある。また正圧になると、原料供給口を経由して主配管に供給される原料 (湿潤トナー) が吹き出してしまふ。

一方、 $-25 kPa$ より負圧側の場合、加熱気流の吐出速度が大きくなるため、湿潤トナー粒子の壁面への衝突が増加し、こすれのような表面変化を引き起こし、これによる画質は濃度ムラを引き起こす場合がある。

40

【0059】

また乾燥条件を適宜最適化して湿潤トナーを乾燥させることにより、含水率が小さく、また、荒れ過ぎず滑らか過ぎない表面形状を有する乾燥トナーを得ることができるが、乾燥トナーの含水量が 1 重量 % 以下、より好ましくは 0.5 重量 % 以下となり、トナーの圧縮比が $0.35 \sim 0.6$ の範囲内となるように湿潤トナーを乾燥させることがより好ましい。

【0060】

乾燥トナーの含水量が 1 重量 % を超える場合には、帯電低下を生じ、画質にカブリを生じる場合がある。また、圧縮比が 0.35 未満では、乾燥トナー粒子表面が滑らかな為、感光体上に残った乾燥トナー粒子を取り除く際、クリーニングブレードをすり抜けてしま

50

うことで生じる感光体汚れにより画質欠陥を引き起こす場合がある。一方、圧縮比が 0.6 以上では、乾燥トナーの流動性の悪化により、現像機内でブロッキングを生じ、排出不良を引き起こし、濃度カブリを引き起こす場合がある。

【0061】

また、主配管に供給される加熱気流の含水量（気流吐出口における含水量）としては、 0.022 kg/kg (DA) 以下であることが好ましく、更に好ましくは 0.020 kg/kg (DA) 以下であることが好ましい。加熱気流の含水量が 0.022 kg/kg (DA) を超える場合は、湿潤トナーの迅速な乾燥が困難となり、未乾燥品を生じる場合がある。なお、加熱気流の含水量とは、空気中に含まれる水蒸気の量を、乾き空気 1 kg (DA) あたりの質量割合 $[\text{kg/kg (DA)}]$ の値として表したものである。

10

【0062】

気流式乾燥機から排出される加熱気流の温度（気流出口における温度）としては、トナー粒子を構成する樹脂のガラス転移温度を（ T_g ）とすると、 $(T_g - 8) \sim (T_g + 8)$ の範囲内であることが好ましい。排出される加熱気流の温度が $(T_g - 8)$ 未満である場合には、水分の蒸発速度が小さくなり粒子間に水架橋が形成されたままなので、凝集体が発生しやすくなる。一方、排出される加熱気流の温度が $(T_g + 8)$ を超える場合には、得られる乾燥トナー粒子の表面が軟質化して、トナー粒子の凝集体が発生しやすくなる。

【0063】

なお、一般的なトナーに用いられる樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を考慮すれば、上記した排出される加熱気流の温度としては、具体的には $40 \sim 60$ の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは、 $45 \sim 55$ の範囲内である。

20

さらに、気流式乾燥機による乾燥処理においては、気流出口やその近傍の定位置に取りつけた温度センサーにより加熱気流の温度を常時測定し、この温度が一定の範囲に維持されるように、加熱気流の温度を調整する。これにより、得られる乾燥トナー粒子の含水率を一定の範囲に制御することができる。

【0064】

以下に、本発明において用いられる気流式乾燥機の具体例と、これを用いた湿潤トナーの乾燥処理について、環状の主配管（以下、「環状配管」と略す）を有するループタイプ気流式乾燥機を例として図面を用いて説明するが、本発明に用いられる気流式乾燥機は以下

30

【0065】

図 2 は、本発明の静電荷現像用トナー製造方法に用いられるループタイプ気流式乾燥機の構成の一例を示す模式断面図である。図 2 中、1 は環状配管（ループ部）、2 a、2 b、2 c は気流吐出口、3 は原料供給口、4 は気流抜き出し口（気流出口）、5 は加熱気流供給部、6、6' はトナー、7 は加熱気流供給口、10 は気流式乾燥機を表す。

気流式乾燥機 10 は、環状配管 1 と、環状配管 1 に時計回り方向の順に接続された気流吐出口 2 a、2 b、2 c、原料供給口 3 および気流抜き出し口 4 と、気流吐出口 2 a、2 b、2 c を覆うように環状配管 1 に接して設けられた加熱気流供給部 5 と、加熱気流供給部 5 に（図 2 中の紙面に対して垂直方向から）加熱気流を供給する加熱気流供給口 7 と

40

【0066】

原料供給口 3 は、湿潤トナーがトナーケーキ（あるいはトナースラリー）の形態で供給される不図示の原料供給源に接続されており、気流出口 4 は不図示のトナー回収部に接続されており、加熱気流供給口 7 は、不図示の加熱気流供給源に接続されている。

気流吐出口 2 a、2 b、2 c は、環状配管 1 内を反時計回り方向（図 2 中、矢印 A および矢印 A' 方向）に環状配管 1 内を加熱気流が循環できるように、環状配管 1 の外周面に対して斜めに接続されている。

【0067】

次に、この気流式乾燥機 10 を用いたトナーの乾燥処理について説明する。まず、トナ

50

ーケーキが原料供給口 3 より環状配管 1 内へと供給される。一方、加熱気流供給口 7 から加熱気流供給部 5 へ供給された加熱気流は、気流吐出口 2 a、2 b、2 c に分配されて環状配管 1 内へと供給される。トナーケーキは、環状配管 1 内を矢印 A 方向および矢印 A' 方向に循環する加熱気流と同伴しながら、加熱気流により個々のトナー粒子（湿潤トナー粒子）6 のサイズとなるまで細かく解砕されつつ徐々に乾燥される。

この際、含水量が概ね 1 重量% 以下となったトナー粒子（乾燥トナー粒子）6' は、環状配管 1 から気流抜き出し口 4 を経て（図 2 中、矢印 B 方向）、加熱気流と共に不図示のトナー回収部に搬送され、回収される。

