

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6859141号
(P6859141)

(45) 発行日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(24) 登録日 令和3年3月29日(2021.3.29)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/097	365
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/083	

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-50985 (P2017-50985)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年3月16日 (2017.3.16)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-182060 (P2017-182060A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(74) 代理人	110002860
審査請求日	令和2年3月3日 (2020.3.3)		特許業務法人秀和特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2016-60426 (P2016-60426)	(74) 代理人	100085006
(32) 優先日	平成28年3月24日 (2016.3.24)		弁理士 世良 和信
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂と着色剤とを含有する着色粒子、及び水系媒体を含む未処理スラリーを処理する処理工程を有するトナー粒子の製造方法であって、

該処理工程が、

デカンタ型遠心分離機を使用して該未処理スラリーを濃縮し、該着色粒子、及び水系媒体を含む濃縮スラリーを得る工程、並びに

該濃縮スラリーを得る工程の後、該濃縮スラリーを洗浄、濾過、乾燥することによりトナー粒子を得る工程、

を含み、

該デカンタ型遠心分離機が、外側回転筒と、該外側回転筒内に相対回転可能に設けられたスクルーコンベアとを有し、

該濃縮スラリーを得る工程においては、

(i) 遠心力が500G以上4000G未満、

(i i) 該着色粒子のガラス転移温度をT_g()としたとき、温度(T_s)がT_g-10以上T_g+10以下、

の条件下で、該未処理スラリーの濃縮が行われ、

該濃縮スラリー中の該着色粒子の割合を割合Bとしたときに、割合Bが、10質量%以上60質量%以下であることを特徴とする、トナー粒子の製造方法。

【請求項2】

前記未処理スラリー中の前記着色粒子の割合を割合 A としたときに、割合 A が、5 質量 % 以上 40 質量 % 以下である、請求項 1 に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記着色粒子が、さらに、エステルワックス又は結晶性ポリエステルを含む、請求項 1 又は 2 に記載のトナー粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記着色剤が、磁性粉体を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などに用いられるトナー粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

トナー粒子の製造方法として、重合性単量体等を使用した懸濁重合法及び乳化重合凝集法や、結着樹脂等を溶剤中で造粒する溶解懸濁法等の湿式製法のトナーに関する発明が多くなされている。

懸濁重合法や乳化重合凝集法のように水系媒体中又は有機溶媒中で製造されるトナーは非常にシャープな粒度分布を有する。そのため、高い現像性、高い転写性を実現できることに加え、高収率を達成できることから生産性の観点からも優れている。

20

湿式で製造されるトナーは、水系媒体中又は有機溶媒中でトナー粒子を形成させ、トナー粒子分散液とした後、濾過装置の様な固液分離装置に代表される分離手段を用いてトナー粒子分散液からトナー粒子を分離し、その後必要に応じ外添剤を添加して得られる。

【0003】

近年、電子写真法を用いた複写装置やプリンターはより高速化、高画質化、小型化が求められており、装置のプロセススピードは加速する一方で高精細画像を提供しなければならない。高速化によってトナーへの負荷は大きくなり、特に低温低湿度環境においてはトナーの劣化に起因した非画像領域へのかぶり等の現像性能に関する問題が起こりやすい。また、高精細画像という観点ではトナー担持体と静電潜像担持体が接触配置された現像方式（以後、「接触現像方式」と呼ぶ）が好ましい。しかし、接触現像方式は、トナーがトナー担持体と静電潜像担持体の間で圧を受けるため、トナーへの負荷がより大きくなる。このような状況においてトナーの靱性を高めることが更に重要となっている。

30

【0004】

ところで、生産性の観点からはトナー製造における各プロセスにかかる時間を短縮することが求められている。湿式で製造されるトナーは材料分散工程、着色粒子生成工程、重合工程、ろ過工程、及び乾燥工程等の各工程において様々な温度条件で製造される。その中で特に重合工程や、乾燥工程等の高い温度から次工程にかけて常温にまで戻すプロセスにおいて時間を短縮することで大幅に生産性が向上する。

しかし、急激な温度変化は使用される材料における熱膨張率の違い等により、トナー粒子中での結着樹脂に対する材料の密着性の違いが生じる原因となる。とりわけ着色剤として磁性粉体を含むトナーでは磁性粉体の熱膨張率がその他材料に対して大きく違う為、その傾向が顕著となる。密着性が低下することによって、トナーが長期にわたってストレスを受けた場合、割れ、欠け等が発生し耐久性に劣る傾向にある。

40

【0005】

湿式での製造において、着色粒子を水系媒体から分離する際、分離装置を使用すると同時に不純物を除去することによってトナー性能を向上させる発明は数多くなされている。

例えば特許文献 1 においては、固液分離する際に 2 種類以上のメッシュを有するフィルターを用いてトナー中から不純物を取り除く方法が提案されている。また、特許文献 2 においても同様にスクリーデカンタ型連続遠心沈降機を使用することによってトナ

50

ースラリー中の不純物を取り除く方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-258601号公報

【特許文献2】特開平8-137131号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら上記特許文献1及び2においてはトナー粒子中での結着樹脂に対する材料の密着性について十分議論がされておらず、分離工程において改善の余地があった。

