



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G03G 9/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/13064</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04693</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月31日(31.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/247414</td> <td>1998年9月1日(01.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/247415</td> <td>1998年9月1日(01.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>大谷泰久(OTANI, Yasuhisa)[JP/JP] 服部利博(HATTORI, Toshihiro)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)</p>		特願平10/247414	1998年9月1日(01.09.98)	JP	特願平10/247415	1998年9月1日(01.09.98)	JP	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/247414	1998年9月1日(01.09.98)	JP						
特願平10/247415	1998年9月1日(01.09.98)	JP						
<p>(54) Title: TONER MANUFACTURING METHOD</p> <p>(54) 発明の名称 トナーの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A toner manufacturing method that comprises fusing and kneading a composition containing a binding resin and a coloring agent in an open-roll continuous kneader having heating and cooling functions. By the method, a toner excellent in dispersions of a coloring agent and/or a wax, and a toner controlled in dispersions of a charge control agent and a wax can be produced.</p>								

(57)要約

本発明は、結着樹脂と着色剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて熔融混練する工程を有するトナーの製造方法に関する。該トナーの製造方法により、着色剤及び／又はワックスの分散に優れたトナーや、荷電制御剤、ワックスの分散度を制御したトナーを製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン				
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

トナーの製造方法

技術分野

本発明は電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等に用いられるトナーの製造方法に関する。

背景技術

カラートナーの性能に関する要素として、着色力及び透過性がある。着色力及び透過性は、着色剤の量によっても左右されるが、カラートナー粒子内の着色剤の分散具合によっても大きく左右される。カラートナー粒子内の各種原料の分散状態は、粉碎法によるカラートナーの製造方法においては、原料を混合する工程と混練する工程とによって、実質的に決定される。

かかる問題を解決すべく、特開平6-161154号公報には、水に不溶性の染料及び／又は顔料をフラッシング法により結着樹脂に分散させる技術が開示されている。また、特開平6-11895号公報には、溶融混練する工程を二工程に分け、第一混練工程において原料混合物を造粒し、第二混練工程で結着樹脂等の添加物を加えて希釈混合する技術が開示されている。しかしながらこれらの試みは、特殊な複数の工程が必要であるばかりでなく、工程が非常に多く煩雑であるという課題を有するものである。

また、特許第2677685号公報のような押出機を用いた方法では、混練熱による組成物の温度上昇に伴い、カラートナーとして要求される着色剤、荷電制御剤、ワックス等の分散を十分に行うことができないという課題を有する。

また、ワックスをトナー中へ配合し、オフセット防止剤として用いる従来技術は、数多く開示されている。しかしながら、ワックスの配合量が増加するととも

に、トナー中へのワックスの分散が悪化し、現像機内の感光体に付着したり、時間の経過と共に、帯電量が低下し安定した現像が行えなくなる。

かかる問題を解決すべく、特開平6-161153号公報には、設定温度(T_s)が $T_m - 20^\circ\text{C} \leq T_s \leq T_m + 20^\circ\text{C}$ (式中、 T_m は結着樹脂の溶融温度)の範囲で混練する技術が開示されている。しかしながら、トナー中へ配合されているワックスの分散を十分行うためには強い混練力をかける必要がある。特開平6-161153号公報に記載の二軸押出機を用いた場合、混練物の温度は、生じる混合熱によって設定温度より $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度上昇するためワックスが再凝集したり、強い混練力をかけることができず、ワックスの分散性に優れたトナーを得ることができないという欠点がある。特に、この現象は、カルナバワックスのような低融点(83°C)のワックスを用いるとき、顕著に生じる。また、混合熱を考慮し、設定温度を下げると、樹脂が溶融せず、混練ができないという欠点を有する。

発明の開示

本発明は、着色剤及び/又はワックスの分散に優れたトナーを製造する方法及び荷電制御剤、ワックスの分散度を制御したトナーを製造する方法を提供することを目的とする。

これらの本発明の目的及び他の目的は、以下の記載から明らかにされるであろう。

即ち、本発明の要旨は、

(1) 結着樹脂と着色剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて溶融混練する工程を有するトナーの製造方法、

(2) 溶融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、配合する結着樹脂の $6 \sim 70$ 重量%を該混練機の入り口側のロール端部 $0L$ (但し、 L はロール長さを示す) $\sim 0.5L$ の位置から連続的に供給し、

かつ0 L～0.5 Lの位置で着色剤の50～100重量%を連続的に供給して溶解混練を行う、前記〔1〕記載の製造方法、

〔3〕結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、該ワックスの含有量が該結着樹脂100重量部に対して3～20重量部である組成物を該混練機を用いて、溶解混練時の混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ （式中、 T_m は結着樹脂の熔融温度）の条件で溶解混練を行う工程を有する、前記〔1〕記載の製造方法、

〔4〕溶解混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、予め着色剤を結着樹脂に溶解混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部0 L（但し、Lはロール長さを示す）～0.9 Lの位置から連続的に供給して溶解混練を行う、前記〔1〕記載の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる結着樹脂としては、特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー用の公知の結着樹脂を使用することができ、例えば、特開平7-98518号公報第3頁第4欄第37行～第6頁第10欄第10行に記載のポリエステル樹脂、ビニル樹脂等の結着樹脂や、原料モノマー混合物に離型剤を混合し、重合反応で得られた結着樹脂を用いても良い。

結着樹脂の組成物中における含有量は、好ましくは55～98重量%、より好ましくは80～95重量%である。

着色剤としては、特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー用の公知の着色剤を使用することができる。着色剤は、黒色着色剤、黄色顔料、赤色若しくは紅色顔料、青色系顔料、緑色顔料等があり、これらの着色剤は単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