【0068】

- 湿潤トナーおよびその製造方法 -

本発明に用いられる湿潤トナーは、少なくとも、結着樹脂と、着色剤と、上述した離型剤とを含むものであり、凝集合一法、溶解懸濁造粒、溶解懸濁乳化・凝集合一法、あるいは、懸濁重合法等の公知の湿式製法により作製されるものである。

【0069】

凝集合一法の場合は、以下のような方法により湿潤トナーを作製することが好ましい。すなわち、体積平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の第 1 の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液と、離型剤分散液とを少なくとも混合した混合溶液中に凝集剤を添加し、コア凝集体を形成する凝集工程と、前記コア凝集体の表面に、第 2 の樹脂微粒子を付着させてコア/シェル凝集体を形成する付着工程と、前記コア/シェル凝集体を、前記第 1 および/または第 2 の樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱することにより融合・合一する融合工程と、を少なくとも経ることにより湿潤トナーを作製することが好ましい。

【0070】

次に、上述のプロセスを順次詳細に説明する。

まず、樹脂微粒子は一般に乳化重合などにより製造される。また、凝集工程においては、イオン性界面活性剤を利用して第 1 の樹脂微粒子を分散させた樹脂微粒子分散液に、第 1 の樹脂微粒子分散液に用いたイオン性界面活性剤と反対極性イオン性界面活性剤で分散された着色剤や、離型剤を含む分散液や、その他の分散液（例えば、無機微粒子を分散させた分散液等）を混合した混合溶液を調整する。

次に、この混合溶液に、ポリ塩化アルミニウム等の金属塩の重合体等の凝集剤を添加して、ヘテロ凝集を生じせしめることにより、コア凝集体を形成する。

【0071】

続いて、コア凝集体が形成された混合溶液に、第 2 の樹脂微粒子を含む樹脂微粒子分散液を添加し、コア凝集体の表面に第 2 の樹脂微粒子を付着・凝集させることにより目的とするトナー径に相当する凝集粒子（コア/シェル凝集体）を形成する。

その後、第 1 および/または第 2 の樹脂微粒子のガラス転移温度以上に加熱することによりコア/シェル凝集体を融合・合一し、洗浄することにより湿潤トナーを得ることができる。

【0072】

なお、凝集工程は、第 1 の樹脂微粒子をイオン性界面活性剤を利用して分散させた樹脂微粒子分散液と、樹脂微粒子分散液に用いた反対極性のイオン性界面活性剤により着色剤を分散させた着色剤分散液等の種々の分散液を混合した混合溶液を作製するプロセスを含むが、この際、使用する各極性のイオン性界面活性剤（分散剤）の量のバランスを予めずらしておくことが好ましい。

【0073】

この場合、この混合溶液に、例えば硝酸カルシウム等の無機金属塩、もしくは、ポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体を用いて、分散剤の量のバランスのずれによるイオンのアンバランスを補正（中和）し、第 1 の樹脂微粒子のガラス転移温度以下の温度域にてヘテロ凝集を生じさせて凝集体（コア凝集体）を形成する。なお、このような凝集は数段階に分けて実施することもできる。

【0074】

10

20

30

40

50

次に、付着工程を実施する。付着工程では、イオンのなバランスのずれを補填するような極性および分量の分散剤が添加された第2の樹脂微粒子を分散させた樹脂粒子分散液を、コア凝集体が形成された混合溶液に添加し、コア凝集体に第2の樹脂微粒子を付着させて、コア/シェル凝集体を形成する。

続いて、コア凝集体を構成する樹脂（第1の樹脂微粒子の樹脂成分）または第2の樹脂微粒子の樹脂成分のガラス転移温度以下でわずかに加熱して、より高い温度で安定化させたのち、いずれかの樹脂成分のガラス転移温度以上に加熱することによりコア/シェル凝集体を融合・合一し、潤湿トナーを得ることができる。

【0075】

なお、第1の樹脂微粒子および第2の樹脂微粒子の樹脂成分のガラス転移温度が異なる場合には、この差を利用して加熱温度を選択することにより、コア/シェル凝集体のコア凝集体部分あるいは第2の樹脂微粒子からなる付着層（シェル層）のみを選択的に融合・合一させてもよい。

【0076】

なお、以上に説明したような凝集操作は複数回くり返し実施してもよい。また、付着工程は必要に応じて省略することができる。しかしながら、本発明においては、乾燥処理時に潤湿トナーの内部から表面への離型剤の移行を抑制する観点から、コア凝集体の表面に、第2の樹脂微粒子を付着させる付着工程を1回以上実施して作製したものが好ましい。

【0077】

また、溶解懸濁法を用いて潤湿トナーを作製する場合は、例えば、以下のように作製することができる。

まず、結着樹脂成分、着色剤、離形剤を一旦、たとえば、酢酸エチルの如きこれを溶解する有機溶剤に溶解し、ついでこれを溶解しないたとえば水系溶媒中に燐酸カルシウムの如き無機微粒子や、ポリビニルアルコールやポリアクリル酸ナトリウムの如き有機の分散剤とともに、たとえばTKホモキサー如きホモジナイザーにより、機械的せん断力を与えて、分散させる。ついで、これをたとえば1M塩酸水溶液中に添加し、分散剤成分を溶解、除去した後、ろ紙を用いてヌッチェなどによって固液分離した後に、粒子中に残存する溶媒成分を留去することにより潤湿トナーを得ることができる。

【0078】

また、溶解乳化を利用して潤湿トナーを作製する場合には、例えば、以下のようにして作製することができる。

まず、結着樹脂成分を溶解するたとえば酢酸エチルの如き溶媒中に溶解したのち、これをイオン性界面活性剤の存在下、たとえばTKホモキサーの如きホモジナイザーによる機械的せん断力とたとえばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のイオン性界面活性剤の界面活性力によって乳化樹脂微粒子を得た後、減圧蒸留等によって残存する溶媒分を除去することで、樹脂微粒子分散液を得る。以降の工程は、得られた樹脂微粒子分散液を用い上記の凝集合一法と同様にして潤湿トナーを得ることができる。