本発明の目的は、上記のような問題点を解決できるトナーを提供することにある。

具体的には、良好な画像濃度が得られ、かつ小型化した画像形成装置を用いて低温低湿度環境において長期耐久使用した条件においても、かぶりや現像スジの発生が無い安定した良好な画像が得られるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、着色粒子と水系媒体とに分離する装置及びその時にかかる力と温度を規定することにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

結着樹脂と着色剤とを含有する着色粒子、及び水系媒体を含む未処理スラリーを処理する処理工程を有するトナー粒子の製造方法であって、

該処理工程が、

デカンタ型遠心分離機を使用して該未処理スラリーを濃縮し、該着色粒子、及び水系媒体を含む濃縮スラリーを得る工程、並びに

該濃縮スラリーを得る工程の後、該濃縮スラリーを洗浄、濾過、乾燥することによりトナー粒子を得る工程、

を含み、

該デカンタ型遠心分離機が、外側回転筒と、該外側回転筒内に相対回転可能に設けられたスクリーコンベアとを有し、

該濃縮スラリーを得る工程においては、

(i) 遠心力が500G以上4000G未満、

(ii) 該着色粒子のガラス転移温度を T_g ()としたとき、温度(T_s)が T_g

-10 以上 $T_g + 10$ 以下、

の条件下で、該未処理スラリーの濃縮が行われ、

該濃縮スラリー中の該着色粒子の割合を割合Bとしたときに、割合Bが、10質量%以上60質量%以下であることを特徴とする、トナー粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

以上説明したように、本発明によれば、良好な画像濃度が得られ、かつ小型化した画像形成装置を用いて低温低湿度環境において長期耐久使用した条件においても、かぶりや現像スジの発生が無い安定した良好な画像が得られるトナーを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】デカンタ型遠心分離機の一例を示す図

【図2】画像形成装置の一例を示す図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明において、数値範囲を表す「 以上××以下」や「 ~××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

10

20

30

40

50

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、結着樹脂と着色剤とを含有する着色粒子、及び水系媒体を含む未処理スラリーを処理する処理工程を有するトナー粒子の製造方法であって、

該処理工程が、デカンタ型遠心分離機を使用して未処理スラリーを濃縮し、濃縮スラリーを得る工程を含み、

該デカンタ型遠心分離機が、外側回転筒と、該外側回転筒内に相対回転可能に設けられたスクリュコンペアとを有し、

該未処理スラリーを濃縮する工程においては、

i) 遠心力が500G以上4000G未満、

ii) 該着色粒子のガラス転移温度を T_g ()としたとき、温度(T_s)が $T_g - 10$ 以上 $T_g + 10$ 以下、

の条件下で、未処理スラリーの濃縮が行われ、

濃縮スラリー中の着色粒子の割合を割合Bとしたときに、割合Bが10質量%以上60質量%以下であることを特徴とするトナー粒子の製造方法である。

【0012】

本発明は、水系媒体に分散させた着色粒子を含むスラリーを、デカンタ型遠心分離機で、特定の温度状態にあるスラリーを特定の遠心力の範囲において処理することを特徴とする。前記デカンタ型遠心分離機は、外側回転筒と、該外側回転筒内に相対回転可能に設けられたスクリュコンペアとを有している。

【0013】

懸濁重合法や乳化重合凝集法のように水系媒体中又は有機溶媒中で製造されるトナーは、材料分散工程や着色粒子生成工程、重合工程等の各工程において様々な温度条件で製造される。各工程において温度変化をさせる際、トナーの各原材料における熱膨張率や熱応答性等の違いにより着色粒子内部で結着樹脂との密着性に違いが生じる。とりわけ着色剤として磁性粉体を含有するトナーにおいては、磁性粉体がトナーに使用される各材料に対しての熱膨張率や熱応答性が異なる為、密着性の違いが顕著となる。

また、生産性の観点から高温状態のスラリーやトナーを常温まで冷却する時間を短くすることがより好ましいが、原材料における熱応答性の違いがより顕著となり密着性が低下する。また、トナー性能を向上させる観点で高い温度から急激に冷却する工程等を有する場合にもより密着性の違いが顕著となる。

トナー粒子の密着性差が存在することによって衝撃に対する靱性が損なわれ、トナー粒子が脆化していく。

【0014】

上記のような課題を解決する為に、温度 T_s ()を着色粒子のガラス転移温度 T_g ()に対して

$T_g - 10 < T_s < T_g + 10$ の範囲に制御し、500G以上4000G未満の遠心力で水系媒体と着色粒子とを含む未処理スラリーを濃縮することが重要である。より好ましくは

$T_g - 5 < T_s < T_g + 5$

の範囲である。

なお、該温度 T_s は、処理装置内部のスラリーの温度を測定したものである。

上記温度範囲にあることによって、着色粒子中の結着樹脂がある程度軟化した状態となっていることが予想される。結着樹脂が軟化することにより着色粒子内部に存在する結着樹脂を含む原材料がある程度自由に動くことが可能となる。しかし、上記温度範囲にあるだけでは動くことが可能であるだけで、実際に動く為には物理的な外力やその温度状態を維持するいわゆるアニールのような処理が必要となってくる。