着色剤の組成物中における含有量は、好ましくは2～15重量%、より好まし

くは3～10重量%である。

また、本発明に用いられる加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機としては、2本のロールが並行に近接して配設されたオープンロール型連続混練機が挙げられる。各ロールは、熱媒体を通すことにより加熱又は冷却を行うことができる。即ち、一方を加熱ロールとし、もう一方のロールを冷却ロールとして温度調節を行う。

2本のロールの間隙は、好ましくは0.1～10mm、更に好ましくは0.1～3mmである。また、各ロールの構造、大きさ、材料等について特に限定はなく、ロール表面は、平滑であってもよく、波型、凸凹型等であってもよい。

また、ロールの回転数は、周速度2～100m/minであることが好ましく、2本のロールの回転数比（冷却ロールの回転数/加熱ロールの回転数）は、1/10～9/10であることが好ましい。

また、混練温度と、ロール回転数とを適宜調節することにより所望の混練力を得ることができる。

なお、オープンロール型連続混練機へ原料を供給するには、例えば、テーブルフィーダー等を用いて行う。

また、原料を供給する前に、各原料を混合装置を用いて予備混合してもよい。混合装置としては、特に限定するものではなく、ヘンシェルミキサー（三井鉱山製）、スーパーミキサー（カワタ製）、ハイスピードミキサー（深江工業製）、レーディゲミキサー（マツボー製）等の高速攪拌型混合装置が挙げられる。

このようなオープンロール型連続混練機を用いるトナーの製造方法としては、〔態様A〕 熔融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、配合する結着樹脂の6～70重量%を該混練機の入り口側のロール端部0L（但し、Lはロール長さを示す）～0.5Lの位置から連続的に供給し、かつ0L～0.5Lの位置で着色剤の50～100重量%を連続的に供給

して熔融混練を行うトナーの製造方法、

〔態様B〕 結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、該ワックスの含有量が該結着樹脂100重量部に対して3~20重量部である組成物を該混練機を用いて、熔融混練時の混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ （式中、 T_m は結着樹脂の熔融温度）の条件で熔融混練を行う工程を有するトナーの製造方法、並びに

〔態様C〕 熔融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、予め着色剤を結着樹脂に熔融混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部0L（但し、Lはロール長さを示す）~0.9Lの位置から連続的に供給して熔融混練を行うトナーの製造方法が挙げられる。

態様Aの製造方法においては、結着樹脂と着色剤とを含有する組成物を熔融混練する際に加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用い、かつ複数の供給口から原料を供給する点に一つの大きな特徴がある。これにより、着色剤等の分散度を容易に制御でき、さらに組成物の原料を一度に混練させることができるため、製造にかかる時間が著しく短縮され、さらに着色剤の分散に優れたトナーを容易に製造することができるという優れた効果を発現する。

前記オープンロール型連続混練機としては、ロールの軸方向に沿って複数の位置に原料の供給口を設けたものが使用される。また、加熱ロールを結着樹脂の熔融温度付近の温度に調節し、冷却ロールを結着樹脂の熔融温度以下の温度に調節することが好ましい。なお、熔融温度（ T_m ）は、高化式フローテスター（CF T-500、島津製作所（株）製）を用い、ダイスの細孔の径1mm、長さ1mm、荷重 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ （ $196\text{N}/\text{cm}^2$ ）、昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件下で 1cm^3 の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度とする。

本態様Aにおいては、前記2本のロールを内方向、逆の方向に回転させながら、ロールの軸方向に沿って複数の位置に設けられた供給口からロール上面又は2本のロールの間に原料を供給することで、混練を行うことが好ましい。

前記オープンロール型連続混練機で熔融混練させる場合、結着樹脂中に着色剤等を十分に分散させるために、ロールの軸方向に沿って複数の位置に設けられた供給口から結着樹脂を供給することが好ましい。十分な滞留時間を得、しかも着色剤等の分散度を向上させる観点から、0 L～0.5 Lの位置から、配合する結着樹脂の6重量%以上、好ましくは10重量%以上であって、70重量%以下、好ましくは50重量%以下を供給する。特に、0 L～0.3 Lの位置から、配合する結着樹脂の6～30重量%を供給することがより好ましい。前記部位での結着樹脂の量を調節することにより、混練物中の着色剤濃度を高め、混練物の粘度を上昇させ、より強い混練力を生じさせることにより、分散度を向上させることができる。

着色剤の供給は、十分に分散させるために、ロールの軸方向に沿って1個所以上の供給口から供給することが好ましく、分散度を向上させる観点から、0 L～0.5 Lの位置、好ましくは0 L～0.3 Lの位置の1箇所以上から、配合する着色剤の50重量%以上、好ましくは80重量%以上であって100重量%以下を供給することで、着色剤を高分散させることができる。

また、着色剤の0～0.5 Lの位置から供給する組成物中における含有量は、組成物の粘度を上昇させ、より強い混練力を得て、分散度を向上させる点から、3重量%以上、好ましくは5重量%以上であることが望ましく、多量の着色剤を結着樹脂中に良好に混練できる点から、50重量%以下、好ましくは30重量%以下であることが望ましい。

また、本態様Aに用いられる組成物は、さらに電荷制御剤、ワックス等を含んでいるとしてもよい。

荷電制御剤としては特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー

用の公知の荷電制御剤を使用することができる。負帯電トナー用の荷電制御剤としては、クロム・アゾ錯体染料；鉄アゾ錯体染料；コバルト・アゾ錯体染料；サリチル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；ナフトール酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；ベンジル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；長鎖アルキル・カルボン酸塩、長鎖アルキル・スルホン酸塩などの界面活性剤類等が挙げられる。また、正帯電トナー用の荷電制御剤としては、ニグロシン染料及びその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、第四級アンモニウム塩、第四級ホスフォニウム塩、第四級ビリジニウム塩、グアニジン塩、アミジン塩等の誘導体等が挙げられる。