【0079】

更に、懸濁造粒を利用して潤湿トナーを作製する場合には、例えば、以下のようにして作製することができる。

例えば、重合性単量体をあらかじめ予備重合させゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定から求められる重量平均分子量 M_w が3000から15000の範囲内の重合体を溶解させた溶液を製造後、この溶液に離形剤、着色剤、重合性単量体、および、重合開始剤を加える。続いて、この溶液に無機あるいは有機の分散剤を加えた後、機械的せん断力を与え懸濁させ、さらに攪拌せん断を与えながら、熱エネルギーを付与することによって重合体粒子（潤湿トナー）を得ることができる。

【0080】

この場合、基本的には、前記懸濁造粒と同様であるが、予備重合体の重量平均分子量 M_w を3000から15000の範囲内にすることで、定着、造粒に適した粘度が得られるばかりでなく、生成される潤湿トナーに含まれる結着樹脂成分の重量平均分子量 M_w を連

10

20

30

40

50

鎖移動剤なしに制御することができる。

【0081】

更に、懸濁重合を利用して湿潤トナーを作製する場合には、例えば、以下のようにして作製することができる。

たとえば、スチレン、アクリル酸エステル、アクリル酸などの重合性単量体中に溶解した後、不活性ガス存在下、これを55℃まで加熱し、完全に離形剤を溶解した後、これにアゾビスイソブチルアクリレートなどの重合開始剤を添加する。ついでこれを予め60℃に加熱された燐酸カルシウム等の無機分散剤の水分散液中にこれを添加し、TKホモミキサー等のホモジナイザーにより機械的せん断を与えて懸濁造粒し、分散液を得る。これに重合開始剤の10時間半減期温度以上の温度を与え、6時間反応せしめる。反応終了後、常温まで冷却した後、塩酸等の酸を加え分散剤成分を溶解除去する。この後、十分な純水でこれを洗浄し、ろ液のpHが中性となったところで、No5Aろ紙等のろ材を用いて固液分離し、湿潤トナーを得ることができる。

10

【0082】

湿潤トナーの作製に用いられる結着樹脂成分、すなわち、凝集合一法に用いられる樹脂微粒子や、懸濁重合に使用される重合性単量体を重合して得られる重合体は特に制限はないが、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類などの単量体を1種類以上用いて得られた重合体を用いることが出来る。更に架橋成分としてたとえばペンタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、デカンジオールジアクリレート、ノナンジオールジアクリレート等のアクリル酸エステルを用いることが出来る。

20

【0083】

また、これらの単量体などの重合体、または、これらを2種以上組み合わせて得られる重合体またはこれらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物やこれらの共存下でビニル系単量体を重合する際に得られるグラフト重合体等を挙げることができる。

30

【0084】

また、凝集合一法などに用いられる樹脂微粒子分散液は、結着樹脂成分（前駆体を含む）の種類に応じて、以下のように作製することができる。

ビニル系単量体を用いる場合は、イオン性界面活性剤などを用いてその製法に応じて、乳化重合、懸濁重合を実施して樹脂微粒子分散液を作製することができる。また、その他の樹脂の場合は油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば、樹脂をこれらの溶剤に解かして水中にイオン性の界面活性剤や高分子電解質とともにホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子分散し、その後加熱または減圧して溶剤を蒸散することにより、樹脂微粒子分散液を作製することができる。

40

また、得られた樹脂微粒子分散液の粒子径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（LA-700堀場製作所製）で測定される。

【0085】

本発明に用いる湿潤トナーの作製に用いられる着色剤としては公知のものが使用できる。

例えば、黒色顔料としては、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、マグネタイト等があげられる。

50

黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、クロムイエロー、ハンザイエロー、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー NC G 等があげられる。

橙色顔料としては赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ G T R、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ R K、インダスレンブリリアントオレンジ G K 等があげられる。

【0086】

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ブリリアンカーミン 3 B、ブリリアンカーミン 6 B、デイボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、ローダミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、エオキシレッド、アリザリンレーキ等があげられる。

10

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー、インダスレンブルー B C、アニリンブルー、ウルトラマリンプール、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどがあげられる。

【0087】

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ等があげられる。

緑色顔料としては、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーン、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G 等があげられる。

20

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等があげられる。

【0088】

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等があげられる。

また、染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンプール等があげられる。

【0089】

また、これらの着色剤は、湿潤トナーの作製に際し、単独、もしくは混合し照利用でき、更には固溶体の状態で使用できる。

30

湿潤トナーの作製に際し、着色剤分散液を調整する場合には、これらの着色剤は、公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザーやボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。また、これらの着色剤は、極性を有する界面活性剤を用い、前記ホモジナイザーによって水系に分散させることができる。

【0090】

湿潤トナーの作製に用いる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。湿潤トナーの作製に際して使用する着色剤の添加量は、結着樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部添加される。

40

一方、黒色着色剤に磁性体を用いた場合は、他の着色剤とは異なり、結着樹脂 100 重量部に対して 30 ~ 100 重量部添加される。

【0091】

本発明のトナー製造方法により得られる乾燥トナーを磁性トナーとして用いる場合は、湿潤トナーの作製に際し磁性粉を利用することができる。このような磁性粉としては、磁場中で磁化される物質が用いられ鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性の粉末、もしくはフェライト、マグネタイト等化合物である。

なお、凝集合法等のように、水相中で湿潤トナーを得る場合には、磁性体の水相移行性に注意を払う必要があるため、予め磁性体の表面を表面改質、例えば疎水化処理等を実施しておくのが好ましい。