【0015】

本発明においては、その温度状態を維持したまま遠心力を働かせることにより、結着樹脂を含む原材料を動かせることに着目した。本発明者が遠心力に着目した理由は以下の通りである。デカンタ型遠心分離機では、着色粒子が装置内部に注入されてから遠心力を

10

20

30

40

50

受けつつ、転がりながら排出される。遠心力を受けつつ装置内部で転がることより、着色粒子が全方向から均一に力を受けることができ、着色粒子内部の密着性を均一に向上することが可能となる。

【0016】

該温度 T_s が着色粒子の $T_g - 10$ を下回る場合は、結着樹脂の軟化が不十分となり、着色粒子内部を原材料が自由に動くことができず、本発明の効果が得られない。また、該温度 T_s が着色粒子の $T_g + 10$ を上回る場合は着色粒子の軟化が促進され、遠心力のような外力を与えられると着色粒子同士の合一が促進される。着色粒子の合一が進むことにより、合一面を起点とした割れ、欠けが発生したり、トナーが球状とならない為に流動性が低下したりする等、トナー性能が低下する。

10

【0017】

また、該遠心力が $500G$ を下回る場合は、着色粒子に与える外力が不十分となり、密着性が不十分となり本発明の効果が得られない。遠心力が $4000G$ 以上であると、外力が強い為、着色粒子同士の合一が促進され上記同様トナー性能が低下する。なお、当該遠心力は、処理装置内の最も高い遠心力を示す。

当該遠心力は、好ましくは $2000G$ 以上 $4000G$ 未満である。

【0018】

デカンタ型遠心分離機は外側回転筒の壁面に沿って着色粒子が転がりやすい構造となっており、着色粒子内部の密着性を均一に向上させる為により好ましい。

【0019】

20

また、濃縮スラリー中の着色粒子の割合を割合 B としたときに、割合 B が、 10 質量% 以上 60 質量% 以下である必要がある。また、未処理スラリー中の着色粒子の割合を割合 A としたときに、割合 A が、 5 質量% 以上 40 質量% 以下であることが好ましい。これらの割合は、着色粒子及び水系媒体の質量の合計を基準とした、着色粒子の質量の割合である。より好ましくは 5 質量% A 20 質量% であり、 B 50 質量% である。特に好ましくは、 B 40 質量% である。 B の下限は、好ましくは 15 質量% 以上である。

【0020】

割合 A が上記範囲にあることは、比較的固形分濃度が薄いことを示している。該装置に投入される前の未処理スラリーに水系媒体が豊富にあることにより、該装置内部でより積極的に着色粒子が転がることができ、密着性が向上する。さらに、割合 B が 60 質量% 以下であることは、排出される着色粒子が水系媒体の比較的多いスラリー状であることを意味している。該装置に投入されてから排出されるまで水系媒体が着色粒子周囲に存在することによって装置内部で着色粒子が長く転がることのできる為より好ましい。

30

【0021】

割合 A が 5 質量% 以上であると、着色粒子周囲に水系媒体が適度に存在し、遠心力により装置内部で着色粒子と水系媒体を分離する際、着色粒子が外側回転筒まで十分に届く。また、割合 A が 40 質量% 以下であると、着色粒子周囲の水系媒体が十分に存在し、装置内部で転がりやすい。また、割合 B が 60 質量% 以下であると、排出されるまでに着色粒子周囲の水系媒体が余計に減少しておらず、とりわけ排出口付近での着色粒子の転がり良好になる。割合 B が 10 質量% 以上であると、洗浄工程などの後に続く工程での処理効率が高まる。

40

【0022】

以下、本発明のトナーに関して、好ましい形態について説明する。

本発明には、結晶性材料を用いることが好ましい。結晶性材料としては、ワックスや結晶性ポリエステル等、公知の材料を使用することができるが、必要に応じて一種又は二種以上の結晶性材料を使用してもよい。また、着色粒子が、結晶性材料として、結着樹脂との相溶性の高いエステルワックス又は結晶性ポリエステルを含むことがより好ましい。結着樹脂との相溶性が高い材料を使用することにより、結着樹脂がガラス転移温度付近となった際に軟化が促進され本発明の効果が得られやすくなる。

なお、結晶性とは、示差走査熱量測定 (DSC) において、明確な吸熱ピークを有する

50

ものをいう。

【0023】

ワックスの例としては以下のものが挙げられる。

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステア
10
リルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルノウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、
20
ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0024】

本発明においてワックスを用いる場合、上述したようにエステルワックスであることが好ましい。エステルワックスとは、エステル結合を有する結晶性のワックスである。エステル結合の数は1～6が好ましい。

1官能のエステルワックスとしては、炭素数6～12の脂肪族アルコールと長鎖カルボン酸の縮合物や、炭素数4～10の脂肪族カルボン酸と長鎖アルコールの縮合物が使用で
30
きる。なお、x官能のエステルワックスとは、x価アルコールとモノカルボン酸との縮合物、あるいは、x価カルボン酸とモノアルコールとの縮合物を意味する。

