

(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2008-281902

(P2008-281902A)

(43) 公開日 平成20年11月20日(2008.11.20)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F I

G03G 9/08 381

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 39 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2007-127691 (P2007-127691)
 (22) 出願日 平成19年5月14日 (2007.5.14)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 230100631
 弁護士 稲元 富保
 (72) 発明者 法兼 義浩
 東京都大田区中馬込1-3-6 株式会社
 リコー内
 (72) 発明者 大谷 伸二
 東京都大田区中馬込1-3-6 株式会社
 リコー内
 Fターム(参考) 2H005 AB03 EA05

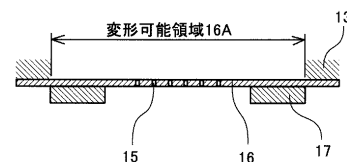
(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法、トナーの製造装置及びトナー

(57) 【要約】

【課題】一つの圧電体を用いて一つのノズルからの液滴吐出しか行うことができず、単位時間あたりに吐出できる液滴数が少なく、生産性が悪い。

【解決手段】液滴噴射ユニット2は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液10を液滴化して放出させる液滴化手段11と、この液滴化手段11にトナー組成液10を供給する貯留部(液流路)12を形成した流路部材13とを備え、液滴化手段11は、剛性の高い領域となる厚膜の中心部101と剛性の低い領域となる薄膜の周辺部102とを有し、流路部材13上に配置されて貯留部12に臨む複数のノズル15が中心部101に形成された薄膜16と、この薄膜16の周囲に配されて薄膜16を振動させる円環状の電気機械変換手段17とで構成されている。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

相対的に剛性の高い領域と低い領域とを有し、前記剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜と、この薄膜の周囲に配されて前記薄膜を振動させる円環状の振動発生手段で構成された液滴化手段を用いて、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液を、前記複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる周期的液滴化工程と、

前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させてトナー粒子を形成する粒子化工程とを行うことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のトナーの製造方法において、前記薄膜が径方向に軸対称な弾性分布を有するものであることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載のトナーの製造方法において、前記薄膜が径方向に軸対称な膜厚分布を有するものであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のトナーの製造方法において、前記薄膜は中心部に極大を持つ膜厚分布を有するものであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、前記薄膜を直径方向に節を持たない振動モードで振動させるものであることを特徴とするトナーの製造方法。

20

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、前記薄膜の振動周波数が 20 kHz 以上 2.0 MHz 未満のものであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、前記薄膜が前記トナー組成液に与える圧力が 10 kPa 以上 500 kPa 以下の領域に前記複数のノズルが配置されているものであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、前記複数のノズルが配された領域における薄膜の振動方向変位 ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{max} / \Delta L_{min})$ が、2.0 以内である領域内に前記複数のノズルが配置されているものであることを特徴とするトナーの製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、前記薄膜が厚み 5 ~ 500 μm の金属薄膜で形成され、前記複数のノズルは開口径が 3 ~ 35 μm の範囲内であるものであることをトナーの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記液滴化手段は、2 ないし 3000 個のノズルを有するものであることを特徴とするトナーの製造方法。

40

【請求項 11】

請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記粒子化工程で前記トナー組成液の液滴を乾燥して固化することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のトナーの製造方法において、前記トナー組成液の液滴の放出方向に流れる乾燥した気体によって前記液滴を乾燥することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のトナーの製造方法において、前記気体が空気又は窒素であることを特徴とするトナーの製造方法。

50

【請求項 14】

請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記粒子化工程で形成されたトナー粒子の電荷を除電する工程を行うことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記トナー粒子を気流によって捕集することをトナーの製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のトナーの製造方法において、前記トナー粒子の捕集は開口径が入口部から出口部に向けて漸次縮小するテーパ面を有するトナー捕集部によって行われることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 に記載のトナーの製造方法において、前記気流が渦流であることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 18】

請求項 15 ないし 17 のいずれかに記載のトナーの製造方法において、前記捕集したトナー粒子を前記気流によってトナー貯蔵部に移送することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 19】

相対的に剛性の高い領域と低い領域とを有し、前記剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜と、この薄膜の周囲に配されて前記薄膜を振動させる円環状の振動発生手段とで構成された液滴化手段と、

20

この液滴化手段に対して、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液を供給する貯留部と、

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

【請求項 20】

請求項 19 に記載のトナーの製造装置において、前記薄膜は径方向に軸対称な弾性分布を有することを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 21】

請求項 19 に記載のトナーの製造装置において、前記薄膜が径方向に軸対称な膜厚分布を有することを特徴とするトナーの製造装置。

30

【請求項 22】

請求項 21 に記載のトナーの製造装置において、前記薄膜は中心部に極大を持つ膜厚分布を有することを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 23】

請求項 19 ないし 22 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、前記薄膜を直径方向に節を持たない振動モードで振動させることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 24】

請求項 19 ないし 23 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、前記薄膜の振動周波数が 20 kHz 以上 2.0 MHz 未満のものであることを特徴とするトナーの製造装置。

40

【請求項 25】

請求項 19 ないし 25 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、前記薄膜が前記トナー組成液に与える圧力が 10 kPa 以上 500 kPa 以下の領域に前記複数のノズルが配置されているものであることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 26】

請求項 19 ないし 25 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、前記複数のノズルが配された領域における薄膜の振動方向変位 ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{\text{max}} / \Delta L_{\text{min}})$ が、 2.0 以内である領域内

50

に前記複数のノズルが配置されているものであることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 27】

請求項 19 ないし 26 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、前記薄膜が厚み 5 ~ 500 μm の金属薄膜で形成され、前記複数のノズルは開口径が 3 ~ 35 μm の範囲内であるものであることをトナーの製造装置。

【請求項 28】

請求項 19 ないし 27 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記液滴化手段は、2 ないし 3000 個のノズルを有するものであることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 29】

請求項 19 ないし 28 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記粒子化工程で前記トナー組成液の液滴を乾燥して固化することを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 30】

請求項 29 に記載のトナーの製造装置において、前記トナー組成液の液滴の放出方向に流れる乾燥した気体によって前記液滴を乾燥することを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 31】

請求項 30 に記載のトナーの製造装置において、前記気体が空気又は窒素であることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 32】

請求項 19 ないし 31 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記粒子化工程で形成されたトナー粒子の電荷を除電する工程を行うことを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 33】

請求項 19 ないし 32 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記トナー粒子を気流によって捕集することをトナーの製造装置。

【請求項 34】

請求項 33 に記載のトナーの製造装置において、前記トナー粒子の捕集は開口径が入口部から出口部に向けて漸次縮小するテーパ面を有するトナー捕集部によって行われることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 35】

請求項 33 又は 34 に記載のトナーの製造装置において、前記気流が渦流であることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 36】

請求項 33 ないし 35 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記捕集したトナー粒子を前記気流によってトナー貯蔵部に移送することを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 37】

請求項 1 ないし 18 のいずれかのトナーの製造方法によって製造されたトナー。

【請求項 38】

請求項 37 に記載のトナーにおいて、粒度分布（重量平均粒径 / 数平均粒径）が、1.00 ~ 1.15 の範囲であることを特徴とするトナー。

【請求項 39】

請求項 27 又は 38 に記載のトナーにおいて、重量平均粒径が 1 ~ 20 μm であることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するために使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている静電潜像担持体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において静電潜像担持体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。この場合、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉砕したもの、いわゆる粉砕型トナーが広く用いられている。

【0004】

また、最近では、懸濁重合法、乳化重合凝集法によるトナー製造法、いわゆる重合型トナーが検討されている。この他にも、ポリマー溶解懸濁法と呼ばれる体積収縮を伴う工法も検討されている（特許文献1参照）。この方法はトナー材料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものである。この方法は、懸濁重合法、乳化重合凝集法と異なり、用いることのできる樹脂に汎用性が広く、特に透明性や定着後の画像部の平滑性が要求されるフルカラープロセスに有用なポリエステル樹脂を用いることができる点で優れている。

【0005】

しかしながら、上記の重合型トナーにおいては、水系媒体中で分散剤を使用することを前提としているために、トナーの帯電特性を損なう分散剤がトナー表面に残存して環境安定性が損なわれるなどの不具合が発生したり、これを除去するために非常に大量の洗浄水を必要としたりすることが知られており、必ずしも製法として満足のいくものではない。

【0006】

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

【0007】

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

【0008】

そこで、これに代わるトナーの製造方法として、圧電パルスを利用して微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する方法及び装置が提案されている（特許文献3参照）。更に、ノズル内の熱膨張を利用し、やはり微小液滴を形成し、さらにこれを乾燥固化してトナー化する工法が提案されている（特許文献4参照）。

【0009】

【特許文献1】特開平7-152202号公報

【特許文献2】特公昭57-201248号公報

【特許文献3】特許第3786034号公報

【特許文献4】特許第3786035号公報

【0010】

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

【0011】

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

【特許文献５】特開２００６－２９３３２０号公報

【特許文献６】特開２００６－２９７３２５号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかしながら、特許文献５に記載されているように、ノズルの周縁部に圧電体を臨ませて、圧電体の伸縮によってノズルを振動させる構成にあっては、ノズルの振動分布が均一にならず、吐出される滴にばらつきが発生し、トナー粒子にばらつきが発生し易く、安定して、効率的にトナーを製造するには未だ不十分な構成であることが判明した。また、特許文献５に記載の構成は、圧電体の開口部に対応する領域のノズルの領域で振動が生じるだけであるため、粘度が高く（例えば１０ｍＰａ・ｓ）、固体分が多量に分散しているトナー組成液を吐出させた場合に目詰まりが発生し易いという点も判明した。なお、特許文献６には吐出部材を圧電体で振動させることが記載されているもののその具体的な構成については記載されておらず、特許文献５に記載の範囲を超えるものではない。

20

【００１３】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、ばらつきの少ないトナーを効率的に生産できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

上記の課題を解決するため、本発明に係るトナーの製造方法は、相対的に剛性の高い領域と低い領域とを有し、前記剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜と、この薄膜の周囲に配されて前記薄膜を振動させる円環状の振動発生手段で構成された液滴化手段を用いて、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液を、前記複数のノズルから周期的に液滴化して放出させる周期的液滴化工程と、前記放出されたトナー組成液の液滴を固化させてトナー粒子を形成する粒子化工程とを行う構成とした。

30

【００１５】

ここで、薄膜が径方向に軸対称な弾性分布を有するものである構成とすることが好ましく、この場合、薄膜が径方向に軸対称な膜厚分布を有するものであることが好ましく、更に薄膜は中心部に極大を持つ膜厚分布を有するものであることが好ましい。