50

【0092】

また、本発明に用いられる湿潤トナーには、結着樹脂、離型剤、着色剤以外にも、必要に応じて他の成分を内添することができ、例えば、無機微粒子を用いることが好ましい。

湿潤トナーの作製に用いられる無機微粒子としては、シリカ、疎水化処理シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、コロイダルシリカ、カチオン表面処理コロイダルシリカ、アニオン表面処理コロイダルシリカ等が挙げられる。

これらの無機微粒子は、予め超音波分散機などを用いてイオン性界面活性剤の存在下分散処理されるが、この分散処理が必要でない分コロイダルシリカの使用がより好ましい。またこれらを1種または、2種以上混合して使用しても良い。該無機微粒子の合計添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.5～10重量部添加されることが好ましい。 10

【0093】

さらに、帯電性の安定のために湿式で無機微粒子を添加することができる。添加する無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

また、帯電性のより向上安定化のために帯電制御剤を使用することができる。帯電制御剤としては4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することが出来るが、凝集や合一時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から水に溶解しにくい材料が好適である。 20

【0094】

なお、本発明のトナー製造方法により乾燥処理された乾燥トナーには、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のトナーと同様に、流動性助剤やクリーニング助剤として、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせん断をかけて乾燥トナー表面へ添加することができる。

【0095】

なお、上述した湿潤トナーの種々の製造方法の個々のプロセス、例えば、乳化重合や、顔料/樹脂微粒子/離型剤等の分散、また、これら成分の凝集や、得られた凝集体の安定化などに用いる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。 30

またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。

【0096】

界面活性剤を用いて各種成分を分散させるため手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【0097】

また、既述した凝集合一法を利用した湿潤トナーの作製に際しては、凝集工程において、混合溶液のpH変化により凝集を発生させ、コア凝集体を形成することができる。同時に、コア凝集体粒子の凝集を安定させ、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つコア凝集体粒子を得るため、既述したように凝集剤を添加しても良い。 40

【0098】

凝集剤としては一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、その化合物の具体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、 50

フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩、アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられ、より好ましくは金属塩重合体が良く、4価のアルミニウム塩の重合体、又は4価のアルミニウムがあり、具体的にはポリ塩化アルミニウムが挙げられる。

【0099】

既述した凝集合一法等により得られた湿潤トナーは、任意の洗浄工程、固液分離工程により、表面に付着した不純物を除去した上で、本発明のトナー製造方法により乾燥処理されることが好ましい。なお、洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが好ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましく用いられる。

10

【0100】

- 現像剤 -

本発明のトナー製造方法により乾燥処理された乾燥トナーは、これを単独で用いる一成分系の静電潜像現像剤や、キャリアと組み合わせた二成分系の静電潜像現像剤として利用することができる。

例えばキャリアを用いる場合のそのキャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアが挙げられる。

【0101】

20

キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その体積平均粒径は、30～200 μ m程度の範囲である。

【0102】

また、上記樹脂被覆キャリアの被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー；などの単独重合体、または2種類以上のモノマーからなる共重合体、さらに、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等を含むシリコン樹脂類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

30

【0103】

40

これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。被覆樹脂の被覆量としては、前記核体粒子100質量部に対して0.1～10質量部程度の範囲が好ましく、0.5～3.0質量部の範囲がより好ましい。

キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【実施例】

【0104】

以下に本発明を実施例を挙げてより具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

50

また、以下の実施例において、結着樹脂の重量平均分子量の測定は、以下の条件で行ったものである。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020（東ソー（株）社製）装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H（東ソー（株）社製6.0mmID×15cm）」を2本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。

【0105】

実験条件としては、試料濃度0.5%、流速0.6ml/min、サンプル注入量10μl、測定温度40℃、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」

10

【0106】

また、実施例/比較例に用いた湿潤トナーは以下のトナー製造例1-1~8-4により作製し、次に、実施例1~8および比較例1~3に示す手順にて湿潤トナー粒子を乾燥させ、乾燥トナーを得て、これを評価した。

なお、実施例や比較例で用いた湿潤トナーは、既述したような凝集合法、溶解乳化凝集合法、懸濁重合法、溶解懸濁法等の湿式製法を利用して作製した。

【0107】

（樹脂微粒子分散液の調製）

- ・スチレン（和光純薬社製）：325重量部
- ・nブチルアクリレート（和光純薬社製）：75重量部
- ・アクリル酸（和光純薬社製）：9重量部
- ・1,10デカンジオールジアクリレート（新中村化学社製）：1.5重量部
- ・ドデカンチオール（和光純薬社製）：2.7重量部

20

上記成分を予め混合し、溶解して溶液を調製しておき、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックスA211）4gをイオン交換水550gに溶解した界面活性剤溶液をフラスコに収容し、上記の溶液413.2gを投入して分散し乳化して10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム6gを溶解したイオン交換水50gを投入した。

次いで、フラスコ内を窒素で十分に置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバスでフラスコ内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続して樹脂微粒子分散液を得た。樹脂微粒子分散液から樹脂微粒子を分離して物性を調べたところ、中心径は195nm、分散液中の固形分量は42%、ガラス転移点は51.5℃、重量平均分子量Mwは32000であった。

30

【0108】

（着色剤分散液（1）の調製）

- ・カーボンブラック（R330キャボット社製）：45重量部
- ・イオン性界面活性剤（ネオゲンSC、第一工業製薬）：5重量部
- ・イオン交換水：200重量部

上記成分を混合溶解し、ホモジナイザー（IKAウルトラタラックス）により10分間分散し、次いで超音波分散機を用いて、28KHzの超音波を10分間照射し、中心粒径85nmの着色剤分散液を得た。

40

【0109】

（着色剤分散液（2）の調製）

- ・シアン顔料（大日精化社製、銅フタロシアニンB15：3）：45重量部
- ・非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）：5重量部
- ・イオン交換水：200重量部

上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス）で10分間分散し、中心粒径168nmの着色剤分散液（2）を得た。

【0110】

50

(着色剤分散液(3)の調製)