脂肪族アルコールの例としては、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。また、脂肪族カルボン酸の例としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸が挙げられる。

【0025】

2官能のエステルワックスとしては、ジカルボン酸とモノアルコールの縮合物や、ジオールとモノカルボン酸の縮合物が使用できる。

ジカルボン酸としてアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、デカン二酸、
40
ドデカン二酸が挙げられる。

ジオールとしては、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが挙げられる。なお、ここでは直鎖脂肪酸、直鎖アルコールを例示したが、分岐構造を有していても構わない。中でも、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが好ましく、特に1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールが本発明の効果を奏しやすいため好ましい。

【0026】

ジカルボン酸と縮合させるモノアルコールとしては、脂肪族アルコールが好ましい。具
50

体的には、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ドコサノール、トリコサノール、テトラコサノール、ペンタコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等が挙げられる。中でも、ドコサノールは定着性や現像性の観点で好ましい。

ジオールと縮合させるモノカルボン酸としては、脂肪族カルボン酸が好ましい。具体的には、脂肪酸としてラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ツベルクロステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸等が挙げられる。中でも、ベヘン酸は定着性や現像性の観点で好ましい。

【 0 0 2 7 】

3官能のエステルワックスとしては、グリセリン化合物と1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。4官能のエステルワックスとしては、ペンタエリスリトールと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物、ジグリセリンとカルボン酸の縮合物が挙げられる。5官能のエステルワックスとしては、トリグリセリンと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。6官能のエステルワックスとしては、ジペンタエリスリトールと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物、テトラグリセリンと1官能の脂肪族カルボン酸の縮合物が挙げられる。

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下が好ましい。

【 0 0 2 8 】

次に、結晶性ポリエステルについて述べる。

本発明においては公知の結晶性ポリエステル用いることができるが、下記式(1)で示される直鎖型脂肪族ジカルボン酸と、下記式(2)で示される直鎖型脂肪族ジオールにより生成されるポリエステルであることが好ましい。



[式中、mは4～14の整数を示す]



[式中、nは4～16の整数を示す]

【 0 0 2 9 】

下記式(1)で示されるジカルボン酸と、下記式(2)で示されるジオールから生成される、直鎖型のポリエステルは結晶性に優れ、ドメインを形成しやすい。また、式(1)中のm、式(2)中のnが4以上であると、融点(T_m)がトナーの定着にとって好適な範囲であるため、低温定着性に優れる。また、式(1)中のmが14以下、式(2)中のnが16以下であると、実用上の材料の入手が容易である。

なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調整等の目的で、酢酸、安息香酸等の一価の酸や、シクロヘキサノールベンジルアルコール等の一価のアルコールも用いられる。

結晶性ポリエステルの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上20.0質量部以下が好ましい。

【 0 0 3 0 】

結晶性ポリエステルは、通常のパリエステル合成法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分をエステル化反応、又はエステル交換反応せしめた後、減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応させることによって得ることができる。

エステル化又はエステル交換反応の時には、必要に応じて硫酸、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸マンガ、酢酸マグネシウム等の通常のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、通常のコ合触媒、例えば、ターシャリーブチルチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の公知のものを使用することができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

前記触媒としてはチタン触媒を用いると望ましく、キレート型チタン触媒であると更に

10

20

30

40

50

望ましい。これはチタン触媒の反応性が適当であり、本発明において望ましい分子量分布のポリエステルが得られるためである。

【0031】

また、ポリマー末端のカルボキシル基を封止することで結晶性ポリエステルの酸価を制御することもできる。末端封止にはモノカルボン酸、モノアルコールを用いる事ができる。モノカルボン酸としては例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ビフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。また、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び、高級アルコールが使用可能である。

10

【0032】

結着樹脂としては、例えば、以下のものが挙げられる。

ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；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-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、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、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体。これらは単独で又は複数種を組み合わせ用いることができる。

20

本発明において、結着樹脂のガラス転移温度 T_g は、47 以上 65 以下であることが好ましい。ガラス転移温度 T_g が上述の範囲の場合、結晶性材料が十分に結晶化しやすくなるため、好ましい。

【0033】

本発明に用いられる着色剤としては、以下の有機顔料、有機染料、及び、無機顔料が挙げられる。

シアン系着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、及び、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：1、C.I.ピグメントブルー15：2、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、及び、C.I.ピグメントブルー66。マゼンタ系着色剤としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、及び、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48：2、C.I.ピグメントレッド48：3、C.I.ピグメントレッド48：4、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド81：1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、及び、C.I.ピグメントレッド254。

30

40

【0034】

50

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及び、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー62、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー111、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー127、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー147、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー174、C.I.ピグメントイエロー175、C.I.ピグメントイエロー176、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー181、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー191、及び、C.I.ピグメントイエロー194。

10

黒色着色剤としては、カーボンブラックや、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、シアン系着色剤及び磁性粉体を用いて黒色に調色されたものが挙げられる。

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、及び、トナー粒子中の分散性の点から選択される。

20

磁性粉体以外の着色剤の含有量は、結着樹脂を構成する重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下が好ましい。磁性粉体を用いる場合の含有量としては、結着樹脂を構成する重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し、好ましくは20質量部以上200質量部以下、より好ましくは40質量部以上150質量部以下である。