荷電制御剤は、所望の分散度に合わせて、0 L～0.9 Lの位置の1個以上の供給口から供給することが好ましい。また、荷電制御剤を複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせて、その供給位置を変えることができる。なお、荷電制御剤は、分散度を上げていくとその効果は上昇するものの、更にその分散度を上げすぎるとその効果は下降していく。従って、用いる荷電制御剤の最適な分散度となるように、平均粒径（荷電制御剤の分散粒径）を制御するのが好ましく、荷電制御剤の混練物中における最適な平均粒径は、0.1～3 μm、好ましくは0.1～2 μmであることが望ましい。該平均粒径は、式（I）：

$$\text{平均粒径} [\mu\text{m}] = \frac{\sum n \frac{1}{2} a \cdot \frac{1}{2} b}{\sum n \frac{1}{2} (a + b)} \quad (1)$$

（a：粒子の長径〔μm〕、b：粒子の短径〔μm〕、n：粒子の測定個数
 なお、長径及び短径は透過型電子顕微鏡で観察して得た。）

で求めることができる。

また、荷電制御剤やワックス等を含有する最終組成物中における本態様Aでの荷電制御剤の含有量は、電荷を付与することの観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であることが望ましく、荷電制御及びトナーとしての透明性の観点から、15重量%以下、好ましくは10重量%以下であることが望ましい。

ワックスとしては、天然ワックス及び合成ワックス類、シリコン系、高級脂肪酸、ポリオレフィン系、低分子重合体等が挙げられる。これらの中でも、天然ワックスが好適に用いられ、具体的には、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、蜜ロウ等が挙げられる。

ワックスは、所望の分散度に合わせて、0 L～0.9 Lの位置の1個以上の供給口から供給することが好ましい。また、ワックスを複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせて、その供給位置を変えることができる。トナー中におけるワックスは、結着樹脂とは相溶せず分離した状態で存在するため、ワックスの平均粒径（ワックスの分散粒径）が大きすぎると、ワックスがトナー表面に現れ、現像機内の感光体に付着したり、時間の経過と共に、帯電量が低下し安定した現像が行えなくなる。一方、ワックスの平均粒径が小さすぎると、定着時に、ワックスがブリードアウトする速度が遅くなり、オフセット防止剤として働かなくなる。そのため、前記式(1)で求められるワックスの平均粒径は、トナーの重量平均粒径(D)に対して、 $0.1 \sim 0.3 D \mu\text{m}$ であることが好ましく、具体的には、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが望ましい。なお、トナーの重量平均粒径(D)は、コールターカウンター（ベックマン・コールター社、アパチャー100 μm ）にて測定した。

また、本態様Aでのワックスの最終組成物中における含有量は、良好なオフセット防止効果を発揮させる観点から、1重量%以上、好ましくは3重量%以上であることが望ましく、感光体へのフィルミング抑制の観点から、20重量%以下

、好ましくは15重量%以下であることが望ましい。

態様Bのトナーの製造方法においては、加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて熔融混練時の混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ の条件で熔融混練を行う点に一つの大きな特徴がある。かかるオープンロール型連続混練機は、加熱ロールと冷却ロールを備えていることから、また、熔融混練する部分がオープン型であることから、従来用いられている二軸押出機と異なり、熔融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。本態様Bでは、かかるオープンロール型連続混練機を用いて、熔融混練時の混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ の条件で熔融混練を行うことにより、ワックスの分散性に優れたトナーを容易に製造することができるという優れた効果が発現される。

本態様Bにおいては、オープンロール型連続混練機の加熱ロール及び冷却ロールを用いて、混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_m - 10^\circ\text{C} \sim T_m + 10^\circ\text{C}$ の範囲となるように、温度調節を行う。ここで、混練物の温度とは、ロールに付着した混練物自体の温度をいう。熔融温度(T_m)は、態様Aに記載の温度をいう。

前記のように温度調節したオープンロール型連続混練機を用いた場合、所要動力(P_v)で表される混練力は、混練物の温度と、ロール回転数の組み合わせによって決定され、混練物中において十分なワックスの分散を得る観点から、好ましくは 0.05 kWhr/kg 以上であり、混練物中において適度なワックスの平均粒径を得る観点から、好ましくは 1.5 kWhr/kg 以下、さらに好ましくは 0.8 kWhr/kg 以下であることが望ましい。なお、該 P_v は、それぞれのロールへ付加された正味の動力は、モータの出力電流値あるいはトルク値と回転数を測定して、それぞれのロールの動力の和を組成物の供給量で割ることにより測定することができる。

本態様Bに用いられるワックスとしては、前記態様Aで用いるものと同様のものであればよい。ワックスの融点 (M_p) は、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが望ましい。本態様Bでは、結着樹脂の T_m よりも低い融点を有するワックスを用いる場合に、特に本発明の効果はより顕著であり、従って、特に $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の低融点ワックスを用いることがより好ましい。従って、オフセット防止剤としてワックスが働くとき、結着樹脂の溶融温度 (T_m) に対して、 $M_p \leq T_m + 20^\circ\text{C}$ 、好ましくは $M_p \leq T_m$ であることが望ましい。なお、 M_p は、偏向顕微鏡を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して結晶状態からアモルファス状態へ変化したときの温度とする。

ワックスは、融点付近で大きな粘度変化が生じる。すなわち、融点を超えると粘度は、数 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度まで急激に粘度低下を示す。そのため、組成物中にワックスを含有させ混練するとき、結着樹脂の T_m に対して低い融点を持つワックスを用いると、二軸押出混練機のように混練熱で混練物温度が上昇する装置では、分散したワックスが再凝集してしまい、冷却後のワックスの平均粒径は非常に大きいものになる。