・イエロー顔料(クラリアント社製、PY74): 45重量部

・非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニポール400): 5重量部

上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックス)で10分間分散し、中心粒径148nmの着色剤分散液(3)を得た。

【0111】

(着色剤分散液(4)の調製)

・マゼンタ顔料(大日精化社製、R122): 45重量部

・非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニポール400): 5重量部

・イオン交換水: 200重量部

10

上記成分を混合して溶解し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックス)で10分間分散し、中心粒径176nmの着色剤分散液(4)を得た。

【0112】

(離型剤分散液(1)の調製)

・ポリアルキレンwax(FNP0091、融点90℃、日本精蠟社製): 45重量部

・カチオン性界面活性剤(ネオゲン RK、第一工業製薬): 5重量部

・イオン交換水: 200重量部

上記成分を95に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径190nm固形分量25%のワックス分散液を得た。

20

尚、離形剤のE型粘度計により測定した粘度 η 140は、4.8mPa・sであり、また、示差熱分析により求めた吸熱の極大値は、90であり、更に85以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率(吸熱ピークの85以下の面積/吸熱ピークの全面積)は、11%であった。

【0113】

(離型剤分散液(2)の調製)

・ポリアルキレンwax(FNP0085、融点85、日本精蠟社製): 45重量部

・カチオン性界面活性剤(ネオゲン RK、第一工業製薬): 5重量部

・イオン交換水: 200重量部

上記成分を100に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径190nm固形分量25%のワックス分散液を得た。

30

尚、離形剤のE型粘度計により測定した粘度 η 140は、1.5mPa・sであり、また、示差熱分析により求めた吸熱の極大値は、85であり、更に85以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率(吸熱ピークの85以下の面積/吸熱ピークの全面積)は、5%であった。

【0114】

(離型剤分散液(3)の調製)

・ポリアルキレンwax(FNP0100、融点95、日本精蠟社製): 45重量部

・カチオン性界面活性剤(ネオゲン RK、第一工業製薬): 5重量部

・イオン交換水: 200重量部

40

上記成分を110に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径190nm固形分量25%のワックス分散液を得た。

尚、離形剤のE型粘度計により測定した粘度 η 140は、5.0mPa・sであり、また、示差熱分析により求めた吸熱の極大値は、95であり、更に85以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率(吸熱ピークの85以下の面積/吸熱ピークの全面積)は、15%であった。

【0115】

(離型剤分散液(4)の調製)

50

- ・ポリアルキレン (F N P 0 0 8 0 、融点 7 9 . 4 、日本精蠟社製) : 4 5 重量部
- ・カチオン性界面活性剤 (ネオゲン R K 、第一工業製薬) : 5 重量部
- ・イオン交換水 : 2 0 0 重量部

上記成分を 1 0 0 に加熱して、I K A 製ウルトラタラックス T 5 0 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径 1 9 0 n m 固形分量 2 5 % のワックス分散液を得た。

尚、離形剤の E 型粘度計により測定した粘度 η 1 4 0 は、1 . 3 m P a · s であり、また、示差熱分析により求めた吸熱の極大値は、7 7 であり、更に 8 5 以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率 (吸熱ピークの 8 5 以下の面積 / 吸熱ピークの全面積) は、3 % であった。

10

【 0 1 1 6 】

(離型剤分散液 (5) の調製)

- ・ポリアルキレン (F T 1 0 0 、融点 9 8 、日本精蠟社製) : 4 5 重量部
- ・カチオン性界面活性剤 (ネオゲン R K 、第一工業製薬) : 5 重量部
- ・イオン交換水 : 2 0 0 重量部

上記成分を 1 1 3 に加熱して、I K A 製ウルトラタラックス T 5 0 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、中心径 1 9 0 n m 固形分量 2 5 % のワックス分散液を得た。

尚、離形剤の E 型粘度計により測定した粘度 η 1 4 0 は、5 . 5 m P a · s であり、また、示差熱分析により求めた吸熱の極大値は、9 8 であり、更に 8 5 以下の低融点成分に起因する吸熱量の比率 (吸熱ピークの 8 5 以下の面積 / 吸熱ピークの全面積) は、1 8 % であった。

20

【 0 1 1 7 】

(コロイダルシリカ A (S T - 0 L) / コロイダルシリカ B (S T - O S) の予備凝集物の調整)

コロイダルシリカ A として S T - O L (日産化学社製、中心粒子径 4 0 n m) 5 重量部に、コロイダルシリカ B としてコロイダルシリカ S T - O S (日産化学社製、中心粒子径 8 n m) 2 重量部を混合し、これに 0 . 3 m o l / l の硝酸 1 5 g を加え、更にポリ塩化アルミニウム 0 . 3 g を添加し、2 0 分間常温下放置し、凝集させたものをコロイダルシリカ A (S T - 0 L) / コロイダルシリカ B (S T - O S) の予備凝集物とした。

30

【 0 1 1 8 】

(トナー製造例 1 - 1)

- ・樹脂微粒子分散液 : 4 7 0 重量部
- ・着色剤分散液 (1) : 7 5 重量部
- ・コロイダルシリカ A (S T - 0) / コロイダルシリカ B (S T - O L) の予備凝集物 : 1 3 5 重量部
- ・離型剤分散液 (1) : 9 5 重量部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックス T 5 0 で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム 6 重量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 4 7 まで加熱した。4 7 で 6 0 分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液を緩やかに 3 0 0 重量部を追加した。

40

【 0 1 1 9 】

その後、0 . 5 M o l / L の水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内の p H を 6 . 0 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 9 6 まで加熱し、3 . 5 時間保持した。この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径 D 5 0 は 5 . 8 μ m であった。

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

【 0 1 2 0 】

50

(トナー製造例 1 - 2)

着色剤分散液を(2)に変更した以外は上記トナー製造例 1 - 1 と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0121】

(トナー製造例 1 - 3)

着色剤分散液を(3)に変更した以外は上記トナー製造例 1 - 1 と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0122】