【００１６】

また、液滴化手段は、薄膜を直径方向に節を持たない振動モードで振動させるものである構成とすることが好ましい。また、液滴化手段は、薄膜の振動周波数が２０ｋＨｚ以上２．０ＭＨｚ未満のものであることが好ましい。また、液滴化手段は、薄膜がトナー組成液に与える圧力が１０ｋＰａ以上５００ｋＰａ以下の領域に複数のノズルが配置されているものであることが好ましい。また、液滴化手段は、複数のノズルが配された領域における薄膜の振動方向変位 ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{max} / \Delta L_{min})$ が、２．０以内である領域内に複数のノズルが配置されているものであることが好ましい。

40

【００１７】

さらに、液滴化手段は、薄膜が厚み５～５００ μm の金属薄膜で形成され、複数のノズルは開口径が３～３５ μm の範囲内であるものであることが好ましい。また、液滴化手段は、２ないし３０００個のノズルを有するものであることが好ましい。

【００１８】

50

また、粒子化工程でトナー組成液の液滴を乾燥して固化する構成とすることができる。この場合、トナー組成液の液滴の放出方向に流れる乾燥した気体によって液滴を乾燥することが好ましく、気体が空気又は窒素であることが好ましい。

【0019】

また、粒子化工程で形成されたトナー粒子の電荷を除電する工程を行う構成とすることができる。また、トナー粒子を気流によって捕集する構成とすることができる。この場合、トナー粒子の捕集は開口径が入口部から出口部に向けて漸次縮小するテーパ面を有するトナー捕集部によって行われることが好ましい。さらに、捕集したトナー粒子を気流によってトナー貯蔵部に移送することが好ましい。

【0020】

本発明に係るトナーの製造装置は、相対的に剛性の高い領域と低い領域とを有し、剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜と、この薄膜の周囲に配されて薄膜を振動させる円環状の振動発生手段とで構成された液滴化手段と、この液滴化手段に対して、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液を供給する貯留部と、放出されたトナー組成液の液滴を固化させる粒子形成手段とを備えている構成とした。

【0021】

ここで、薄膜が径方向に軸対称な弾性分布を有するものである構成とすることが好ましく、この場合、薄膜が径方向に軸対称な膜厚分布を有するものであることが好ましく、更に薄膜は中心部に極大を持つ膜厚分布を有するものであることが好ましい。

【0022】

また、液滴化手段は、薄膜を直径方向に節を持たない振動モードで振動させるものである構成とすることが好ましい。また、液滴化手段は、薄膜の振動周波数が20kHz以上2.0MHz未満のものであることが好ましい。また、液滴化手段は、薄膜がトナー組成液に与える圧力が10kPa以上500kPa以下の領域に複数のノズルが配置されているものであることが好ましい。また、液滴化手段は、複数のノズルが配された領域における薄膜の振動方向変位 ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{max} / \Delta L_{min})$ が、2.0以内である領域内に複数のノズルが配置されているものであることが好ましい。

【0023】

さらに、液滴化手段は、薄膜が厚み5～500 μm の金属薄膜で形成され、複数のノズルは開口径が3～35 μm の範囲内であるものであることが好ましい。また、液滴化手段は、2ないし3000個のノズルを有するものであることが好ましい。

【0024】

また、粒子化工程でトナー組成液の液滴を乾燥して固化する構成とすることができる。この場合、トナー組成液の液滴の放出方向に流れる乾燥した気体によって液滴を乾燥することが好ましく、気体が空気又は窒素であることが好ましい。

【0025】

また、粒子化工程で形成されたトナー粒子の電荷を除電する工程を行う構成とすることができる。また、トナー粒子を気流によって捕集する構成とすることができる。この場合、トナー粒子の捕集は開口径が入口部から出口部に向けて漸次縮小するテーパ面を有するトナー捕集部によって行われることが好ましい。さらに、捕集したトナー粒子を気流によってトナー貯蔵部に移送することが好ましい。

【0026】

本発明に係るトナーは、本発明に係るトナーの製造方法によって製造されたものである。このトナーは、粒度分布（重量平均粒径／数平均粒径）が、1.00～1.15の範囲であることが好ましい。また、このトナーは、重量平均粒径が1～20 μm であることが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明に係るトナーの製造方法、本発明に係るトナーの製造装置によれば、相対的に剛

10

20

30

40

50

性の高い領域と低い領域とを有し、剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜と、この薄膜の周囲に配されて薄膜を振動させる円環状の振動発生手段とで構成された液滴化手段によってトナー組成液を液滴化して放出させるようにしたので、薄膜の振動分布が均一になり、吐出される滴径のばらつきが低減して、ばらつきの少ないトナー粒子を効率よく生産することができ、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有したトナーを得ることができる。

【0028】

本発明に係るトナーによれば、本発明に係るトナーの製造方法によって製造されているので、流動性や帯電特性といったトナーに求められる多くの特性値において従前の製造方法にみられた粒子による変動の幅が少ないトナーが得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明を実施するための最良の形態について添付図面を参照して説明する。まず、本発明に係るトナーの製造方法を実施する本発明に係るトナーの製造装置の一実施形態について図1の模式的構成図を参照して説明する。

このトナーの製造装置1は、液滴化手段及び貯留部を備える液滴噴射ユニット2と、この液滴噴射ユニット2が上方に配置され、液滴噴射ユニット2から放出されるトナー組成液の液滴を固化してトナー粒子Tを形成する粒子化手段としての粒子形成部3と、粒子形成部3で形成されたトナー粒子Tを捕集するトナー捕集部4と、トナー捕集部4で捕集されたトナー粒子Tがチューブ5を介して移送され、移送されたトナー粒子Tを貯留するトナー貯留手段としてのトナー貯留部6と、トナー組成液10を収容する原料収容部（貯留タンク）7と、この原料収容部7内からトナー組成液10を液滴噴射ユニット2に送液する配管（送液管）8と、稼動時などにトナー組成液10を圧送供給するためのポンプ9とを備えている。

20

【0030】

ここでは、液滴噴射ユニット2が1個配置されている例で図示しているが、好ましくは、図2に示すように、複数、例えば制御性の観点からは100～1,000個（図2では4個のみ図示）の液滴噴射ユニット2を、粒子形成部3の天面部3Aに並べて配置し、各液滴噴射ユニット2には配管8Aを原料収容部7（貯留タンク、共通液溜め）に通じさせてトナー組成液10を供給するようにする。これによって、一度により多くの液滴を放出させることができ、生産効率の向上を図ることができる。

30

【0031】

また、原料収容部7からのトナー組成液10は、液滴噴射ユニット2による液滴化現象により自給的に液滴噴射ユニット2に供給されるが、装置稼働時等には上述したように補助的にポンプ9を用いて液供給を行う構成としている。なお、トナー組成液10として、ここでは、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を溶剤に溶解又は分散した溶液、分散液を用いている。

【0032】

次に、液滴噴射ユニット2について図3ないし図5を参照して説明する。なお、図3は同液滴噴射ユニット2の断面説明図、図4は図3を下側から見た要部底面説明図、図5は液滴化手段の概略断面説明図である。

40

この液滴噴射ユニット2は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成液10を液滴化して放出させる液滴化手段11と、この液滴化手段11にトナー組成液10を供給する貯留部（液流路）12を形成した流路部材13とを備えている。

【0033】

液滴化手段11は、複数のノズル（吐出口）15が形成された薄膜16と、この薄膜16を振動させる円環状の振動発生手段である電気機械変換手段（素子）17とで構成されている。ここで、薄膜16は、最外周部（図4の斜線を施して示す領域）をハンダ又はトナー組成液に溶解しない樹脂結着材料によって流路部材13に接合固定している。電気機械変換手段17は、この薄膜16の変形可能領域16A（流路部材13に固定されてい

50

い領域)内の周囲に配されている。この電気機械変換手段17にはリード線21、22を通じて駆動回路(駆動信号発生源)23から所要周波数の駆動電圧(駆動信号)が印加されることで、例えば撓み振動を発生する。

【0034】

薄膜16の材質、ノズル15の形状としては、特に制限はなく、適宜選択した形状とすることができるが、例えば、薄膜16は厚み5～500 μm の金属板で形成され、かつ、ノズル15の開口径が3～35 μm であることが、ノズル15からトナー組成液の液滴を噴射させるときに、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させる観点から好ましい。なお、前記ノズル15の開口径は、真円であれば直径を意味し、楕円であれば短径を意味する。また、複数のノズル15の個数は、2ないし3000個が好ましい。

10

【0035】

電気機械変換手段17としては、薄膜16に確実な振動を一定の周波数で与えることができるものであれば特に制限はないが、上述したように、バイモルフ型のたわみ振動の励起される圧電体が好ましい。圧電体としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の圧電セラミックスが挙げられるが、一般に変位量が小さいことから、積層して使用されることが多い。この他にも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の圧電高分子や、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 、等の単結晶、などが挙げられる。

【0036】

流路部材13には貯留部12にトナー組成液を供給する液供給チューブ18及び気泡排出用の気泡排出チューブ19がそれぞれ少なくとも1箇所に接続されている。この流路部材13に取り付けた支持部材20によって粒子形成部3の天面部に設置保持されている。なお、ここでは、粒子形成部3の天面部に液滴噴射ユニット2を配置している例で説明しているが、粒子形成部3となる乾燥部側面壁又は底部に液滴噴射ユニット2を設置する構成とすることもできる。

20

【0037】

このように、液滴化手段11は、貯留部12に臨む複数のノズル15を有する薄膜16の変形可能領域16A内の周囲に円環状の電気機械変換手段17が配されていることによって、例えば図6に示す比較例構成のように電気機械変換手段17Aが薄膜16の周囲を保持している構成に比べて、相対的に薄膜16の変位量が大きくなり、この大きな変位量が得られる比較的大面積($\phi 1\text{mm}$ 以上)の領域に複数のノズル15を配置することができ、これら複数のノズル15より一度に多くの液滴を安定的に形成して放出することができるようになる。

30

【0038】

この液滴化手段11の動作原理について図7を参照して説明すると、図7(a)、(b)に示すような単純円形薄膜16の周辺部16Bを固定した(より具体的には、変形可能領域16Aの外周が固定された状態である)場合、この円形薄膜16に振動を与えると、基本振動は周辺が節になり、図8に示すように、薄膜16の中心Oで変位量 ΔL が最大(ΔL_{max})となる断面形状となり、振動方向に周期的に上下振動する。