【0035】

着色剤が、磁性粉体を含むことが好ましい。磁性粉体は、四三酸化鉄や γ -酸化鉄などの磁性酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含んでもよい。これら磁性粉体は、窒素吸着法によるBET比表面積が $2 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、 $3 \sim 28 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましい。また、モース硬度が5~7のものが好ましい。磁性粉体の形状としては、多面体、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、多面体、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが、画像濃度を高める上で好ましい。

30

【0036】

磁性粉体は、個数平均粒径が $0.10 \sim 0.40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。一般に磁性粉体の粒径は小さい方が着色力は上がる。上記範囲であれば、磁性粉体が凝集しにくく、トナー中での磁性粉体の均一分散性が良好になる。また、個数平均粒径が $0.10 \mu\text{m}$ 以上であると、磁性粉体自身が赤味を帯びた黒となりにくく、特にハーフトーン画像において赤味が目立ちにくく、高品位な画像が得られる。一方、個数平均粒径が $0.40 \mu\text{m}$ 以下であると、トナーの着色力が良好になり、懸濁重合法(後述)において均一分散させやすい。

40

【0037】

なお、磁性粉体の個数平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、エポキシ樹脂中へ観察すべきトナー粒子を十分に分散させた後、温度 40°C の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を得る。得られた硬化物をマイクロトームにより薄片状のサンプルとして、透過型電子顕微鏡(TEM)において1万倍~4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性粉体粒子径を測定する。そして、磁性粉体の投影面積に等しい円の相当径を基に、個数平均粒径の算出を行う。また、画像解析装置により粒径を測定す

50

ることも可能である。

【0038】

磁性粉体は、例えば下記の方法で製造することができる。第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHを7以上に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粉体の芯となる種晶をまず生成する。

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを5～10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粉体を成長させる。この時、任意のpH及び反応温度、攪拌条件を選択することにより、磁性粉体の形状及び磁気特性をコントロールすることが可能である。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは5未満にしない方が好ましい。このようにして得られた磁性粉体を定法によりろ過、洗浄、乾燥することにより磁性粉体を得ることができる。

10

【0039】

また、水系媒体中でトナー粒子を製造する場合、磁性粉体表面を疎水化処理することが非常に好ましい。乾式にて表面処理をする場合、洗浄・ろ過・乾燥した磁性粉体にカップリング剤処理を行う。湿式にて表面処理を行う場合、酸化反応終了後、乾燥させたものを再分散させる、又は酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄体を乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させ、カップリング剤処理を行う。本発明においては、乾式法及び湿式法どちらも適宜選択できる。

20

【0040】

本発明における磁性粉体の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式(I)で示されるものである。



[式中、Rは炭素数1～10のアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、フェニル基、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基などの官能基を示し、nは1～3の整数を示す。但し、m+n=4である。]

【0041】

一般式(I)で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 - (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピ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等を挙げることができる。本発明においては、一般式(I)のYがアルキル基であるものが好ましく用いることができる。中でも好ましいのは、炭素数3以上6以下のアルキル基であり、より好ましくは3又は4である。

30

40

【0042】

上記シランカップリング剤を用いる場合、単独で処理する、又は複数の種類を併用して処理することが可能である。複数の種類を併用する場合、それぞれのカップリング剤で個別に処理してもよいし、同時に処理してもよい。

50

用いるカップリング剤の総処理量は磁性粉体100質量部に対して0.9~3.0質量部であることが好ましく、磁性粉体の表面積、カップリング剤の反応性等に応じて処理剤の量を調整することが好ましい。

【0043】

本発明では、磁性粉体以外に他の着色剤を併用してもよい。併用し得る着色剤としては、上記した公知の染料及び顔料の他、磁性又は非磁性の無機化合物が挙げられる。具体的には、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、又はこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金。ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料/顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いることが好ましい。

10

なお、トナー中の磁性粉体の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TGA7を用いて測定することができる。測定方法は以下の通りである。窒素雰囲気下において昇温速度25/分で常温から900までトナーを加熱する。100から750まで間の減量質量%を結着樹脂量とし、残存質量を近似的に磁性粉体量とする。

【0044】

本発明では、トナーの帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。

負荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

20

【0045】

正荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートのようなジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

30

これらを単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0046】

中でも、樹脂系帯電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウム又はジルコニウムのものが好ましい。特に好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

40

樹脂系帯電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基、サリチル酸部位、安息香酸部位を有する重合体又は共重合体を用いることが好ましい。荷電制御剤の配合量は、結着樹脂を構成する重合性単量体100.0質量部に対して、好ましくは0.01質量部~20.0質量部、より好ましくは0.05質量部~10.0質量部である。

【0047】

トナー粒子の重量平均粒径(D4)は3.0μm以上12.0μm以下であることが好ましく、より好ましくは4.0μm以上10.0μm以下である。重量平均粒径(D4)が3.0μm以上12.0μm以下であると良好な流動性が得られ、潜像に忠実に現像することができる。