(トナー製造例 1 - 4)

着色剤分散液を(4)に変更した以外は上記トナー製造例 1 - 1 と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0123】

(トナー製造例 2 - 1)

- ・樹脂微粒子分散液：480重量部
- ・着色剤分散液(1)：75重量部
- ・離型剤分散液(2)：80重量部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックス T50 で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム 6 重量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 47 まで加熱した。48 で 60 分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液を緩やかに 300 重量部を追加した。

【0124】

その後、0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内の pH を 5.8 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 96 まで加熱し、3.5 時間保持した。この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径 D50 は 6.2 μm であった。

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

【0125】

(トナー製造例 2 - 2)

着色剤分散液を(2)に変更した以外は上記トナー製造例 2 - 1 と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0126】

(トナー製造例 2 - 3)

着色剤分散液を(3)に変更した以外は上記トナー製造例 2 - 1 と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0127】

(トナー製造例 2 - 4)

着色剤分散液を(4)に変更した以外は上記トナー製造例 2 - 1 と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0128】

(トナー製造例 3 - 1)

- ・樹脂微粒子分散液：450重量部
- ・着色剤分散液(1)：75重量部
- ・離型剤分散液(3)：120重量部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックス T50 で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム 6 重量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 47 まで加熱した。46 で 60 分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液を緩やかに 300 重量部を追加した。

10

20

30

40

50

【0129】

その後、0.5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内のpHを6.2にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96まで加熱し、3.5時間保持した。この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径D50は5.6 μmであった。

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

【0130】

(トナー製造例3-2)

着色剤分散液を(2)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

10

【0131】

(トナー製造例3-3)

着色剤分散液を(3)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0132】

(トナー製造例3-4)

着色剤分散液を(4)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

20

【0133】

(トナー製造例4-1)

- ・樹脂微粒子分散液：480重量部
- ・着色剤分散液(1)：75重量部
- ・離型剤分散液(4)：80重量部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトララックスT50で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム6重量部を加え、ウルトララックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら47まで加熱した。47で60分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液を緩やかに300重量部を追加した。

30

【0134】

その後、0.5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内のpHを6.0にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96まで加熱し、3.5時間保持した。この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径D50は5.8 μmであった。

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

【0135】

(トナー製造例4-2)

着色剤分散液を(2)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

40

【0136】

(トナー製造例4-3)

着色剤分散液を(3)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0137】

(トナー製造例4-4)

着色剤分散液を(4)に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0138】

(トナー製造例5-1)

50

- ・樹脂微粒子分散液：460重量部
- ・着色剤分散液（1）：75重量部
- ・離型剤分散液（5）：105重量部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中においてウルトラタラックスT50で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム6重量部を加え、ウルトラタラックスで分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら47まで加熱した。48で60分保持した後、ここに樹脂微粒子分散液を緩やかに300重量部を追加した。

【0139】

その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液でフラスコ内のpHを6.2にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96まで加熱し、3.5時間保持した。この時の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ体積平均径D50は6.0μmであった。

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

【0140】

（トナー製造例5-2）

着色剤分散液を（2）に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0141】

（トナー製造例5-3）

着色剤分散液を（3）に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0142】

（トナー製造例5-4）

着色剤分散液を（4）に変更した以外は上記トナー製造例3-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0143】

（トナー製造例6-1）

ポリアルキレンwax（FNP0091（融点90、日本精蠟社製）45重量部を予め60に加熱したものに、トルエン（和光純薬製）75重量部を添加し、10分間加温して溶解させた。次いで、これにカーボンブラック（R330キャボット社製）45重量部を添加し、メディア型分散機にて温度を60に保ちながら、2時間分散し、排出後冷却し、顔料分散Waxを得た。

【0144】

次いで、顔料分散Waxに以下の成分をに加え、温度を60に保ちながら、15分間攪拌したのち、更にスチレン50重量部にアゾビスイソブチルニトリル（和光純薬製）24.5重量部を添加し、1分間強攪拌を行った。

- ・スチレン（和光純薬製）：200重量部
- ・nブチルアクリレート（和光純薬製）：75重量部
- ・βカルボキシエチルアクリレート（ローディア日華製）：9重量部
- ・1,10デカンジオールジアクリレート（新中村化学製）：1.5重量部
- ・ドデカンチオール（和光純薬製）：2.7重量部

【0145】

次いで、3Lフラスコ中に純水2000重量部に燐酸カルシウム（和光純薬社製）35gを添加し、ホモジナイザー（タラックス：IKA社製）で58下、15分間分散した水溶液に、上述したように調整した溶液を全量添加し、5分間造粒した。その後、速やかに窒素置換を行いながら、フラスコ内の溶液の温度を75に保ち、8時間反応させ粒子径6.1μmの懸濁粒子を得た。

【0146】

10

20

30

40

50

その後、フラスコ内の溶液を常温まで冷却後、1 NのHCl溶液30 mLを添加することにより、磷酸カルシウムを溶解除去し、その後固液分離をNo 5 Aのろ紙で行った。次いで純水でのリンスをろ液が中性を示すまで繰り返した。固液分離後、湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。この湿潤トナーの体積平均径D50は6.5 μmであった。

【0147】

(トナー製造例6-2)

カーボンブラック(R330キャボット社製)をシアン顔料(大日精化社製、銅フタロシアニンB15:3)に変更した以外は、トナー製造例6-2と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0148】

(トナー製造例6-3)

カーボンブラック(R330キャボット社製)をイエロー顔料(クラリアント社製、PY74)に変更した以外は、トナー製造例6-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0149】

(トナー製造例6-4)

カーボンブラック(R330キャボット社製)をマゼンタ顔料(大日精化社製、R122)に変更した以外は、トナー製造例6-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0150】