これに対して、加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機の場合、溶融混練部がオープン型であるため混練熱の蓄熱はなく、更に混練物の付着しない冷却ロールで冷却することで、低融点ワックスの再凝集が抑制され、ワックスを高分散することができる。

本態様Bでのワックスは、結着樹脂100重量部に対して3～20重量部、好ましくは3～15重量部、特に好ましくは5～10重量部含有させることが望ましい。特に、オイル供給装置を使用しないで定着させる場合には、5～10重量部が好ましい。

前記混練物を固化、粉碎、分級してトナーを得ることができ、トナーの重量平均粒径 (D) は $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。また、トナー中におけるワックスの平均粒径は、前記態様Aと同様であればよい。

また、本態様Bに用いられる組成物は、荷電制御剤を含有していてもよい。本態様Bにおいて使用できる荷電制御剤としては、前記態様Aに記載のものが挙げられる。荷電制御剤の組成物中における含有量は、好ましくは0.5～6重量%、より好ましくは0.5～4重量%である。

態様Cの製造方法においては、加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて熔融混練するに際して、マスターバッチのように予め、着色剤を結着樹脂に熔融混合した混練物を用いる点に一つの大きな特徴がある。かかる混練物を用いることにより、結着樹脂中に着色剤等を十分に分散させることができるという優れた効果を発現する。

本態様Cにおいて、オープンロール型連続混練機の加熱ロールは結着樹脂の熔融温度付近の温度に調節し、冷却ロールは結着樹脂の熔融温度以下の温度に調節する。なお、熔融温度(T_m)は、態様Aに記載の温度をいう。

本態様Cにおいては、前記2本のロールを内方向、逆の方向に回転させながら、ロールの軸方向に沿って複数の位置に設けられた供給口からロール上面又は2本のロールの間に原料を供給することで、混練を行うことが好ましい。

本態様Cに用いられる前記混練物中の結着樹脂の含有量は、50～90重量%が好ましく、60～80重量%がより好ましい。

また、最終組成物中における本態様Cでの結着樹脂の含有量は、50～95重量%、より好ましくは80～95重量%である。

なお、本態様Cにおいて、結着樹脂は、前記混練物中に含有させて用いると共に、前記オープンロール型連続混練機に別途添加して使用される。

前記混練物中の着色剤の含有量は、10～50重量%が好ましく、20～40重量%がより好ましい。

また、最終組成物中における着色剤の含有量は、2～15重量%が好ましく、3～10重量%がより好ましい。

前記混練物の製造方法としては、特に限定はなく、例えば、加熱ロールミル、回分式ニーダー、2軸押し出し機、オープンロール型連続混練機等の公知の製造装置を用いて、結着樹脂の熔融温度 (T_m) に対して、 $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ でマスターバッチを行えばよい。

前記混練物及び結着樹脂のオープンロール型連続混練機への供給は、着色剤の分散度をより向上させる観点から、0 L ~ 0.9 L の位置、好ましくは 0 L ~ 0.5 L の位置、より好ましくは 0 L ~ 0.3 L の位置の1箇所以上の供給口から行うことができる。

本態様Cにおいて用いられる荷電制御剤としては、前記態様Aで用いられるものと同様のものであればよい。荷電制御剤は、所望の分散度に合わせて、0 L ~ 0.9 L の位置、重複せず好ましくは 0 L ~ 0.8 L の位置、より好ましくは 0.2 L ~ 0.7 L の位置の1個所以上の供給口から供給する。また、荷電制御剤を複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせて、その供給位置を変えることができる。なお、態様Aと同様に、荷電制御剤の混練物中における最適な平均粒径は、0.1 ~ 3 μm 、好ましくは 0.1 ~ 2 μm であることが望ましい。荷電制御剤を高分散させるためには、オープンロール型連続混練機を用いる際に、混練時の混合熱を除去し、混練物の粘度を上昇させて、より強い分散力を生じさせるのが好ましい。

また、本態様Cでの荷電制御剤の最終組成物中における含有量は、電荷を付与することの観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であることが望ましく、荷電制御及びトナーとしての透明性の観点から、15重量%以下、好ましくは10重量%以下であることが望ましい。

また、本態様Cに用いられる組成物は、さらにワックス等を含有してもよい。ワックスとしては、前記態様Aで用いられるものと同様のものであればよい。

ワックスは、所望の分散度に合わせて、0 L ~ 0.9 L の位置、好ましくは 0 L ~ 0.8 L の位置、より好ましくは 0 L ~ 0.6 L の位置の1個所以上の供給

口から供給することが好ましい。また、ワックスを複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせて、その供給位置を変えることができる。トナー中におけるワックスは、結着樹脂とは相溶せず分離した状態で存在するため、ワックスの平均粒径が大きすぎると、ワックスがトナー表面に現れ、現像機内の感光体に付着したり、時間の経過と共に、帯電量が低下し安定した現像が行えなくなる。一方、ワックスの平均粒径が小さすぎると、定着時に、ワックスがブリードアウトする速度が遅くなり、オフセット防止剤として働かなくなる。そのため、前記式(1)で求められるワックスの平均粒径は、トナーの重量平均粒径(D)に対して、 $0.1 \sim 0.3 D \mu\text{m}$ であることが好ましく、具体的には、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

また、本態様Cでのワックスの最終組成物中における含有量は、良好なオフセット防止効果を発揮させる観点から、1重量%以上、好ましくは3重量%以上であることが望ましく、感光体へのフィルミング抑制の観点から、20重量%以下、好ましくは15重量%以下であることが望ましい。

以上のような3つの態様の製造方法により得られた混練物は、オープンロール型連続混練機から連続的に取り出すことができる。得られた混練物は、冷却した後、固化し、粉碎し、分級するなど公知の工程でさらに処理することにより、トナーを製造することができる。