50

【0048】

トナー粒子は、特定の処理工程を除き、公知のいずれの方法によっても製造することが可能である。

まず、粉碎法により製造する場合は、例えば、結着樹脂、着色剤、必要に応じて結晶性材料、及び荷電制御剤等その他の添加剤をヘンシェルミキサ、ボールミル等の混合器により十分混合する。その後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて熔融混練してトナー材料を分散又は溶解させ、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行って着色粒子を得ることができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

粉碎法のように乾式により着色粒子を製造する場合、好ましくは分散剤を分散した水系媒体の中に着色粒子を投入してスラリー（分散液）を得、その後、遠心力によって該スラリーを水系媒体と着色粒子とに分離させる構造を持つ装置を使用する特定の処理工程を行えばよい。

【0049】

本発明では、懸濁重合法又は乳化凝集法により着色粒子を得る工程を含むことが好ましい。懸濁重合法及び乳化凝集法は、水系媒体中で着色粒子を製造するため、製造工程に組み込みやすい。これらの製造方法は、粒度分布がシャープであり、円形度の高いトナーを得ることができるとともに、コアシェル構造のトナーを形成しやすい。このため、本発明の効果をさらに高める事が可能である。

水系媒体とは、例えば、以下のものが挙げられる。

水；水と、メタノール、エタノール、又はプロパノールのようなアルコール類の混合溶媒。

【0050】

以下に、懸濁重合法について述べる。

懸濁重合法とは、結着樹脂を構成する重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて結晶性材料、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散させて重合性単量体組成物を得る。その後、この重合性単量体組成物を分散剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散・造粒する。そして、該重合性単量体組成物に含まれる重合性単量体の重合反応を行ない、所望の粒径を有する着色粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナー（以後「重合トナー」ともいう）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となるために画質の向上が期待できる。

【0051】

本発明において、重合性単量体組成物に用いる重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

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 - メトキシスチレン、p - エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、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エステル類、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 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エステル類；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体。

これらの単量体は単独で、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンを単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0052】

重合開始剤としては、重合反応時における半減期が0.5～30時間であるものが好ましい。また、重合性単量体100質量部に対して0.5～20質量部の添加量で用いて重合反応を行うと、分子量5000～50000の間に極大を有する重合体を得ることができ、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。

具体的な重合開始剤例としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

10

【0053】

着色粒子を懸濁重合法により製造する際は、架橋剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.1～10.0質量部である。

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

20

【0054】

懸濁重合法では、一般に上述のトナー材料等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、超音波分散機等の分散機によって均一に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機又は超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとすると、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えてもよいし、水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体又は溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

30

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えばよい。

【0055】

分散剤としては、公知の界面活性剤や有機分散剤・難水溶性の無機分散剤が使用できる。中でも難水溶性の無機分散剤は、有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いため、好ましく使用できる。さらに、難水溶性の無機分散剤は、極性が高く、疎水性である結晶性材料のトナー粒子表面への析出を抑制しやすいため、非常に好ましい。

40

さらに、上記処理工程を行う際、着色粒子に無機分散剤が付着している場合、着色粒子同士の合一を大幅に抑制することができ、非常に好ましい。

こうした無機分散剤の例としては、りん酸三カルシウム、りん酸マグネシウム、りん酸アルミニウム、りん酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等のりん酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物が挙げられる。

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～20.0質量部を使用することが好ましい。

【0056】

50

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用してもよいが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させて用いることができる。例えば、りん酸三カルシウムの場合、高速攪拌下、りん酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のりん酸カルシウムを生成させることができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合による超微粒トナー粒子が発生し難くなるので、より好都合である。

【 0 0 5 7 】

界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記重合性単量体を重合する工程において、重合温度は好ましくは40 以上、より好ましくは50 ~ 100 の温度に設定される。

【 0 0 5 9 】

以下に、本発明における特定の処理工程について述べる。

本発明において使用する、遠心力によって水系媒体と着色粒子とに分離させる構造を持つ装置は公知のいずれの装置を使用してもよい。より具体的な分離装置としては、バスケット型遠心分離機、ディスク型遠心分離機、デカンタ型遠心分離機等が好ましい。この中でも上述したように着色粒子の装置内での転がりという観点から、デカンタ型遠心分離機がより好ましい。

デカンタ型遠心分離機の基本構造を図1に示す。図に示したデカンタ型遠心分離機は、外側回転筒、及び該外側回転筒内に相対回転自在に設けられたスクリュコンベアを有する。図に示したデカンタ型遠心分離機では、分離処理前のスラリーは、スクリュコンベア1内に設けられたチューブ3を通過して外側回転筒2内に供給される。該回転筒を高速回転させ、該スラリーに高遠心力を与えると、外側回転筒2内壁に該スラリー中の着色粒子が、沈降分離される。沈降分離された着色粒子は、外側回転筒と同軸上で、かつわずかな回転差を有して回転するスクリュコンベア1の羽根4によって掻き寄せられて該外側回転筒内壁を転がりながら順次、排出口5の方向に進み、排出口5から排出される。一方、着色粒子から分離された分離液(水系媒体)は、分離液排出口6からオーバーフローして排出される。この際、遠心力がかかりにくい所望外微小粒子も分離液排出口から排出され、トナー性能の向上が見込まれる。