【0039】

この図8に示すように、薄膜16を、周辺が節となり、直径方向(径方向)に節を持たない振動モードで振動させることが好ましい。なお、図9及び図10に示すような、より高次の振動モードが存在することが知られている。これらのモードは、円形薄膜16内に、同心円状に節を1ないし複数持ち、実質的に径方向に対称な変形形状となる。

40

【0040】

ここで、円形薄膜16の振動により、円形薄膜16に設けられた複数のノズル15近傍の液体(トナー組成液)には、薄膜16の振動速度 V_m に比例した圧力 P_{ac} が与えられる。圧力は、媒質(トナー組成液)の放射インピーダンス Z_r の反作用として生じることが知られており、放射インピーダンスと膜振動速度 V_m の積で次の(1)式で示す方程式を用いて表すことができる。

【0041】

50

【数 1】

$$Pa(r, t) = Zr \cdot Vm(r, t) \quad \cdots (1)$$

【0042】

薄膜 16 の振動速度 Vm は、時間とともに周期的に変動しているため時間の関数であり、例えばサイン波形、矩形波形など、様々な周期変動を形成することが可能である。また、前述したとおり、薄膜 16 の各部位で振動方向の振動変位は異なっており、振動速度 Vm は、薄膜 16 上の位置座標の関数でもある。好ましい薄膜の振動形態は、上述のとおり径方向に対称な変形状であるので、実質的には半径座標の関数となる。

10

【0043】

以上のように、分布を持った薄膜 16 の振動変位速度に対して、それに比例する圧力が発生し、圧力の周期的変化に対応して貯留部 12 内のトナー組成液 10 が、気相へ吐出される。そして、気相へ周期的に排出されたトナー組成液 10 は、液相と気相との表面張力差によって球体を形成するため、液滴化が周期的に発生し、トナー組成液 10 は複数のノズル 15 から液滴化されて放出される。

【0044】

この様子を図 11 に模式的に示している。薄膜 16 の変形可能領域内の周囲に配された電気機械変換手段 17 に対して撓み振動を与えることによって、薄膜 16 は、同図 (a) に示すように貯留部 12 側と反対側に撓んだ状態と、同図 (b) に示すように貯留部 12 側に撓んだ状態との間で振動することになる。その結果、この薄膜 16 の振動によってトナー組成液 10 が液滴化されて液滴 31 が噴射 (吐出) される。

20

【0045】

ここで、液滴化を可能とする薄膜 16 の振動周波数としては $20 \text{ kHz} \sim 2.0 \text{ MHz}$ の領域が好ましく、 $50 \text{ kHz} \sim 500 \text{ kHz}$ の範囲がより好ましい。 20 kHz 以上の振動周期であれば、液体の励振によって、トナー組成液 10 中の顔料やワックスなどの微粒子の分散が促進される。

【0046】

また、圧力が 10 kPa 以上となることによって、上述の微粒子分散促進作用がより好適に発生する。しかしながら、

30

【0047】

この場合、形成される液滴 31 の直径は、薄膜 16 の複数のノズル 15 が形成された領域における振動変位が大きいほど大きくなる傾向にあり、振動変位が小さい場合、小滴が形成されるか、または液滴化しない。このような、複数のノズル 15 が形成された領域における液滴サイズのばらつきを低減するためには、複数のノズル 15 の配置を薄膜 16 の振動変位の最適な位置に規定することが必要である。

【0048】

実験によれば、図 8 ないし図 10 に示す、電気機械変換手段 17 によって発生する薄膜 16 の複数のノズル 15 が形成された領域における薄膜 16 の振動方向変位 (変位量) ΔL の最大値 ΔL_{max} と最小値 ΔL_{min} の比 $R (= \Delta L_{max} / \Delta L_{min})$ が、 2.0 以内である、つまり、比 R が 2.0 以内になる領域内に複数のノズル 15 を配置することにより、液滴サイズのばらつきを、高画質な画像を提供することのできるトナー粒子として必要な領域に保てることを見出した。

40

【0049】

さらに、液滴サイズ (直径) のばらつきの大きな要因として、サテライト粒子 (主に形成される液滴のおよそ 10 分の 1 の直径の粒子) の発生が挙げられる。この場合、トナー組成液の条件を変更して実験を行ったところ、粘度 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、表面張力 20 ないし 75 mN/m の領域においてサテライトの発生開始領域が同様であったことから、前記圧力が、 10 Pa 以上 500 kPa 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 100 kPa 以下である。圧力をこの範囲にする、つまり、圧力がこの範囲になる薄膜

50

１６の領域内に複数のノズル１５を配置することでサテライトの発生を抑制できる。

【００５０】

ここで、薄膜１６の詳細について図１２及び図１３を参照して説明する。なお、図１２は同薄膜１６の斜視説明図、図１３は同じく断面説明図である。

液滴化手段１１における円形状の薄膜１６の中心軸を軸対象とした膜特性に変化を与えることで、薄膜１６の振動変位分布を均一することができる。

【００５１】

〔薄膜の材質分布：ヤング率、密度、ポアソン比〕

薄膜１６の中心部のヤング率を周辺部のヤング率の１０倍以上とすることが好ましい。材質として特に制限はないが、中心部はセラミックなどが好ましく、周辺部はニッケル、ＳＵＳ等の金属などが使用することができる。また、２種類の膜を接合することによって、上記分布を実現することもできる。

【００５２】

〔薄膜の膜厚分布〕

薄膜１６は、図１２及び図１３に示すように、膜中心部１０１の厚さが膜中心部以外の部分（周辺部）１０２の厚さに比べて相対的に厚くしている。これにより、薄膜１６は膜厚１０１が厚く相対的に剛性の高い領域（中心部１０１）と低い領域（周辺部１０２）とを有し、この剛性の高い領域である中心部１０１に複数のノズル１５が形成される。

【００５３】

なお、薄膜１６は、図１４に示すように、厚膜の中心部１０１及び薄膜の周辺部１０２の他に厚膜の外周固定部１０３を有するものとすることもできる。また、膜厚の分布は図１３に示すような断面凸形状、図１４に示すような断面山形状のように離散的な変化であることに限定されない。安定性の観点からは、図１５に示すように、中心部１０１から連続傾斜部１０４を経て周辺部１０２の膜厚が変化する形状とすることが特に好ましい。

【００５４】

〔厚さ分布を持つ薄膜の製造方法〕

上記のように剛性の高い領域と剛性の低い領域を有する薄膜１６は、例えば、同一材質で膜厚分布を変化させる方法として、例えばニッケル等の金属の二段電鍍を行うことで、上記構造の薄膜１６を形成するとともにノズル１５を同時に形成することができる。また、異種金属、セラミックなどの張り合わせでも同様な構造を得ることができる。

【００５５】

〔ノズル構造〕

ノズル１５は膜厚が厚く剛性の高い領域である中心部１０１に配置する。この場合、図１６に示すように、複数のノズル１５を配置するノズル部周辺領域１０５は、その周囲の膜厚（中心部１０１の膜厚）よりも薄い構成することが好ましい。複数のノズル１５のピッチ（ノズル間ピッチ）は１００μm以上とすることが、ノズル間の干渉と飛翔後の液滴の合体を防ぐために好ましく、また、１枚の膜で駆動できるノズル数を多く確保する、という観点から１０００μm以下とすることが好ましい。

【００５６】

また、ノズル１４の開口形状は特に限定されないが、液滴の飛翔方向性などを考慮すると、円形またはそれに準ずる楕円形状であることが好ましく、前述したように、開口径は３～５０μmであることが、ノズル１５から溶液（組成液）を噴射させるときに、極めて均一な粒子径を有する微小液滴を発生させる観点から好ましい。

【００５７】

次に、図１に戻って、トナー組成液１０の液滴３１を固化してトナー粒子Ｔを形成する粒子形成部３について説明する。

ここでは、トナー組成液１０として、前述したように、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を溶剤に溶解又は分散した溶液、分散液を用いているので、液滴３１を乾燥して固化することでトナー粒子Ｔを形成している。つまり、この実施形態では、粒子形成部３は液滴３１の溶媒を乾燥して除去することによってトナー粒子Ｔを形成する溶

10

20

30

40

50

媒除去部としている（以下では、粒子形成部 3 を「溶媒除去部」あるいは「乾燥部」とも称する。）。

【0058】

具体的には、この粒子形成部 3 は、液滴噴射ユニット 2 のノズル 15 から放出される液滴 31 を、この液滴 31 の飛翔方向と同方向に流れる乾燥した気体（乾燥気体）35 によって搬送することで、液滴 31 の溶媒を除去してトナー粒子 T を形成する。なお、乾燥気体 35 とは、大気圧下の露点温度が -10 以下の状態の気体を意味する。乾燥気体 35 としては、液滴 31 を乾燥可能な気体であればよく、例えば、空気、窒素などを用いることができる。

【0059】

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

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

【0060】

また、トナー捕集部 4 の入口部には、粒子形成部 3 で形成されたトナー粒子 T の電荷を一時的に中和する（除電する）除電手段 43 を備えている。この除電手段 43 は、トナー粒子 T に対して軟 X 線を照射する軟 X 線照射装置 43A を用いているが、図 17 に示すように、除電手段 43 としてトナー粒子 T に対してプラズマ照射を行うプラズマ照射装置 43B を用いることもできる。

【0061】

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

【0062】

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

前述したように液滴噴射ユニット 2 の貯留部 12 に少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を分散ないし溶解させたトナー組成液 10 を供給した状態で、液滴化手段 11 の電気機械変換手段 17 に対して所要の駆動周波数の駆動信号を印加することによって電気機械変換手段 17 に撓み振動が発生し、この電気機械変換手段 17 の撓み振動によって薄膜 16 が周期的に振動し、この薄膜 16 の振動によって複数のノズル 15 から貯留部 12 のトナー組成液 10 が周期的に液滴化されて液滴 31 として溶媒除去部としての粒子形成部 3（図 1 参照）内に放出される。

【0063】

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

【0064】

10

20

30

40

50

このように、相対的に剛性の高い領域と低い領域とを有し、剛性の高い領域に複数のノズルが形成された薄膜及びこの薄膜の周囲に配されて薄膜を振動させる円環状の振動発生手段としての電気機械変換手段で構成された液滴化手段によってトナー組成液を液滴化して放出させるようにしたので、薄膜の振動分布のばらつきが低減して、液滴径のばらつきが減少し、ばらつきの少ないトナー粒子を効率的に生産することができ、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有したトナーを得ることができるようになる。