冷却に用いられる冷却装置としては、例えば、冷却ベルト等が挙げられる。

粉碎に用いられる粉碎装置としては、例えば、ジェットミル、衝突板式ミル、回転型機械ミル等が挙げられる。

分級に用いられる分級装置としては、例えば、風力分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。

かくして得られたトナーは、着色剤、ワックスの分散性、さらには電荷制御剤等の分散性に優れたものである。

かかるトナーを電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等の印刷方法に使用すると、トナーに印刷機内の感光体へのフィルミングもなく、印刷後も画像が安定しているという優れた効果が発現される。

実施例

処方①

・ポリエステル樹脂〔ガラス転移点 (T_g) = 60 °C、熔融温度 T_m = 110 °C (酸成分：テレフタル酸 40 重量部、フマル酸 60 重量部；アルコール成分：ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 100 重量部)〕 100 重量部

・銅フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー (C. I. Pigment Blue) 15 : 3) 5 重量部

なお、ガラス転移点とは、示差走査熱量計 (セイコー電子工業 (株) 製、商品名：DSC 210) を用い、200 °C まで昇温し、その温度にて 3 分間放置した後、降温速度 10 °C/分 で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度 10 °C/分 で昇温して熱履歴を測定した際の、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をいう。

実施例 1～3

前記処方①の原料 1.5 kg を、テーブルフィーダーを用いてオープンロール型連続混練機 (三井鉱山 (株) 製、商品名：ニーデックス) に連続的に供給した。その際の各原料の供給位置とその供給量を表 1 に示す。なお、各原料の供給位置が同じ場合には、各原料を混合装置であるヘンシェルミキサー (有効容量 10 L) に投入し、羽根回転数を 2500 回転/分にて 1 分間混合を行って、得られ

た混合物を用いた。

この際に使用したオープンロール型連続混練機はロール外径0.14〔m〕、有効ロール長0.8〔m〕のものであり、運転条件は、高回転側ロール（前ロール）回転数75回転／分、低回転側ロール（後ロール）回転数50回転／分、ロール間隙0.0001m、ロール内の加熱及び冷却媒体温度は、高回転ロールの原料投入側が100℃及び混練物排出側が100℃であり、低回転ロールの原料投入側が30℃及び混練物排出側が30℃、原材料混合物の供給速度は5kg／時、平均滞留時間は約5分間であった。

得られたトナー混練物を冷却ベルトにて冷却後、φ2〔mm〕のスクリーンを有するミルにて粗砕した。次に、この粗砕物を衝突板型ジェットミルにて粉碎し、更に、サイクロン型風力分級機にて粗粉及び微粉をカットし、重量平均粒径が9μmのシアントナーとした。なお、トナーの重量平均粒径は、コールターカウンターにて測定した。更に得られたトナー100重量部に対して、コロイダルシリカ2重量部を外添して、現像剤とした。

得られた現像剤を用いて画出し試験を行い、各現像剤に使用したそれぞれのトナーの着色力及び透過性についての確認を行った。なお、画出し試験には、直径15mmの現像ロールを有する市販の非磁性一成分方式のフルカラー電子写真記録装置を用いて行った。まず、画像濃度について、OHPシートを使用し、該シート上のトナー量が0.5mg/cm²となるようなベタ画像を作成し、160℃の温度にて定着を行い、画像濃度を1.3に合わせて、HAZE値を用いて得られた画像の着色力及び透過性を評価した。結果を表1に示す。なお、HAZE値は、以下の式で表されており、着色剤の分散性がよい程、拡散透過率は小さく、従ってHAZE値は小さくなる。カラートナーのHAZE値は22%以下が好ましい。さらに、10,000枚連続複写後に得られた画像についても同様に調べた（以下、耐刷試験という）ところ、いずれも安定した画像を得ることができた。

$$\text{HAZE値} = \frac{\text{拡散透過量}}{\text{全透過量}} \times 100 [\%] \quad (2)$$

比較例 1

処方①を用いて、各原料の供給位置と供給量を表 1 に示すようにした以外は、実施例 1 と同条件で熔融混練等の製造を行い、トナー（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。このトナーでの顔料分散を HAZE メーターで測定したところ、HAZE = 28% と良好な画像を得ることができなかった。また、10,000 枚の耐刷試験においては、安定した画像を得ることができなかった。

処方②

- ・ポリエステル樹脂〔ガラス転移点 (T_g) = 60°C 、軟化点 $T_m = 110^\circ\text{C}$
 (酸成分：テレフタル酸 40 重量部、フマル酸 60 重量部；アルコール成分：
 ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロ
 パン 100 重量部)〕 100 重量部
- ・銅フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー (C. I. Pigment Blue
) 15 : 3) 5 重量部
- ・荷電制御剤 (サリチル酸クロム錯体、商品名：E-84、オリエント化学工
 業 (株) 製) 3 重量部

実施例 4

処方②において各原料の供給位置と供給量を表 1 に示すようにした以外は、実施例 1 と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡 (2500 倍) にて荷電制御剤粒径について観察したところ、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ に分散することができた。このトナーでの顔

料分散をHAZEメーターで測定したところ、HAZE = 18%と良好な画像を得ることができた。更に10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

実施例5

処方②において荷電制御剤の100%を0.5Lの位置から供給した以外は、実施例1と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径9 μ m）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径を観察したところ、平均粒径0.5 μ mに分散することができた。このトナーでの顔料分散をHAZEメーターで測定したところ、HAZE = 19%と良好な画像を得ることができた。更に10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

比較例2

処方②において、荷電制御剤の100%を0.5Lの位置から供給した以外は、比較例1と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径9 μ m）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径を観察したところ、平均粒径3.5 μ mに分散することができた。このトナーでの顔料分散をHAZEメーターで測定したところ、HAZE = 26%と良好な画像を得ることができなかった。更に10,000枚の耐刷試験においても、荷電制御剤の分散不良により、かぶり、転写率の低下及び現像むらが生じた。