【 0 0 6 0 】

上記デカンタ型遠心分離機にかける遠心力は上述の通り500G以上4000G未満である。これは外側回転筒の回転数を変更させることで所望の遠心力に調整することが可能となる。外側回転筒の回転数と遠心力には以下の関係式(1)が成り立つ。

$$R C F = 11.18 (N / 1000)^2 R \cdot \cdot \cdot (1)$$

(1)式においてRCFは遠心力(G)、Nは一分間あたりの回転数(rpm)、R:外側回転筒の半径(cm)を表す。

【 0 0 6 1 】

また、割合Bを調整する方法の一つに、外側回転筒とスクリュコンベアの回転数の差(以下差動回転数と呼ぶ)を調整することが挙げられる。差動回転数が小さいほど装置内にスラリーがとどまり、割合Bが高くなる。逆に差動回転数を大きくすることによってスラリーが装置内にとどまる時間が短くなり、割合Bが低くなる。本発明では、差動回転数が10rpm以上40rpm以下であることが好ましく、より好ましくは20rpm以上40rpm以下である。その他着色粒子から分離される分離液の液層を決定するインペラの径を変更することによっても割合Bを調整することが可能である。例えば、インペラの径は、大きくすることにより割合Bを低下させやすくなる。インペラの径の具体的な好ましい範囲は、外側回転筒の半径や着色粒子と分離液の比重差を考慮しながら、調整

することが好ましい。本発明においては排出口よりも分離液排出口の高さが高くなるように調整することがより好ましい。

【0062】

上記工程を経た着色粒子を公知の方法によって洗浄、濾過、乾燥することによりトナー粒子が得られる。必要に応じてこのトナー粒子に、後述するような無機微粉体を混合して該トナー粒子の表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程（無機微粉体の混合前）に分級工程を入れ、トナー粒子中に含まれる粗粉や微粉をカットすることも可能である。

【0063】

トナー粒子に対して、必要に応じて流動化剤等の添加剤を混合してもよい。混合方法に関しては、公知の手法を用いることができ、例えばヘンシェルミキサは好適に用いることのできる装置である。

流動化剤としては、1次粒子の個数平均粒径が好ましくは4～80nm、より好ましくは6～40nmの無機微粉体が好ましい。無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナーの帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。無機微粉体の1次粒子個数平均粒径の測定法は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真を用いて行う。

【0064】

無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどが使用できる。シリカ微粉体としては、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。しかし、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。

無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1～3.0質量部であることが好ましい。添加量が0.1質量部以上であるとその効果が十分に得られる。また、3.0質量部以下であると、定着性が良好になる。無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用い、標準試料から作成した検量線を用いて定量できる。

【0065】

無機微粉体は疎水処理された物であることが、トナーの環境安定性を向上させる観点から好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、帯電量が不均一になり易く、トナー飛散が起こり易くなる。無機微粉体の疎水処理に用いる処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物等の処理剤を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0066】

次に、本発明に係るトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例を図2に沿って具体的に説明する。図2において、100は感光体であり、その周囲に帯電ローラー117、現像担持体102、攪拌部材141、トナー規制部材142を有する現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナー116、レジスタローラー124等が設けられている。感光体100は帯電ローラー117によって例えば-600Vに帯電される（印加電圧は例えば交流電圧1.85kVpp、直流電圧-620Vdc）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー123を感光体100に照射することによって露光が行われ、目的の画像に対応した静電潜像が形成される。感光体100上の静電潜像は現像器140によって一成分トナーで現像されてトナー画像が得られる。トナー画像は転写材を介して感光体に当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像

10

20

30

40

50

を載せた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーナー116によりクリーニングされる。

なお、ここでは磁性一成分ジャンピング現象の画像形成装置を示したが、ジャンピング現象又は接触現象のいずれの方法に用いられるものであってもよい。

【0067】

次に、各物性の測定方法に関して記載する。

<トナー粒子の重量平均粒径(D4)の測定方法>

トナー粒子の重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μ mのアパーチャチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・カウンター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を5.0・粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μ m」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μ mから60 μ mまでに設定する。

【0068】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー粒子約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整す

10

20

30

40

50

る。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7)測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

【0069】

<着色粒子などの樹脂のガラス転移温度(Tg)の測定方法>

ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。装置検出部の温度補正はインジウムと垂鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、着色粒子などのサンプル約10mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲30~200の間で、昇温速度10/minで測定を行う。この昇温過程で、温度40~100の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、ガラス転移温度とする。

【実施例】

【0070】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0071】

<ポリエステル樹脂の製造例>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、下記成分を入れ、230で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。

- ・ビスフェノールAエチレンオキシド(EO)2モル付加物 350質量部
- ・ビスフェノールAプロピレンオキシド(PO)2モル付加物 326質量部
- ・テレフタル酸 250質量部
- ・チタン系触媒(チタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)) 2質量部

次いで、5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が0.1mgKOH/g以下になった時点で180に冷却し、無水トリメリット酸15質量部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎してポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の酸価は1.0mgKOH/gであった。