【0065】

また、液滴噴射ユニット2の液滴化手段11には複数のノズル15が設けられているので、同時に複数の液滴化されたトナー組成液の液滴31が連続的に多数放出されることから、トナーの生産効率が飛躍的に向上する。加えて、前述したように、液滴化手段11は、貯留部12に臨む複数のノズル15を有する薄膜16の変形可能領域16A内の周囲に円環状の電気機械変換手段17を配した構成としているので、大きな薄膜16の変位が得られ、この大きな変位量が得られる領域に複数のノズル15を配置することによって一度に多くの液滴31をノズル15の目詰まりを発生することなく安定して放出することができ、安定して効率的なトナー製造が可能になる。

10

【0066】

なお、この実施形態では、トナー組成液10として、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー組成物を溶剤に溶解又は分散した溶液、分散液を用いて、液滴を固化する手段として、液滴に含まれる有機溶媒を溶媒除去部（粒子化手段）において乾燥気体へ蒸発させ、乾燥による収縮固化を行ってトナー粒子を形成しているが、これに限られるものではない。

20

【0067】

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

【0068】

次に、本発明に係るトナーについて説明する。本発明に係るトナーは上述したトナーの製造装置を用いたトナーの製造方法により製造されたトナーであり、これにより、粒度分布が単分散なものが得られる。

30

【0069】

具体的には、前記トナーの粒度分布（重量平均粒径／数平均粒径）としては、1.00～1.05の範囲内にあるのが好ましい。また、重量平均粒径としては、1～20μmの範囲内にあることが好ましい。

【0070】

上述したように本発明に係るトナーの製造方法によって製造されたトナーは、静電反発効果により、容易に気流に再分散、すなわち浮遊させることができる。このため、従来の電子写真方式で利用されるような搬送手段を用いなくても、現像領域まで用意にトナーを搬送することができる。すなわち、微弱な気流でも十分な搬送性があり、簡単なエアープンプでトナーを現像域まで搬送し、そのまま現像することができる。現像は、いわゆるパワークラウド現像となり、気流による像形成の乱れがないことから、極めて良好な静電潜像の現像が行える。また、本発明に係るトナーは、従来の現像方式であっても問題なく応用することができる。このとき、キャリアや現像スリーブ等の部材は、単にトナー搬送手段として使用することになり、従来、機能分担していた摩擦帯電機構を考慮する必要が全くない。したがって、材料の自由度が大きく増すことから、耐久性を大きく向上させたり、安価な材料を使用したりすることもでき、コストの低減を図ることもできる。

40

【0071】

次に、本発明で利用できるトナー材料（トナー組成液）について説明する。先ず、前述したようにトナー組成物を溶媒に分散、溶解させたトナー組成液について説明する。

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

50

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

【0072】

〔トナー用材料〕

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

10

【0073】

〔樹脂〕

前記樹脂としては、少なくとも結着樹脂が挙げられる。

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、通常使用される樹脂を適宜選択して使用することができるが、例えば、スチレン系単量体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体等のビニル重合体、これらの単量体又は2種類以上からなる共重合体、ポリエステル系重合体、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油系樹脂、などが挙げられる。

20

【0074】

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-アミルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロロスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレン等のスチレン、又はその誘導体、などが挙げられる。

【0075】

アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、あるいはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸、又はそのエステル類、などが挙げられる。

30

【0076】

メタクリル系単量体としては、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸又はそのエステル類、などが挙げられる。

40

【0077】

前記ビニル重合体、又は共重合体を形成する他のモノマーの例としては、以下の(1)~(18)が挙げられる。(1)エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；(2)ブタジエン、イソプレン等のポリエン類；(3)塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；(4)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；(5)ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；(6)ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；(7)N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；(8)、ビニルナフタリン類；(9)アクリ

50

ロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体等；（１０）マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；（１１）マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；（１２）マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、アルケニルコハク酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、メサコン酸モノメチルエステルの如き不飽和二塩基酸のモノエステル；（１３）ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；（１４）クロトン酸、ケイヒ酸の如き α ， β -不飽和酸；（１５）クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α ， β -不飽和酸無水物；（１６）該 α ， β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物、アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマー；（１７）２-ヒドロキシエチルアクリレート、２-ヒドロキシエチルメタクリレート、２-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；（１８）４-（１-ヒドロキシ-１-メチルブチル）スチレン、４-（１-ヒドロキシ-１-メチルヘキシル）スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマー。

【００７８】

本発明に係るトナーにおいて、結着樹脂のビニル重合体、又は共重合体は、ビニル基を２個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合に用いられる架橋剤としては、芳香族ジビニル化合物として、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などが挙げられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、エチレングリコールジアクリレート、１，３-ブチレングリコールジアクリレート、１，４-ブタンジオールジアクリレート、１，５-ペンタンジオールジアクリレート、１，６ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、これらの化合物のアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#４００ジアクリレート、ポリエチレングリコール#６００ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、これらの化合物のアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。

【００７９】

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

【００８０】

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

【００８１】

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

【００８２】

本発明のビニル重合体又は共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、例えば、
 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジ
 メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2
 , 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチ
 レート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイ
 ルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン
)、2-フェニルアゾ-2', 4'-ジメチル-4'-メトキシバレロニトリル、2, 2'-
 アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセト
 ンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、2,
 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシ
 ド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパ
 ーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキ
 サイド、ジ-クミルパーオキシド、 α -(tert-ブチルパーオキシ)イソプロピル
 ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパー
 オキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシ
 ド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリルパーオキシド、ジ-イソプロピルパー
 オキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロ
 ピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ-
 エトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル
)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、tert
 -ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert
 -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサレート、tert-ブチルパーオキシラウレ
 ート、tert-ブチル-オキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピル
 カーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパー
 オキアリルカーボネート、イソアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-ter
 t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-ブチルパーオキシア
 ゼレート、などが挙げられる。

【0083】

結着樹脂がスチレン-アクリル系樹脂の場合、樹脂成分のテトラヒドロフラン(THF)
)に可溶分のGPCによる分子量分布で、分子量3千~5万(数平均分子量換算)の領域
 に少なくとも1つのピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピーク
 が存在する樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。また、THF可溶分
 としては、分子量分布10万以下の成分が50~90%となるような結着樹脂が好ましく
 、分子量5千~3万の領域にメインピークを有する結着樹脂がより好ましく、5千~2万
 の領域にメインピークを有する結着樹脂が最も好ましい。

【0084】

結着樹脂がスチレン-アクリル系樹脂等のビニル重合体のときの酸価としては、0.1
 mg KOH/g~100 mg KOH/gであることが好ましく、0.1 mg KOH/g~
 70 mg KOH/gであることがより好ましく、0.1 mg KOH/g~50 mg KOH
 /gであることが最も好ましい。

【0085】

ポリエステル系重合体を構成するモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

2価のアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール
 、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチ
 レングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサ
 ンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化
 ビスフェノールA、又は、ビスフェノールAにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等
 の環状エーテルが重合して得られるジオール、などが挙げられる。ポリエステル樹脂を
 架橋させるためには、3価以上のアルコールを併用することが好ましい。

【0086】

10

20

30

40

50

前記 3 価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントロール、1, 4 - ソルピタン、ペンタエリスリトール、例えば、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼン、などが挙げられる。

【0087】

ポリエステル系重合体を形成する酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸等の不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物等の不飽和二塩基酸無水物、などがあげられる。また、3 価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメット酸、ピロメット酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシ - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、又はこれらの無水物、部分低級アルキルエステル、などが挙げられる。

10

20

【0088】

結着樹脂がポリエステル系樹脂の場合は、樹脂成分の THF 可溶成分の分子量分布で、分子量 3 千 ~ 5 万の領域に少なくとも 1 つのピークが存在するのが、トナーの定着性、耐オフセット性の点で好ましく、また、THF 可溶分としては、分子量 10 万以下の成分が 60 ~ 100 % となるような結着樹脂も好ましく、分子量 5 千 ~ 2 万の領域に少なくとも 1 つのピークが存在する結着樹脂がより好ましい。

【0089】

結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、その酸価としては、0.1 mg KOH / g ~ 100 mg KOH / g であることが好ましく、0.1 mg KOH / g ~ 70 mg KOH / g であることがより好ましく、0.1 mg KOH / g ~ 50 mg KOH / g であることが最も好ましい。

30

【0090】

本発明において、結着樹脂の分子量分布は、THF を溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される。

【0091】

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

40

【0092】

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

【0093】

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

(1) 試料は予め結着樹脂 (重合体成分) 以外の添加物を除去して使用するが、結着樹脂

50

及び架橋された結着樹脂以外の成分の酸価及び含有量を予め求めておく。試料の粉碎品 0.5 ~ 2.0 g を精秤し、重合体成分の重さを W g とする。例えば、トナーから結着樹脂の酸価を測定する場合は、着色剤又は磁性体等の酸価及び含有量を別途測定しておき、計算により結着樹脂の酸価を求める。

(2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール (体積比 4 / 1) の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

(3) 0.1 mol / l の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。

(4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とし、同時にブランクを測定し、この時の KOH 溶液の使用量を B (ml) とし、以下の式で算出する。ただし f は KOH のファクターである。

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

トナーの結着樹脂及び結着樹脂を含む組成物は、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度 (Tg) が 35 ~ 80 であるのが好ましく、40 ~ 75 であるのがより好ましい。Tg が 35 より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなることがある。また、Tg が 80 を超えると、定着性が低下することがある。

【0094】

本発明で利用できる磁性体としては、例えば、(1) マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き磁性酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄、(2) 鉄、コバルト、ニッケル等の金属、又は、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金。(3) 及びこれらの混合物、などが用いられる。

【0095】

磁性体として具体的に例示すると、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZnFe_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 CdFe_2O_4 、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 CuFe_2O_4 、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 NiFe_2O_4 、 NdFe_2O_7 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 MgFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 LaFeO_3 、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも特に、四三酸化鉄、 γ -三二酸化鉄の微粉末が好適に挙げられる。

【0096】

また、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄、又はその混合物も利用できる。異種元素を例示すると、例えば、リチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、などが挙げられる。好ましい異種元素としては、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、又はジルコニウムから選択される。異種元素は、酸化鉄結晶格子の中に取り込まれていてもよいし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていてもよいし、又は表面に酸化物あるいは水酸化物として存在していてもよいが、酸化物として含有されているのが好ましい。