処方③

・ポリエステル樹脂〔ガラス転移点（T_g） = 60℃、熔融温度T_m = 110℃（酸成分：テレフタル酸40重量部、フマル酸60重量部；アルコール成分：ポリオキシエチレン（2.0）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブ

ロパン 100 重量部)	100 重量部
・銅フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー (C. I. Pigment Blue) 15 : 3)	3 重量部
・カルナバワックス	10 重量部

実施例 6

処方③において各原料の供給位置と供給量を表 1 に示すようにした以外は、実施例 1 と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡（2500 倍）にてワックス粒径を観察したところ、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ に分散することができた。このトナーでの顔料分散を HAZE メーターで測定したところ、HAZE = 22% と良好な分散を示し、良好な画像を得ることができた。

実施例 7

処方③においてワックスの 100% を入口側から 0.5 L 位置から供給した以外は、実施例 1 と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡（2500 倍）にてワックス粒径を観察したところ、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ に分散することができた。このトナーでの顔料分散を HAZE メーターで測定したところ、HAZE = 17% と良好な分散を示し、良好な画像を得ることができた。更に 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができ、感光体へのフィルミングも無く良好であった。

比較例 3

処方③においてワックスの 100% を入口側から 0.5 L 位置から供給した以

外は、比較例 1 と同条件で熔融混練等を行い、トナー（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたトナーを透過型電子顕微鏡（2500倍）にてワックス粒径を観察したところ、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ に分散することができた。このトナーでの顔料分散を HAZE メーターで測定したところ、HAZE = 25% と良好な分散を得ることができなかった。そのため、目標の画像濃度を得ることができなかった。

。

表 1

	結着樹脂			着色剤		荷電制御剤	カルバボックス	HAZE 値 (%)
	供給位置及び供給量*	供給位置及び供給量	供給位置及び供給量	供給位置及び供給量	供給位置及び供給量			
実施例番号	1	0L 60	0.6L 40	0L 100	-	-	-	20
	2	0L 30	0.6L 70	0L 100	-	-	-	17
	3	0L 10	0.6L 90	0L 100	-	-	-	15
	4	0L 30	0.5L 30	0L 100	-	0.5L 100	-	18
	5	0L 60	0.6L 40	0L 100	-	0.5L 100	-	19
	6	0L 60	0.6L 40	0L 60	0.6L 40	-	0.5L 100	22
	7	0L 60	0.6L 40	0L 100	-	-	0.5L 100	17
比較例番号	1	0L 100	-	0L 100	-	-	-	28
	2	0L 100	-	0L 100	-	0.5L 100	-	26
	3	0L 100	-	0L 100	-	-	0.5L 100	25

*供給量は重量基準の分割割合を示す。

表 1 に示す結果より、実施例 1～7 で得られたトナーは、比較例 1～3 で得られたトナーに比べて、いずれも低い H A Z E 値を示すため、いずれも着色剤の分散に優れていることがわかる。

また、実施例 4～5 で得られたトナーは、良好な画像を得ることができ、更に 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができたので、比較例 2 で得られたトナーに比べ、荷電制御剤の分散度が好適なものである。

さらに、実施例 6～7 で得られたトナーは、良好な画像を得ることができ、更に 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができたので、比較例 3 で得られたトナーに比べ、ワックスの分散度が好適なものである。

実施例 8～10、比較例 4

ヘンシェルミキサー（有効容量：10リットル）を用いて、以下のように予備混合を行った。上記の処方③の材料 1.5 kg を混合装置に投入し、羽根回転数を 2500 回転/分にて 1 分間混合を行った。

得られた混合物をテーブルフィーダーにて、オープンロール型連続混練機（三井鉱山（株）製、商品名：ニーデックス）に供給して混練を行い、混練物を得た。

この際に使用したオープンロール型連続混練機は、ロール外径 0.14〔m〕、有効ロール長 0.8〔m〕のものであり、運転条件は、高回転側ロール（前ロール）回転数 75 回転/分、低回転側ロール（後ロール）回転数 50 回転/分、ロール間隙 0.0001〔m〕であった。ロール内の加熱及び冷却媒体温度は、高回転ロールの原料投入側、混練物排出側、低回転ロールの原料投入側及び混練物排出側の温度を表 2 に示すように設定した。また、原料混合物の供給速度は 5 kg/時、平均滞留時間は約 5 分間であった。なお、混練物の温度及び混練力を表 3 に示す。

得られたトナー混練物を冷却ベルトにて冷却後、2 mm φ のスクリーンを有す

るミルにて粗砕した。次に、この粗砕物を衝突板型ジェットミルにて粉碎し、更に、サイクロン型風力分級機にて粗粉及び微粉をカットし、重量平均粒径が9〔 μm 〕のシアントナーとした。なお、トナーの重量平均粒径は、コールターカウンターにて測定した。得られたトナー100重量部に対し、コロイダルシリカ2重量部を外添して、現像剤とした。

得られたトナー中のワックス粒子を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて200個程度観察して、ワックスの平均粒径を算出した。その結果を表3に示す。なお、観察されたワックスの形状が楕円状になっているため、前記式（1）に基づいて平均粒径を算出した。

表2

	前ロール		後ロール	
	供給側	排出側	供給側	排出側
実施例8	100°C	100°C	30°C	30°C
実施例9	110°C	110°C	30°C	30°C
実施例10	130°C	130°C	30°C	30°C
比較例4	150°C	150°C	30°C	30°C
比較例5	—	—	—	—