(トナー製造例7-1)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応器にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物700重量部、イソフタル酸260重量部およびジブチルチンオキシド2.1重量部を入れ、常圧下25℃で7.5時間反応させ、さらに10~15 mmHgの減圧下で5時間反応させた後、160℃まで冷却して、これに18重量部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。

【0151】

次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフォロンジイソシアネート191重量部と2時間反応を行いイソシアネート含有樹脂(1)を得た。ついでイソシアネート含有樹脂(1)268重量部とイソホロンジアミン14重量部を50℃で2時間反応させウレア変性ポリエステル(1)を得た。

【0152】

上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物700重量部、テレフタル酸260重量部を常圧下230℃で8時間重縮合し、次いで10~15 mmHgに減圧し5時間反応して、ポリエステル樹脂(2)を得た。

次に、ウレア変性ポリエステル(1)50重量部とポリエステル樹脂(2)450重量部を酢酸エチル900重量部に溶解、混合し、結着樹脂(1)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、結着樹脂(1)を単離した。

【0153】

・結着樹脂(1)の酢酸エチル溶液: 200重量部

・離型剤分散液(2): 15重量部

・カーボンブラック(R330キャボット社製): 4重量部

次に、上記成分をビーカーにいれ、70℃で、ホモジナイザー(IKA社 ウルトラタラックス)により7800 rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。さらにイオン交換水250重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部を加え均一に溶解し、70℃に昇温、ホモジナイザー(IKA社 ウルトラタラックス)で7800 rpmに攪拌した。

得られた懸濁液500 gを温度計付きフラスコに移し、攪拌しながら45℃、減圧下で約1 hかけて溶媒を除去した。イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。

10

20

30

40

50

【0154】

(トナー製造例7-2)

カーボンブラックをシアン顔料(大日精化社製、銅フタロシアニンB15:3)に変更した以外は上記トナー製造例7-1と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0155】

(トナー製造例7-3)

カーボンブラックをイエロー顔料(クラリアント社製、PY74)に変更した以外は上記トナー製造例7-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0156】

(トナー製造例7-4)

カーボンブラックをマゼンタ顔料(大日精化社製、R122)に変更した以外は上記トナー製造例7-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0157】

(トナーの製造例8-1)

ビーカー内に、トナーの製造例7-1で用いた結着樹脂(1)の酢酸エチル溶液180重量部、着色剤分散液(1)300重量部、離型剤分散液(3)400重量部を入れ、60でホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックスT50)で十分に溶解・分散させた。

ビーカー内にイオン交換水250重量部、リン酸三カルシウム10重量%水溶液245重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部、5重量%アジピン酸ジヒドラジド水溶液0.2重量部を入れ均一に溶解した。

【0158】

ついで60に昇温し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックスT50)で10000rpmにか攪拌し、得られた懸濁液を温度計付きフラスコに移し攪拌しながら40~50の温度にて、減圧下45~50分間かけて溶剤を除去した。

溶剤除去後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、水系媒体を除去して得られた固形物を洗浄、脱水して湿潤トナーを含む黒色トナーケーキを得た。この湿潤トナーの体積平均径D50は6.5μmであった。

【0159】

(トナー製造例8-2)

着色剤分散液を(2)に変更した以外は上記トナー製造例8-1と同様に湿潤トナーを含む青色トナーケーキを得た。

【0160】

(トナー製造例8-3)

着色剤分散液を(3)に変更した以外は上記トナー製造例8-1と同様に湿潤トナーを含む黄色トナーケーキを得た。

【0161】

(トナー製造例8-4)

着色剤分散液を(4)に変更した以外は上記トナー製造例8-1と同様に湿潤トナーを含む赤色トナーケーキを得た。

【0162】

以下に、各トナー製造例で得られた湿潤トナーの色や、湿潤トナーの製造に用いた離型剤の物性や、別途乾燥して得られた乾燥トナー中の離型剤の含有量について表1に示す。

【0163】

10

20

30

40

【表 1】

トナー製造例	トナーの色	トナーの製造に用いた離型剤			
		吸熱の極大値	吸熱ピーク面積比(85℃以下/全面積)	離型剤量	粘度 η 140
1-1	黒	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
1-2	青	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
1-3	黄	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
1-4	赤	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
2-1	黒	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
2-2	青	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
2-3	黄	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
2-4	赤	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
3-1	黒	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
3-2	青	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
3-3	黄	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
3-4	赤	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
4-1	黒	77℃	3%	6 重量%	1.3mPa・S
4-2	青	77℃	3%	6 重量%	1.3mPa・S
4-3	黄	77℃	3%	6 重量%	1.3mPa・S
4-4	赤	77℃	3%	6 重量%	1.3mPa・S
5-1	黒	98℃	18%	8 重量%	5.5mPa・S
5-2	青	98℃	18%	8 重量%	5.5mPa・S
5-3	黄	98℃	18%	8 重量%	5.5mPa・S
5-4	赤	98℃	18%	8 重量%	5.5mPa・S
6-1	黒	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
6-2	青	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
6-3	黄	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
6-4	赤	90℃	11%	7 重量%	4.8mPa・S
7-1	黒	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
7-2	青	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
7-3	黄	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
7-4	赤	85℃	5%	6 重量%	1.5mPa・S
8-1	黒	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
8-2	青	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
8-3	黄	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S
8-4	赤	95℃	15%	9 重量%	5.0mPa・S

10

20

30

40

50

【0164】

< 外添トナーの作製 >

次に、各トナー製造例で作製した湿潤トナーを50gに対し1重量部疎水性シリカ(TS720:キャボット社製)を添加し、サンプルミルにてブレンド(13000rpm、30秒)した。

【0165】

< キャリアおよび現像剤の作製 >

フェライト粒子(パウダーテック社製、体積平均粒径:50 μ m)100重量部とスチレン-メタクリル酸メチル共重合樹脂(三菱レイヨン社製:BR-52、分子量:85000)2.4重量部とを、トルエン400重量部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温し、トルエンを留去した後冷却

し、105 μm の篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア（樹脂被覆キャリア）を作製した。