【0097】

前記異種元素は、磁性体生成時にそれぞれの異種元素の塩を混在させ、pH 調整により、粒子中に取り込むことができる。また、磁性体粒子生成後に pH 調整、あるいは各々の元素の塩を添加し pH 調整することにより、粒子表面に析出することができる。前記磁性体の使用量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、磁性体 10 ~ 200 質量部が好ましく、20 ~ 150 質量部がより好ましい。これらの磁性体の個数平均粒径としては、0.1 ~ 2 μm が好ましく、0.1 ~ 0.5 μm がより好ましい。前記個数平均径は、透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

また、磁性体の磁気特性としては、10 Kエルステッド印加での磁気特性がそれぞれ、抗磁力20～150エルステッド、飽和磁化50～200 emu / g、残留磁化2～20 emu / gのものが好ましい。

【 0 0 9 9 】

前記磁性体は、着色剤としても使用することができる。

【 0 1 0 0 】

〔 着色剤 〕

前記着色剤としては、特に制限はなく、通常使用される樹脂を適宜選択して使用することができるが、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10 G、5 G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5 G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド（F 2 R、F 4 R、FRL、FRL L、F 4 RH）、ファストスカーレット V D、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ボグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びこれらの混合物、などが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

前記着色剤の含有量としては、トナーに対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【 0 1 0 2 】

本発明に係るトナーで用いる着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他に、例えば、ポリスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン - p - クロロスチレン共重合体、スチレン - プロピレン共重合体、スチレン - ビニルトルエン共重合体、スチレン - ビニルナフタリン共重合体、スチレン - アクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリル酸オクチル共重合体、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、スチレン - メタクリル酸エチル共重合体、スチレン - メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン - α - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ビニルメチルケトン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチ

10

20

30

40

50

レン - イソブレン共重合体、スチレン - アクリロニトリル - インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0103】

前記マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練して得る事ができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の、水を含んだ水性ペーストを、樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も、着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため、乾燥する必要がなく、好適に使用される。混合混練するには、3本ロールミル等の高せん断分散装置が好適に使用される。

10

【0104】

前記マスターバッチの使用量としては、結着樹脂100量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。

【0105】

また、前記マスターバッチ用の樹脂は、酸価が30mg KOH/g以下、アミン価が1～100で、着色剤を分散させて使用することが好ましく、酸価が20mg KOH/g以下、アミン価が10～50で、着色剤を分散させて使用することがより好ましい。酸価が30mg KOH/gを超えると、高湿下での帯電性が低下し、顔料分散性も不十分となることがある。また、アミン価が1未満であるとき、及び、アミン価が100を超えると、顔料分散性が不十分となることがある。なお、酸価はJIS K0070に記載の方法により測定することができ、アミン価はJIS K7237に記載の方法により測定することができる。

20

【0106】

また、分散剤は、顔料分散性の点で、結着樹脂との相溶性が高いことが好ましく、具体的な市販品としては、「アジスパーPB821」、「アジスパーPB822」（味の素ファインテクノ社製）、「Disperbyk-2001」（ビックケミー社製）、「EFKA-4010」（EFKA社製）、などが挙げられる。

30

【0107】

前記分散剤は、トナー中に、着色剤に対して0.1～10質量%の割合で配合することが好ましい。配合割合が0.1質量%未満であると、顔料分散性が不十分となることがあり、10質量%より多いと、高湿下での帯電性が低下することがある。

【0108】

前記分散剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるスチレン換算重量での、メインピークの極大値の分子量で、500～100000が好ましく、顔料分散性の観点から、3000～100000がより好ましい。特に、5000～50000が好ましく、5000～30000が最も好ましい。分子量が500未満であると、極性が高くなり、着色剤の分散性が低下することがあり、分子量が100000を超えると、溶剤との親和性が高くなり、着色剤の分散性が低下することがある。

40

【0109】

前記分散剤の添加量は、着色剤100質量部に対して1～200質量部であることが好ましく、5～80質量部であることがより好ましい。1質量部未満であると分散能が低くなることがあり、200質量部を超えると帯電性が低下することがある。

【0110】

〔その他の成分〕

50

< キャリア >

本発明に係るトナーは、キャリアと混合して２成分現像剤として使用してもよい。前記キャリアとしては、通常のフェライト、マグネタイト等のキャリアも樹脂コートキャリアも使用することができる。

【 0 1 1 1 】

前記樹脂コートキャリアは、キャリアコア粒子とキャリアコア粒子表面を被覆（コート）する樹脂である被覆材からなる。

【 0 1 1 2 】

該被覆材に使用する樹脂としては、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体等のスチレン - アクリル系樹脂、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が好適に挙げられる。この他にも、アイオモノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等のキャリアの被覆（コート）材として使用できる樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。また、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアコアも用いることができる。

10

【 0 1 1 3 】

樹脂コートキャリアにおいて、キャリアコアの表面を少なくとも樹脂被覆剤で被覆する方法としては、樹脂を溶剤中に溶解若しくは懸濁せしめて塗布したキャリアコアに付着せしめる方法、あるいは単に粉体状態で混合する方法が適用できる。

20

【 0 1 1 4 】

前記樹脂コートキャリアに対する樹脂被覆材の割合としては、適宜決定すればよいが、樹脂コートキャリアに対し 0 . 0 1 ~ 5 質量 % が好ましく、0 . 1 ~ 1 質量 % がより好ましい。

【 0 1 1 5 】

２種以上の混合物の被覆（コート）剤で磁性体を被覆する使用例としては、（１）酸化チタン微粉体 1 0 0 質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比 1 : 5 ）の混合物 1 2 質量部で処理したもの、（２）シリカ微粉体 1 0 0 質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比 1 : 5 ）の混合物 2 0 質量部で処理したものが挙げられる。

30

【 0 1 1 6 】

前記樹脂中、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体、含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物、シリコーン樹脂が好適に使用され、特にシリコーン樹脂が好ましい。

含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンとスチレン - メタクリル酸メチル共重合体との混合物、ポリテトラフルオロエチレンとスチレン - メタクリル酸メチル共重合体との混合物、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合（共重合体質量比 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 ）とスチレン - アクリル酸 2 - エチルヘキシル共重合体（共重合体質量比 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 ）とスチレン - アクリル酸 2 - エチルヘキシル - メタクリル酸メチル共重合体（共重合体質量比 2 0 ~ 6 0 : 5 ~ 3 0 : 1 0 : 5 0 ）との混合物が挙げられる。

40

【 0 1 1 7 】

シリコーン樹脂としては、含窒素シリコーン樹脂及び含窒素シランカップリング剤と、シリコーン樹脂とが反応することにより生成された、変性シリコーン樹脂が挙げられる。

キャリアコアの磁性材料としては、例えば、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 γ - 酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、又はこれらの合金を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニ

50

ウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。これらの中でも特に、銅、亜鉛、及び鉄成分を主成分とする銅 - 亜鉛 - 鉄系フェライト、マンガン、マグネシウム及び鉄成分を主成分とするマンガン - マグネシウム - 鉄系フェライトが好適に挙げられる。

【0119】

前記キャリアの抵抗値としては、キャリアの表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのがよい。

【0120】

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

【0121】

2成分系現像剤では、キャリア100質量部に対して、本発明のトナー1～200質量部で使うことが好ましく、キャリア100質量部に対して、トナー2～50質量部で使うのがより好ましい。

【0122】

<ワックス>

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

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

【0123】

前記ワックスの例としては、更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に直鎖のアルキル基を有する直鎖アルキルカルボン酸類等の飽和直鎖脂肪酸、ブランジン酸、エロステアリン酸、パリナリン酸等の不飽和脂肪酸、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メシリルアルコール、あるいは長鎖アルキルアルコール等の飽和アルコール、ソルビトール等の多価アルコール、リノール酸アミド、オレフィン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド、メチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセパシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類、m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス、ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物、植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0124】

より好適な例としては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン、低圧下でチーグラ触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン、放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィンを熱分解

10

20

30

40

50

して得られる低分子量ポリオレフィン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス、炭素数 1 個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス、炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物、これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスが挙げられる。

【0125】

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

10

【0126】

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

【0127】

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

20

【0128】

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

【0129】

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

【0130】

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

30

【0131】

前記ワックスは、相対的に、枝分かれ構造のものや官能基の如き極性基を有するものや主成分とは異なる成分で変性されたものが可塑作用を発揮し、より直鎖構造のものや官能基を有さない無極性のものや未変性のストレートなものが離型作用を発揮する。好ましい組み合わせとしては、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマー又はコポリマーとエチレン以外のオレフィンを主成分とするポリオレフィンホモポリマー又はコポリマーの組み合わせ、ポリオレフィンとグラフト変性ポリオレフィンの組み合わせ、アルコールワックス、脂肪酸ワックス又はエステルワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせ、フィッシュアトロブシュワックス又はポリオレフィンワックスとパラフィンワックス又はマイクロクリスタルワックスの組み合わせ、フィッシュアトロブシュワックスとポリオレフィンワックスの組み合わせ、パラフィンワックスとマイクロクリスタルワックスの組み合わせ、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス又はモンタンワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせが挙げられる。

40

【0132】

50

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

【0133】

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

【0134】

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

10

【0135】

前記ワックス又はトナーのDSC測定機器としては、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。測定方法としては、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10/minで、昇温させた時に測定されるものを用いる。

【0136】

<流動性向上剤>

本発明に係るトナーには、流動性向上剤を添加してもよい。該流動性向上剤は、トナー表面に添加することにより、トナーの流動性を改善（流動しやすくなる）するものである。

20

【0137】

前記流動性向上剤としては、例えば、カーボンブラック、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤若しくはシリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ、などが挙げられる。これらの中でも、微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナが好ましく、また、これらをシランカップリング剤やシリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカが更に好ましい。

【0138】

前記流動性向上剤の粒径としては、平均一次粒径として、0.001～2μmであることが好ましく、0.002～0.2μmであることがより好ましい。

30

【0139】

前記微粉末シリカは、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。

【0140】

ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、AEROSIL（日本アエロジル社商品名、以下同じ）-130、-300、-380、-TT600、-MOX170、-MOX80、-COK84：Ca-O-SiL（CABOT社商品名）-M-5、-MS-7、-MS-75、-HS-5、-EH-5、Wacker HDK（WACKER-CHEMIE社商品名）-N20 V15、-N20E、-T30、-T40：D-CFineSi11ica（ダウコーニング社商品名）：Franso1（Fransil社商品名）、などが挙げられる。

40

【0141】

さらには、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が好ましくは30～80%の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。疎水化は、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的あるいは物理的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する方法がよい。

50

【0142】

有機ケイ素化合物としては、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジビニルクロロシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、 α -クロルエチルトリクロロシラン、 β -クロルエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれSiに結合した水酸基を0~1個含有するジメチルポリシロキサン等がある。更に、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0143】