比較例5

二軸押出混練機（池貝（株）製、商品名：PCM-30）を110°Cの温度に設定して、処方③を押し出し混練した。この時の二軸押出混練機内の混練物温度及び混練力を表3に示す。得られたトナー混練物を実施例8と同様に処理して、重量平均粒径が9〔 μm 〕のシアントナーを得た後、更にこれにコロイダルシリ

カを外添して現像剤とした。

得られたトナー中のワックスの平均粒径を、実施例 8 と同様に算出した。その結果を表 3 に示す。

評価試験

実施例 8～10 及び比較例 4～5 で得られた各トナーを用いて、画出し試験を行い、各現像剤に使用したそれぞれのトナーの分散性について、感光体へのフィルミングを調べることにより、評価した。なお、画出し試験は、テクトロニクス

フェイザー 550（九州松下電器（株）製、商品名）を用いて耐刷テストを行った。その結果を表 3 に示す。なお、表中の評価の基準を以下に示す。

感光体のフィルミング（10, 000 枚連続複写後の特性）

◎：フィルミングなし。

○：フィルミングが少しあるものの、実用上問題なし。

×：フィルミングが発生し、かぶり発生。

但し、かぶりは、非画像部の単位面積当たりの地肌かぶりトナーの面積率より評価し、0.1%以上をかぶり発生とした。

表 3

		混練物温度 〔℃〕		混練力 [kWhr/kg]	ワックス平均粒径 [μm]	フィルミング
		0.5L*	混練物排出側			
実施例	8	95	94	0.8	0.6	◎
	9	110	108	0.5	1.7	◎
	10	125	123	0.1	2.6	○
比較例	4	140	135	0.03	4.5	×
	5	—	155	0.02	5 以上	×

*Lはロール長

表3に示す結果より、実施例8～10では、比較例4～5に比べ、混練物温度が低く、混練力も非常に大きいことがわかる。

また、実施例8～10で得られたトナーは、比較例4～5で得られたトナーに比べて、いずれもトナー中のワックスの平均粒径が小さく、トナー中のワックスの分散に優れていることがわかる。

混練物①の調製

・ポリエステル樹脂〔ガラス転移点(T_g) = 60℃、溶融温度T_m = 110℃(酸成分：テレフタル酸40重量部、フマル酸60重量部；アルコール成分：ポリオキシエチレン(2.0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン100重量部)〕 70重量部

・銅フタロシアニン顔料(C. I. ピグメント・ブルー(C. I. Pigment Blue) 15 : 3) 30重量部

前記組成の原料を加熱ロールミルを用いて100℃で溶融混合して混練物①を調製した。

処方④

混練物① 17重量部

ポリエステル樹脂(混練物①の調製に用いたものと同じ) 88重量部

荷電制御剤

ベンジル酸ホウ素錯体(商品名：LR-147、日本カーリット(株)製) 1.5重量部

サリチル酸クロム錯体(商品名：E-84、オリエント化学工業(株)製) 1.5重量部

実施例 1 1

前記処方④の原料 1. 5 k g を、テーブルフィーダーを用いてオープンロール型連続混練機（三井鉱山（株）製、商品名：ニーデックス）に連続的に供給した。その際の各原料の供給位置とその供給量を表 4 に示す。なお、各原料の供給位置が同じ場合には、各原料を混合装置であるヘンシェルミキサー（有効容量 1 0 L）に投入し、羽根回転数を 2 5 0 0 回転／分にて 1 分間混合を行って、得られた混合物を用いた。

この際に使用したオープンロール型連続混練機はロール外径 0. 1 4 [m]、有効ロール長 0. 6 [m] のものであり、運転条件は、高回転側ロール（前ロール）回転数 7 5 回転／分、低回転側ロール（後ロール）回転数 5 0 回転／分、ロール間隙 0. 1 mm、ロール内の加熱及び冷却媒体温度は、高回転ロールの原料投入側が 1 0 0 °C 及び混練物排出側が 1 0 0 °C であり、低回転ロールの原料投入側が 3 0 °C 及び混練物排出側が 3 0 °C、原材料混合物の供給速度は 1 0 k g / 時、平均滞留時間は約 2 分間であった。

得られたトナー混練物を冷却ベルトにて冷却後、 $\phi 2$ [mm] のスクリーンを有するミルにて粗砕した。次に、この粗砕物を衝突板型ジェットミルにて粉碎し、更に、サイクロン型風力分級機にて粗粉及び微粉をカットし、重量平均粒径が 9 μ m のシアントナーとした。なお、トナーの重量平均粒径は、コールターカウンターにて測定した。更に得られたトナー 1 0 0 重量部に対して、疎水性シリカ（「アエロジル R - 9 7 2」、日本アエロジル（株）製） 1. 0 重量部を外添して、現像剤とした。

得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2 5 0 0 倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径 0. 3 μ m に分散していた。更に、直径 1 5 mm の現像ロールを有する市販の非磁性一成分方式のフルカラー電子写真記録装置を用いて、1 0, 0 0 0 枚の耐刷試験を行ったところ、安定した画像を得ることが

できた。

実施例 1 2

処方④を用いて、各原料の供給位置と供給量を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 1 と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500 倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ に分散していた。さらに 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

実施例 1 3

処方④を用いて、各原料の供給位置と供給量を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 1 と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500 倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ に分散していた。さらに 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

実施例 1 4

処方④を用いて、各原料の供給位置と供給量を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 1 と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500 倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ に分散していた。さらに 10,000 枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

比較例 6

処方④を用いて、各原料の供給位置と供給量を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 1 と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）

を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径3.5 μm に分散し、10,000枚の耐刷試験において、荷電制御剤の分散不良により、かぶり、転写率の低下及び現像むらが生じ、安定した画像を得ることができなかった。