このフェライトキャリアと、上記外添トナーとを各々混合し、トナー濃度が7質量%である二成分系の静電荷像現像剤を作製した。

【0166】

（実施例および比較例）

上記したトナーケーキの乾燥は図2に示す気流式乾燥機を用いて行った。なお、乾燥に際しては表2に示す条件にて行った。また乾燥温度は気流吐出口において46で行った。

乾燥処理後に得られた乾燥トナーについては、上述したように外添剤を添加した後、現像剤を調整した。その後、この現像剤を用いて、フィルミングの発生枚数、画質ムラ、画像カブリを評価するために、富士ゼロックス社製複写機Docu Color 1250改造機を用いて10000枚の複写テストを実施した。結果を以下の表2に示す。

【0167】

【表 2】

実施例、比較例	使用トナー	乾燥条件		評価結果		
		V/S (1/m・s)	a/b	フィルミン グの発生枚数 (枚)	試験終了時 の画質ムラ	試験終了時 の画像かぶり
実施例1	1-1 1-2 1-3 1-4	3000	1.0	なし	G1	G1
実施例2	2-1 2-2 2-3 2-4	3500	1.2	なし	G1.5	G1
実施例3	3-1 3-2 3-3 3-4	2500	1.4	なし	G2	G1
実施例4	4-1 4-2 4-3 4-4	4000	1.6	なし	G2	G2
実施例5	5-1 5-2 5-3 5-4	2000	1.8	なし	G2.5	G2
実施例6	6-1 6-2 6-3 6-4	4000	2.0	なし	G2.5	G2.5
実施例7	7-1 7-2 7-3 7-4	4500	1.0	なし	G3	G2.5
実施例8	8-1 8-2 8-3 8-4	5000	1.5	なし	G3	G3
実施例9	1-1 1-2 1-3 1-4	1000	1.0	なし	G5	G5
比較例1	2-1 2-2 2-3 2-4	6000	1.5	2000 枚	2000 枚で 試験を中止 した。	2000 枚で試 験を中止し た。

10

20

30

40

【0168】

但し、表 2 中のフィルミングの発生枚数、試験終了時の画質ムラ、試験終了時の画像かぶりは、以下に説明する方法により評価した。

- フィルミングの発生枚数 -

フィルミングの発生枚数は、記録材表面に形成されたカラー画像の欠陥の有無を目視により評価し、画像欠陥が発生し始めた画像形成枚数をフィルミング発生枚数とした。

【0169】

50

- 試験終了時の画質ムラ -

試験終了時の画質ムラは、得られた現像剤を用いて温度 22 及び湿度 55 % の環境の下で、最終転写材として富士ゼロックス社製 J コート紙を用いて面積率 10 % の画像を出力した。10 万枚出力後の画質のムラを、以下の基準を用いて評価した。

また、表 2 に示す画質ムラの評価基準は以下の通りである。なお G 3 までが許容できるレベルである。

G 1 : 濃度むらがない

G 2 : G 1 と G 3 の間

G 3 : わずかに濃度むらが観察される

G 4 : G 3 と G 5 の間

G 5 : 明らかに濃度むらが観察される

【 0 1 7 0 】

- 試験終了時の画像かぶり -

試験終了時の画像かぶりは複写の繰り返し初期の画像について、かぶりの発生の有無を目視にて観察した。

また、表 2 に示す画像かぶりの評価基準は以下の通りである。なお G 3 までが許容できるレベルである。

G 1 : 全くかぶりなし

G 2 : G 1 と G 3 の間

G 3 : 若干かぶりあり

G 4 : G 3 と G 5 の間

G 5 : 多くのかぶりあり

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 1 】

【図 1】離型剤の示差熱分析により得られたグラフの解析方法を説明するための模式図である。

【図 2】本発明のトナー製造方法に用いられる気流式乾燥機の構成の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 2 】

1 環状配管（ループ部）

2 a、2 b、2 c 気流吐出口

3 原料供給口

4 気流抜き出し口（気流出口）

5 加熱気流供給部

6、6' トナー

7 加熱気流供給口

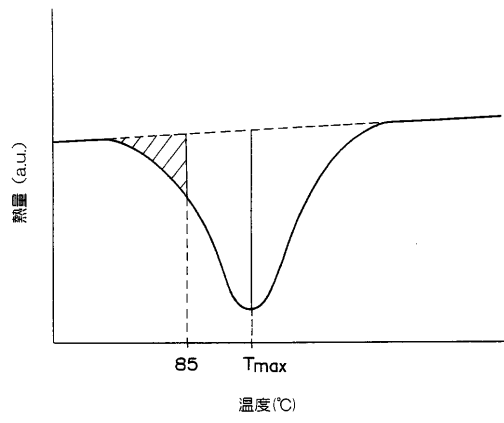
10 気流式乾燥機

10

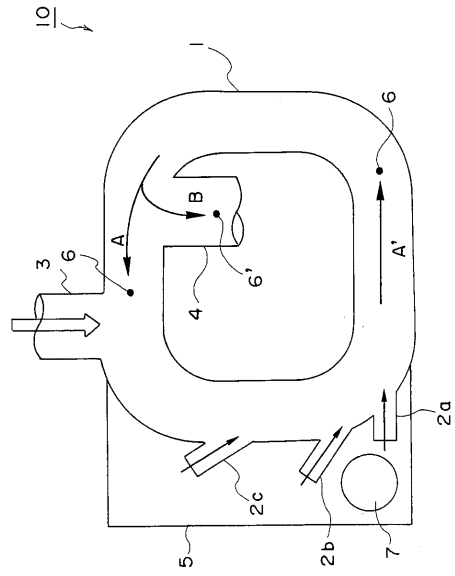
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 川上 栄治
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 諏訪部 正明
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石山 孝雄
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 岩崎 栄介
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- F ターム(参考) 2H005 AA06 AB03 AB09 CA13 EA03 EA05 EA07 EA10