20

流動性向上剤の個数平均粒径としては、5~100nmになるものが好ましく、5~50nmになるものがより好ましい。

【0144】

BET法で測定した窒素吸着による比表面積としては、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $60\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。表面処理された微粉体としては、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $40\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

【0145】

これらの微粉体の適用量としては、トナー粒子100質量部に対して0.03~8質量部が好ましい。

【0146】

30

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

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

40

【0147】

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

50

でも良い。

【0148】

使用できる混合機の例としては、例えば、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、などが挙げられる。

【0149】

得られたトナーの形状をさらに調節する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、結着樹脂、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉碎したものをハイブリタイザー、メカノフュージョン等を用いて、機械的に形状を調節する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤化して球形トナーを得る方法、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法、などが挙げられる。

10

【0150】

前記外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。

前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、などを挙げることができる。

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

20

【0151】

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

【0152】

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

【0153】

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

30

【0154】

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

【0155】

前記表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、などが好適に挙げられる。

【0156】

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

40

【0157】

静電潜像担持体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合によって製造されたポリマー微粒子、などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が 0.01 から $1\text{ }\mu\text{m}$ のものが好ましい

50

。

【0158】

本発明に係るトナーを用いた現像方法は、従来の電子写真法に使用する静電潜像担持体が全て使用できるが、例えば、有機静電潜像担持体、非晶質シリカ静電潜像担持体、セレン静電潜像担持体、酸化亜鉛静電潜像担持体、などが好適に使用可能である。

【0159】

次に、粒子化手段（粒子化工程）で冷却固化を行う場合に使用するトナー組成液について説明する。

加熱溶解して冷却固化して得るトナー組成物としては、以下の溶解して低粘度の溶解液が得られる材料を主成分として用いることが好ましい。

【0160】

具体的には、モノアミド、ビスアミド、テトラアミド、ポリアミド、エステルアミド、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸系及びメタクリル酸系高分子、スチレン系高分子、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリケトン、シリコーン、クマロン、脂肪酸エステル、トリグリセライド、天然樹脂、天然及び合成ワックス等から選択された1ないし多成分から成ることが可能である。

【0161】

ポリアミド樹脂として、パーサミド711、パーサミド725、パーサミド930、パーサミド940、パーサロン1117、パーサロン1138、パーサロン1300（以上ヘンケル製）、トーマイド391、トーマイド393、トーマイド394、トーマイド395、トーマイド397、トーマイド509、トーマイド535、トーマイド558、トーマイド560、トーマイド1310、トーマイド1396、トーマイド90、トーマイド92（以上富士化成製）、ポリエステルとして、KTR2150（以上花王製）、ポリ酢酸ビニルとして、AC401、AC540、AC580（以上アライドケミカル製）、シリコーンとして、シリコーンSH6018（東レシリコーン製）、シリコーンKR215、シリコーンKR216、シリコーンKR220（以上信越シリコーン製）、クマロンとして、エスクロンG-90（新日鐵化学製）などが使用できる。

【0162】

脂肪酸類としては、例えばステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などから選ばれる酸及びそれらのエステル類の少なくとも1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0163】

脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸エステルアミド、パルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド、ブラシジン酸アミドなど、N-置換脂肪酸アミドとしてN,N'-2-ヒドロキステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-キシレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸モノメチロールアミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、2-ステアラミドエチルステアレートなどから選ばれる少なくとも1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0164】

N-置換脂肪酸アミドとしてN,N'-2-ヒドロキステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-キシレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸モノメチロールアミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどから選ばれる少なくとも1種または2種以上を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 5 】

脂肪酸エステルとしては一価または多価アルコール脂肪酸エステルが好ましい。例えば、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、エチレングリコールジステアレート等が選ばれる。

【 0 1 6 6 】

具体的には、レオドール S P - S 1 0、レオドール S P - S 3 0、レオドール S A 1 0、エマゾール P - 1 0、エマゾール S - 1 0、エマゾール S - 2 0、エマゾール B、レオドールスーパー S P - S 1 0、エマノーン 3 1 9 9、エマノーン 3 2 9 9、エキセパール P E - M S（以上花王製）等が使用できる。

10

【 0 1 6 7 】

更に好ましいのは、グリセリンの脂肪酸エステルである。

例えば、ステアリン酸モノグリセライド、パルミチンモノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライドなどが選ばれる。具体的には、レオドール M S - 5 0、レオドール M S - 6 0、レオドール M S - 1 6 5、レオドール M O - 6 0、エキセパール G - M B（以上花王製）、脱臭精製カルナバワックス N o . 1、精製キャンデリラワックス N o . 1（以上野田ワックス製）、シンクロワックス E R L - C、シンクロワックス H R - C（以上クロダ製）、K F 2（川研ファインケミカル製）が使用できる。また、特殊エステル系ワックスとして、エキセパール D S - C 2（花王製）、カウスリップ - L、カウスリップ - R（以上川研ファインケミカル製）等も選ばれる。セロチン酸ミリシル、セロチン酸セリル、モンタン酸セリル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸ミリシル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸セチル等の高級脂肪酸の高級アルコールエステル類等も選ばれる。

20

【 0 1 6 8 】

ここで、アルキル基は、脂肪酸およびアルコールの両方に存在する。これらの脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種、または 2 種以上を混合して用いることができる。この脂肪酸エステル類は溶融粘度が低く、インク溶融時の流動性が安定している他に、炭素 - 炭素の結合に比べて、可撓性が高く表面保護力が強いいため、印刷画像の折り曲げにも耐える。好ましい脂肪酸エステルは、針入度が 1 より大きく加圧処理し易いものである。更に、噴射時の粘度が 2 0 m P a ・ s より小さいものが適している。

30

【 0 1 6 9 】

ポリアミド類は、一般に芳香族ポリアミドとダイマー酸ポリアミドに大別されるが、本発明では特にダイマー（二量体）酸ベースのポリアミドが好ましい。さらに、このベースとなる酸がオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸またはエレオステアリン酸であることが最適である。具体的には、Macromelt 6030、Macromelt 6065、Macromelt 6071、Macromelt 6212、Macromelt 6217、Macromelt 6224、Macromelt 6228、Macromelt 238、Macromelt 6239、Macromelt 6240、Macromelt 6301、Macromelt 6900、DPX 335 - 10、DPX H - 415、DPX 335 - 11、DPX 830、DPX 850、DPX 925、DPX 927、DPX 1160、DPX 1163、DPX 1175、DPX 1196、DPX 1358（以上ヘンケル白水製）、SYLVAMIDE - 5（アリゾナケミカル製）、UNIREZ 2224、UNIREZ 2970（以上ユニオンキャンプ製）等が選ばれる。

40

【 0 1 7 0 】

グリセライドとしては、ロジンエステル、ラノリンエステル、硬化ひまし油、部分水添ひまし油、大豆油の極度硬化油、ナタネ油の極度硬化油、植物性極度硬化油などから選ばれる少なくとも 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 1 7 1 】

ワックス系としては、具体的にはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックスに代表される植物系ワックス、ポリエチレンワックスや硬化ひまし油、ステアリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸、および高級アルコール、ステアロン、ラウロン等のケトン、特に脂肪酸エステルアミド、

50

飽和あるいは不飽和脂肪酸アミド、脂肪酸エステルが好ましい。

【0172】

更に上記の脂肪酸、脂肪酸アミド、グリセライド、ワックス等他のインク成分と適応性である限り、考えられるどの組み合わせにおいても使用できる。

【0173】

なお、着色剤等は前述したと同様である。

【0174】

上記の成分の混合、分散には周知の各種の粉碎又は分散装置が特に制限無く使用できる。これらには、高速回転ミル、ローラーミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル等の区分ないしは回転円筒式ミル、振動ボールミル、遠心式ボールミル、媒体攪拌式ミル及びコロイドミル等の区分があり、例えば、カッターミル、ケージミル、ハンマーミル、遠心分級ミル、スタンプミル、フレッツミル、遠心ミル、ボールベアリングミル、リングロールミル、テーブルミル、転動ボールミル、チューブミル、コニカルミル、トリコンミル、ポットミル、カスケードミル、遠心流動化ミル、アニュラーミル、ハイスピードデイスパーサ、インペラデイスパーザ、ゲートミキサ、ビーズミル、サンドミル、パールミル、コブラミル、ピンミル、モリネックスミル、攪拌ミル、ユニバーサルミル、センチュリーミル、プレッシャミル、アジテータミル、2本ロールエクストルーダ、2本ロールミル、3本ロールミル、ニッチェミル、ニーダ、ミキサ、ストーンミル、ケーデイミル、遊星ミル、ハイスイングミル、環状ミル、攪拌槽型攪拌ミル、縦型流通管攪拌ミル、ボールミル、パドルミキサ、タワーミル、アトライタ、セントリミル、サンドグラインダ、グレンミル、アトリションミル、プラネタリーミル、振動ミル、フロージェットミキサ、スラッシャーミル、ペグミル、マイクロフルダイザ、クレアミックス、ライノミル、ホモジナイザ、ピン付きビーズミル、横型ビーズミル、ピンミル、マジックミル等がある。

【0175】

上記の粉碎又は分散装置で、トナー材料を混合、粉碎、分散したトナー組成液を、融解状態を維持したまま貯留部12に導入して液滴化手段11のノズル15から吐出して液滴を形成してもよいし、あるいは、上記の粉碎又は分散装置で得られたトナー組成液をいったん冷却し固化し粗粉碎して取り置き、該粗粉碎物を貯留部12に導入加熱溶融した後、液滴化手段11のノズル15から吐出して液滴を形成してもよい。

【0176】

次に、放射線硬化性物質を含むトナー組成液を粒子化して、光照射し硬化反応させて、微粒子を形成させる場合のトナー組成液について説明する。

ここで、放射線硬化性物質としては、一般に感放射線性樹脂あるいは放射線硬化性樹脂として知られている還元ポリイソブレン、還元ポリブタジエン、ポリエーテルのポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリビニルアルコールの桂皮酸エステル、ノボラック樹脂、ポリメタクリル酸グリシジル、塩素化ポリメチルスチレン等が挙げられる。

【0177】

これらの放射線硬化性物質は、溶媒または重合性単量体によって希釈され、放射線架橋剤あるいは放射線重合開始剤が加えられる。重合性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル等のアクリル系単量体、蟻酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系単量体、およびジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等が挙げられる。