処方⑤

混練物①	17重量部
ポリエステル樹脂（混練物①の調製に用いたものと同じ）	88重量部
荷電制御剤	
ベンジル酸ホウ素錯体	1.5重量部
サリチル酸クロム錯体	1.5重量部
カルナバワックス	10重量部

実施例15

処方⑤を用いて、各原料の供給位置と供給量を表4に示すようにした以外は、実施例11と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9 μm ）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径0.5 μm に分散していた。さらに10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができ、感光体へのフィリングも無く良好であった。

比較例7

処方⑤を用いて、各原料の供給位置と供給量を表4に示すようにした以外は、実施例11と同条件で熔融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9 μm ）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径3.5 μm に分散し、10,000枚の耐

刷試験において、荷電制御剤の分散不良により、かぶり、転写率の低下及び現像むらが生じ、安定した画像を得ることができなかった。

表 4

		混練物* ¹	結着樹脂	荷電制御剤	カルナバワックス
		供給位置* ² 及び供給量	供給位置 及び供給量	供給位置 及び供給量	供給位置 及び供給量
実 施 例	11	0L 100	0L 100	0.3L 100	—
	12	0L 100	0L 100	0.5L 100	—
	13	0L 100	0L 100	0.8L 100	—
	14	0L 100	0L 50 0.5L 50	0.5L 100	—
	15	0L 100	0L 100	0.5L 100	0.5L 100
比 較 例	6	0L 100	0L 100	0.95L 100	—
	7	0L 100	0L 100	0.95L 100	0.5L 100

*1: 予め着色剤を結着樹脂に溶融混合した混練物。

*2: 供給量は重量基準の分割割合を示す。

産業上の利用可能性

本発明を用いて得られたトナーは、着色剤及び／又はワックスの分散に優れているのでオイル供給装置を使用することなく定着させることが可能であり、また荷電制御剤、ワックスの分散度が適度に制御されたものであり、電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等において良好に用いられる。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲のものが多種存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのような全ての変更は、以下の請求の範囲の技術範囲内に含まれる。

請求の範囲

1. 結着樹脂と着色剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて熔融混練する工程を有するトナーの製造方法。
2. 熔融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、配合する結着樹脂の6～70重量%を該混練機の入り口側のロール端部0L（但し、Lはロール長さを示す）～0.5Lの位置から連続的に供給し、かつ0L～0.5Lの位置で着色剤の50～100重量%を連続的に供給して熔融混練を行う、請求項1記載の製造方法。
3. 1個所以上の供給口から荷電制御剤をさらに供給する請求項2記載の製造方法。
4. 1個所以上の供給口からワックスをさらに供給する請求項2又は3記載の製造方法。
5. 結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有し、該ワックスの含有量が該結着樹脂100重量部に対して3～20重量部である組成物を該混練機を用いて、熔融混練時の混練物の温度が $T_m - 20^\circ\text{C} \sim T_m + 20^\circ\text{C}$ （式中、 T_m は結着樹脂の熔融温度）の条件で熔融混練を行う工程を有する、請求項1記載の製造方法。
6. さらに混練物を固化、粉砕、分級して得られるトナー中のワックスの平均粒径が $0.1 \sim 0.3 D \mu\text{m}$ （Dはトナーの重量平均粒径）である請求項5記載の製造方法。

7. さらに混練物を固化、粉碎、分級して得られるトナー中のワックスの平均粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である請求項6記載の製造方法。
8. 熔融混練時の混練力が $0.05 \sim 1.5 \text{ kWhr/kg}$ の範囲で連続的に混練物を製造する請求項5～7いずれか記載の製造方法。
9. 熔融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、予め着色剤を結着樹脂に熔融混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部 0 L （但し、 L はロール長さを示す） $\sim 0.9 \text{ L}$ の位置から連続的に供給して熔融混練を行う、請求項1記載の製造方法。
10. 1個所以上の供給口からワックスをさらに供給する請求項9記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl⁶ G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl⁶ G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-149567, A (Kao Corporation), 26 June, 1991 (26.06.91), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 18 (Family: none)	1~10
Y	JP, 7-287420, A (KONICA CORPORATION), 31 October, 1995 (31.10.95), page 2, left column, lines 1 to 48 (Family: none)	1~10
Y	JP, 5-249738, A (CANON INC.), 28 September, 1993 (28.09.93), page 2, left column, lines 1 to 17 (Family: none)	1~10
Y	JP, 10-171159, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 June, 1998 (26.06.98), page 2, left column, lines 1 to 8 (Family: none)	1~10
A	JP, 7-308921, A (TIGERS POLYMER CORPORATION), 28 November, 1995 (28.11.95), page 2, left column, lines 18 to 19 (Family: none)	1~10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 November, 1999 (19.11.99)

Date of mailing of the international search report
07 December, 1999 (07.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl ⁶ G03G9/08	
B. 調査を行った分野	
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl ⁶ G03G9/08	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
Y	JP, 3-149567, A (花王株式会社) 26. 6月. 1991 (26. 06. 91) 第1頁左下欄第5行~同頁右下欄第18行 (ファミリーなし)
Y	JP, 7-287420, A (コニカ株式会社) 31. 10月. 1995 (31. 10. 95) 第2頁左欄第1~48行 (ファミリーなし)
Y	JP, 5-249738, A (キヤノン株式会社) 28. 9月. 1993 (28. 09. 93) 第2頁左欄第1~17行 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1~10
	1~10
	1~10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
19. 11. 99	07.12.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 福田 由紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-171159, A (積水化学工業株式会社) 26. 6 月. 1998 (26. 06. 98) 第2頁左欄第1~8行 (ファミ リーなし)	1~10
A	J P, 7-308921, A (タイガースポリマー株式会社) 2 8. 11月. 1995 (28. 11. 95) 第2頁左欄第18~1 9行 (ファミリーなし)	1~10