【0178】

これらの重合性単量体は、単独でも、2種以上の組み合わせで用いても良く、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、ジビニルベンゼンを0.05~3重量部含有することが、定着性を維持しつつオフセット現象を防止できるため好適である。

【0179】

10

20

30

40

50

前記放射線架橋剤あるいは放射線重合開始剤としては、芳香族アジド、トリクロロメチルトリアジド等のアジド化合物、ハロゲン化銀、ビスイミダゾール誘導体、シアニン色素、ケトクマリン色素等が挙げられる。また、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤を用いることもできる。

【0180】

また、放射線硬化性物質を含むトナー組成液の液滴31を浮遊中に硬化させるための光の波長は、紫外～480nm、特に250～410nmが好ましく、光源として高圧あるいは低圧水銀灯を用いることができる。この硬化に要するエネルギーは、数mJ/cm²～数J/cm²が好ましい。

【0181】

10

次に、具体的な実施例について説明する。

以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。なお、この実施例では、トナー組成液に限らず、一般的な霧化装置として適用した実施例についても説明する。

【0182】

(実施例1)

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット2に供給した。使用した薄膜16は凸形状(図13)であり、厚み20μmのニッケル薄膜において、中心部101として直径1.5mmの範囲内に平坦な40μmの厚膜部が配置されている。厚膜部(中心部41)には、真円形状、出口直径10μmの吐出孔(ノズル15)を、電鍍法による加工

20

【0183】

この薄膜16を35.7kHzで振動させたときの振動変位を、直径方向に測定した結果を図18に実線で示している。比較として、厚みが20μmの単純膜の振動変位を同図に二点鎖線で示している。これより、ノズル15を配置した中心部101が厚膜となっている本発明に係る薄膜16では、均一な振動変位が得られることが分かる。この場合、有効に液滴を形成していたノズル15の領域は直径1.4mmの範囲内であり、液滴の分散性を、以下のCV値で定義すると、2.5%であり、単分散な液滴が形成された。

【0184】

CV値=(液滴直径の標準偏差/液滴の平均直径)×100[%]

30

【0185】

(実施例2)

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット2に供給した。使用した薄膜16は凸形状(図13)であり、厚み20μmのニッケル薄膜において、中心部101として直径1.5mmの範囲内に平坦な80μmの厚膜部が配置されている以外は実施例1と同一形態である。駆動周波数、ノズル領域、液滴分散性は、表1に示す。

【0186】

(実施例3)

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット2に供給した。使用した薄膜16は凸形状(図13)であり、厚み20μmのニッケル薄膜において、中心部101として直径4.0mmの範囲内に平坦な40μmの厚膜部が配置されている以外は実施例1と同一形態である。駆動周波数、ノズル領域、液滴分散性は、表1に示す。

40

【0187】

(実施例4)

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット2に供給した。使用した薄膜16は凸形状(図13)であり、厚み20μmのニッケル薄膜において、中心部101として直径4.0mmの範囲内に平坦な80μmの厚膜部が配置されている以外は実施例1と同一形態である。駆動周波数、ノズル領域、液滴分散性は、表1に示す。

【0188】

(実施例5)

50

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット 2 に供給した。使用した薄膜 16 は凸形状（図 13）であり、厚み 20 μm のニッケル薄膜において、中心部 101 とし
て直径 4.0 mm の範囲内に平坦な 20 μm の SUS304 製の膜を貼り付けて、合計 40 μm の厚膜部が配置されている以外は実施例 1 と同一形態である。駆動周波数、ノズル
領域、液滴分散性は、表 1 に示す。

【0189】

（実施例 6）霧化装置

霧化装置の例であり、酢酸エチルを、液滴噴射ユニット 2 に供給した。使用した薄膜 16 は凸形状（図 13）であり、厚み 20 μm のニッケル薄膜において、中心部 101 とし
て直径 4.0 mm の範囲内に平坦な 60 μm の SUS304 製の膜を貼り付けて、合計 80 μm の厚膜部が配置されている以外は実施例 1 と同一形態である。駆動周波数、ノズル
領域、液滴分散性は、表 1 に示す。

10

【0190】

（比較例 1）

比較のため、単純な、厚さ 20 μm の平坦円形膜を薄膜 16 に用いた場合の評価結果を
表 1 に示す。また、図 19 に測定した平坦円形薄膜 16 の振動変位分布測定結果を示す。
本比較例で用いた膜は多くの節をもつ振動モードで駆動し、これが液滴直径ばらつき増大
に起因している。

【0191】

【表 1】

20

	膜厚 1 [μm]	膜厚 2 [μm]	直径 1 [mm]	直径 2 [mm]	材質 1	材質 2	周波数 [kHz]	ノズル領域 [mm]	液滴分散性 [%]
実施例 1	20	40	5.0	1.5	Ni	Ni	35.7	1.4	2.5
実施例 2	20	80	5.0	1.5	Ni	Ni	37.5	1.4	2.3
実施例 3	20	40	5.0	4.0	Ni	Ni	48.6	3.8	4.6
実施例 4	20	80	5.0	4.0	Ni	Ni	62.2	3.8	4.5
実施例 5	20	20	5.0	4.0	Ni	SUS304	8.0	3.8	4.5
実施例 6	20	80	5.0	4.0	Ni	SUS304	36.0	3.8	6.3
比較例 1	20	20	5.0	-	Ni	-	98	0.1	18.5

30

【0192】

なお、表 1 中、
領域 1（膜厚 1、直径 1、材質 1）は、薄膜を形成する部分（周辺部 42）
領域 2（膜厚 2、直径 2、材質 2）は、厚膜を形成する部分（中心部 41）
ノズル領域：有効に液滴を形成したノズル領域
液滴分散性：（液滴直径の標準偏差）／（液滴の平均直径）× 100 [%]
である。

40

【0193】

（実施例 7）

- 着色剤分散液の調製 -

先ず、着色剤としての、カーボンブラックの分散液を調製した。

カーボンブラック（Regal 400；Cabot 社製）17 質量部、顔料分散剤 3 質
量部を、酢酸エチル 80 質量部に、攪拌羽を有するミキサーを使用し、一次分散させた。

50

該顔料分散剤としては、アジスパー P B 8 2 1 (味の素ファインテクノ社製)を使用した。得られた一次分散液を、ダイノームルを用いて強力なせん断力により細かく分散し、5 μm 以上の凝集体を完全に除去した二次分散液を調製した。

【0194】

- ワックス分散液の調整 -

次にワックス分散液を調整した。

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

10

【0195】

- トナー組成分散液の調製 -

次に、結着樹脂としての樹脂、上記着色剤分散液及び上記ワックス分散液を添加した下記組成からなるトナー組成分散液を調製した。

結着樹脂としてのポリエステル樹脂 100 質量部、前記着色剤分散液 30 質量部、ワックス分散液 30 質量部を、酢酸エチル 840 質量部を、攪拌羽を有するミキサーを使用して 10 分間攪拌を行い、均一に分散させた。溶媒希釈によるショックで顔料やワックス粒子が凝集することはなかった。なお、この分散液の電気伝導度は $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ であった。

20

【0196】

- トナーの作製 -

得られた分散液を、実施例 1 と同じ構成の液滴噴射ユニット 2 に供給し、以下のようなトナー作製条件で、液滴を吐出させた後、該液滴を乾燥固化することにより、トナー母体粒子を作製した。

【0197】

〔トナー作製条件〕

分散液比重	: $\rho = 1.154 \text{ g/cm}^3$
乾燥空気流量	: 分散用窒素 2.0 L / 分
	装置内乾燥窒素 30.0 L / 分
乾燥入口温度	: 60
乾燥出口温度	: 45
露点温度	: -20
駆動振動数	: 35.7 kHz

30

【0198】

乾燥固化したトナー粒子は、1 μm の細孔を有するフィルターで吸引捕集した。捕集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布を、後述するようにフロー式粒子像解析装置 (FPIA-2000) で下記に示す測定条件において測定したところ、重量平均粒径 (D4) は 5.5 μm 、個数平均粒径 (Dn) が 5.3 μm のトナー母体粒子が得られた。

40

【0199】

(実施例 8)

実施例 7 において、使用した液滴噴射ユニット 2 を実施例 4 のものにした以外は全て実施例 1 と同様にして、目的のトナーを得た。得られたトナーの重量平均粒径 (D4) は 5.3 μm 、個数平均粒径 (Dn) が 5.0 μm であった。

【0200】

- トナーの粒度分布評価 -

上述したように、トナーの粒度分布評価は、フロー式粒子像分析装置 (Flow Particle Image Analyzer) を使用して行ったので、その測定方法に

50

関して以下に説明する。

トナー、トナー粒子及び外添剤のフロー式粒子像分析装置による測定は、例えば、東亜医用電子社（株）製フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 0 0 0 を用いて測定することができる。

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

試料分散液は、フラットで偏平な透明フローセル（厚み約 $200 \mu\text{m}$ ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するために、ストロボと C C D カメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために $1/30$ 秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する 2 次元画像として撮影される。それぞれの粒子の 2 次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。

約 1 分間で、 1200 個以上の粒子の円相当径を測定することができ、円相当径分布に基づく数及び規定された円相当径を有する粒子の割合（個数％）を測定できる。結果（頻度％及び累積％）は、表 1 に示す通り、 $0.06 - 400 \mu\text{m}$ の範囲を 226 チャンネル（1 オクターブに対し 30 チャンネルに分割）に分割して得ることができる。実際の測定では、円相当径が $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の範囲で粒子の測定を行う。

【0201】

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

【0202】

このように、本発明に係るトナーの製造方法、及びそれにより製造されたトナーは、トナーを効率よく生産することができ、更にこれまでにない粒度の単一分散性を有した粒子であることにより、流動性や帯電特性といったトナーに求められる多くの特性値において、これまでの製造方法にみられた粒子による変動の幅が全くないか、非常に少ない、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像するための現像剤に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0203】

【図 1】本発明に係るトナーの製造方法を適用した本発明に係るトナーの製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。

【図 2】同トナーの製造装置の具体的適用の説明に供する要部説明図である。

【図 3】同トナーの製造装置の液滴噴射ユニットの説明に供する拡大説明図である。

【図 4】図 3 を下側から見た底面説明図である。

【図 5】同液滴噴射ユニットの液滴化手段の拡大断面説明図である。

【図 6】比較例構成に係る液滴化手段の拡大断面説明図である。

【図 7】同液滴噴射ユニットの液滴化手段による液滴化の動作原理の説明に供する薄膜の模式的説明図である。

【図 8】同じく基本振動モードの説明に供する説明図である。

【図 9】同じく第 2 次振動モードの説明に供する説明図である。

【図 10】同じく第 3 次振動モードの説明に供する説明図である。

【図 11】同じく液滴化手段による液滴化の動作原理に供する模式的説明図である。

【図 1 2】同液滴噴射ユニットの薄膜の一例を示す斜視説明図である。

【図 1 3】同じく断面説明図である。

【図 1 4】同液滴噴射ユニットの薄膜の他の例を示す断面説明図である。

【図 1 5】同液滴噴射ユニットの薄膜の更に他の例を示す断面説明図である。

【図 1 6】同液滴噴射ユニットの薄膜に形成するノズルの周辺部の形状を説明する拡大斜視説明図である。

【図 1 7】同実施形態に係るトナーの製造装置の他の例の説明に供する概略構成図である。

【図 1 8】実施例 1 の薄膜の振動変位量の説明に供する説明図である。

【図 1 9】比較例 1 の薄膜の振動変位量の説明に供する説明図である。

10

【符号の説明】

【0 2 0 4】

1 ... トナーの製造装置

2 ... 液滴噴射ユニット

3 ... 粒子形成部（溶媒除去部）

4 ... トナー捕集部

5 ... チューブ

6 ... トナー捕集部

7 ... 原料収容部

8 ... 配管

20

1 0 ... トナー組成液

1 1 ... 液滴化手段

1 2 ... 貯留部

1 3 ... 流路部材

1 5 ... ノズル

1 6 ... 薄膜

1 6 A ... 変形可能領域

1 6 D、1 6 E ... 凸形状部

1 7 ... 電気機械変換手段（振動発生手段）

3 1 ... 液滴

30

3 5 ... 乾燥気体

4 2 ... 気流（渦流）

4 3 ... 除電手段

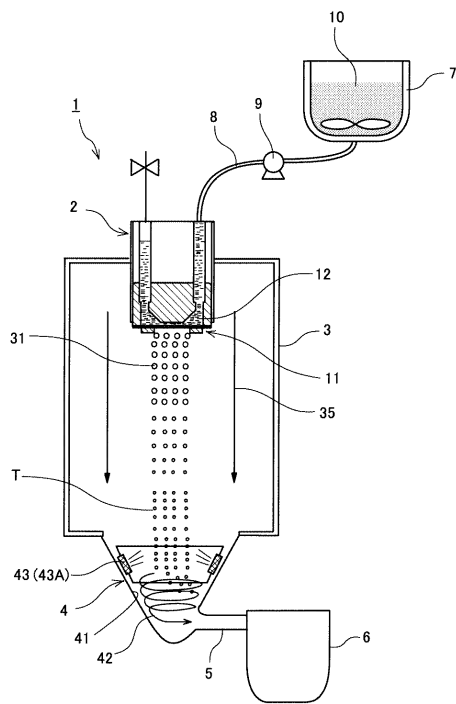
1 0 1 ... 中心部

1 0 2 ... 周辺部

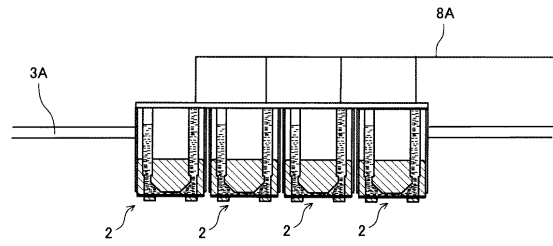
1 0 4 ... 傾斜部

T ... トナー粒子

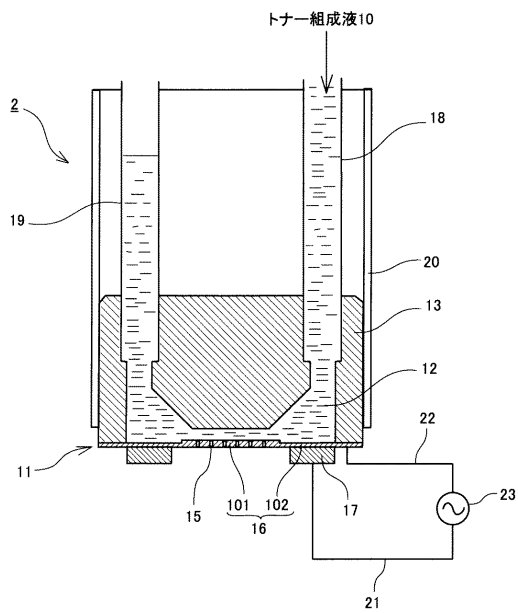
【図 1】



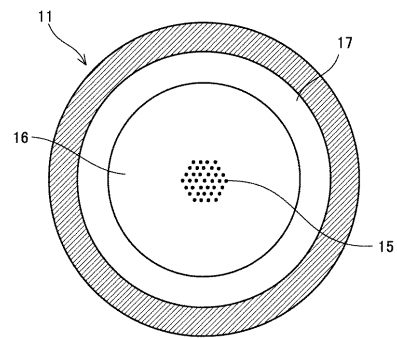
【図 2】



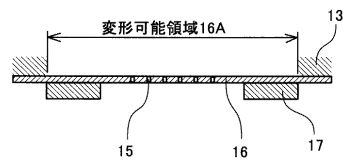
【図 3】



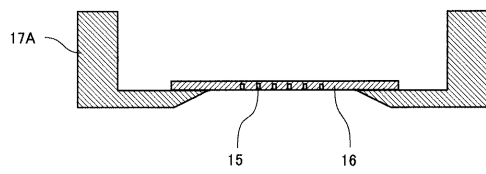
【図 4】



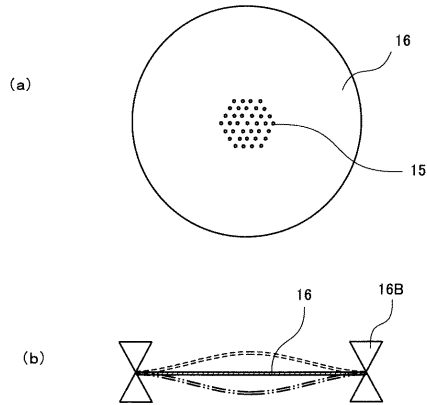
【図 5】



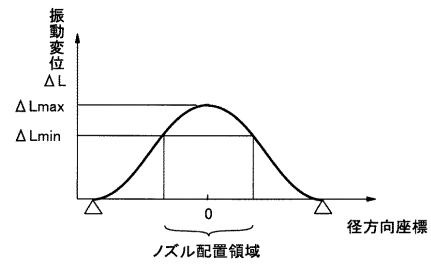
【図 6】



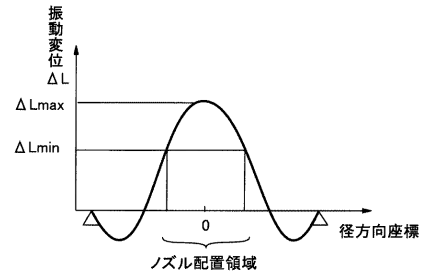
【図 7】



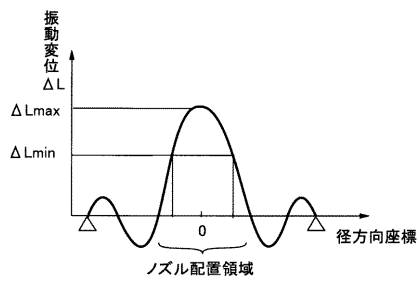
【図 8】



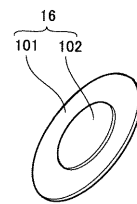
【図 9】



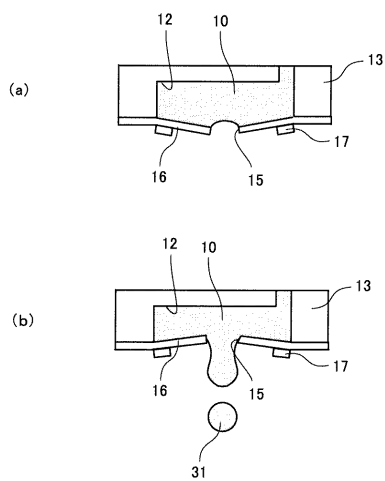
【図 10】



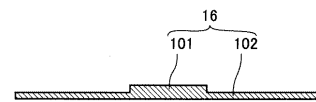
【図 12】



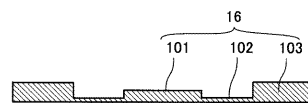
【図 11】



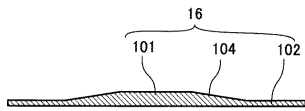
【図 13】



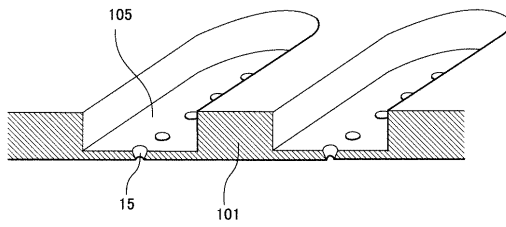
【図 14】



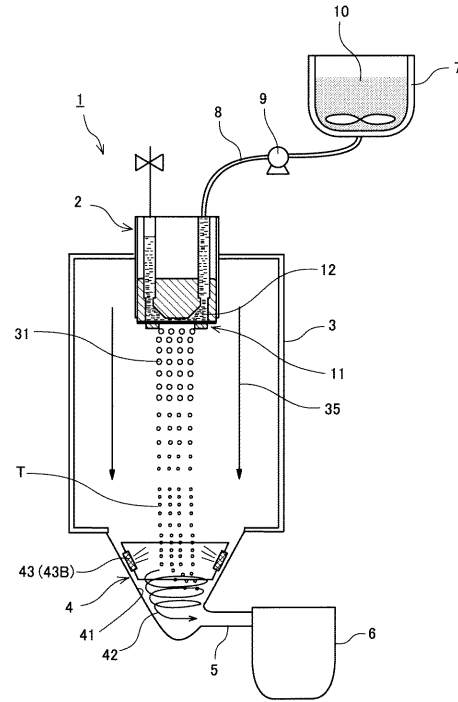
【図 15】



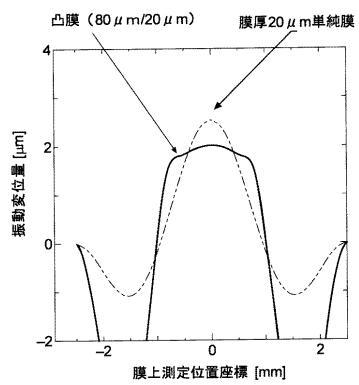
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【図 19】