【0072】

<磁性粉体1の製造例>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.00~1.10当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で0.15質量%となる量のP₂O₅、鉄元素に対して珪素元素換算で0.50質量%となる量のSiO₂を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを8.0とし、空気を吹き込みながら85で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(苛性ソーダのナトリウム成分)に対し0.90~1.20当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH7.6に維持して、空気を吹込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。濾過、洗浄した後、この含水スラリー液を一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に投入し、攪拌すると共にスラリーを循環させながらピンミルにて再分散させ、再分散液のpHを約4.8に調整する。そして、攪拌しながらn-ヘキシルトリメトキシシランカップリング剤を磁性酸化鉄100部に対し1.6部(磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した)添加し、加水分解を行った。その後、攪拌を十分行い、分散液のpHを8.6にして表面処理を行った。生成した疎水性磁性粉体をフィルタープレスにてろ過し、多量の水で洗浄した後に100で15分、90で30分乾燥し、得られた粒子を解砕処理して体積平均粒径が0.21μmの磁性粉体1を得た。

【 0 0 7 3 】

<ワックスの性状>

実施例及び比較例に使用するワックス 1 ~ 4 の性状を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 1】

表 1

結晶性物質	名称	エステル基の含有数	融点Tm(°C)
ワックス1	セバシン酸ジベヘニル	2	73
ワックス2	ベヘン酸ベヘニル	1	72
ワックス3	ジペンタエリスリトール ヘキサベヘネート	6	76
ワックス4	フィッシュヤートロブシュワックス	0	78

10

【 0 0 7 5 】

<結晶性ポリエステル 1 の製造>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した反応槽中に、カルボン酸モノマーとしてセバシン酸 1 0 0 質量部及びアルコールモノマーとして 1, 1 6 - ヘキサデカンジオール 6 0 質量部を投入した。攪拌しながら 1 4 0 に昇温し、窒素雰囲気下で 1 4 0 に加熱して常圧下で水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで、ジオクチル酸スズをモノマー総量 1 0 0 質量部に対して 1 質量部添加した後、2 0 0 まで 1 0 / 時間で昇温しつつ反応させた。更に、2 0 0 に到達してから 2 時間反応させた後、反応槽内を 5 k P a 以下に減圧して 2 0 0 で 3 時間反応させて結晶性ポリエステル 1 を得た。得られた結晶性ポリエステル 1 の重量平均分子量 (M w) は 4 4 5 0 0、酸価は 1 . 2 m g K O H / g であった。

20

【 0 0 7 6 】

<結晶性ポリエステル 2、3 の製造>

結晶性ポリエステル 1 の製造において、表 2 に記載のカルボン酸モノマー、アルコールモノマーを使用すること以外は同様にして、結晶性ポリエステル 2、3 を得た。結晶性ポリエステル 1 ~ 3 は、示差走査熱量測定 (D S C) において、明確な吸熱ピークを有していた。

30

【 0 0 7 7 】

【表 2】

表 2

	アルコールモノマー	仕込み量 (質量部)	カルボン酸モノマー	仕込み量 (質量部)	Mw	酸価
結晶性ポリエステル1	1, 16-ヘキサデカンジオール	60.0	デカン二酸(セバシン酸)	100.0	44500	1.2
結晶性ポリエステル2	1, 9-ノナンジオール	90.0	デカン二酸(セバシン酸)	100.0	38000	2
結晶性ポリエステル3	1, 12-ドデカンジオール	110.0	デカン二酸(セバシン酸)	100.0	35000	1.7

【 0 0 7 8 】

<シリカ微粒子の製造例>

攪拌機付きオートクレーブに、未処理の乾式シリカ (1 次粒子の個数平均粒径 = 9 n m) を投入し、攪拌による流動化状態において、2 0 0 に加熱した。

反応器内部を窒素ガスで置換して反応器を密閉し、シリカ原体 1 0 0 質量部に対し、2 5 質量部のヘキサメチルジシラザンを内部に噴霧し、シリカの流動化状態でシラン化合物処理を行なった。この反応を 6 0 分間継続した後、反応を終了した。反応終了後、オートクレーブを脱圧し、窒素ガス気流による洗浄を行い、疎水性シリカから過剰のヘキサメチルジシラザン及び副生物を除去した。

40

さらに、反応槽内を攪拌しながらシリカ原体 1 0 0 質量部に対し、2 0 質量部のジメチルシリコーンオイル (粘度 = 1 0 0 m m ² / s) を噴霧し、3 0 分間攪拌を続けた後、攪

50

拌しながら300 まで昇温させてさらに3時間攪拌して後に取り出し、解砕処理を実施し、シリカ微粒子Cを得た。シリカ微粒子Cから得られた物性としては、1次粒子の個数平均粒径9 nm、BET 130 m² / g、見かけ密度30 g / Lであった。

【0079】

下記の手順によってトナー粒子、トナーを製造した。

<トナー1の製造例>

(水系媒体の調製)

イオン交換水342.8質量部にリン酸ナトリウム12水和物3.1質量部を投入してT.K.ホモミクサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて攪拌しながら60 に加温した後、イオン交換水12.7質量部に塩化カルシウム2水和物1.8質量部を添加した塩化カルシウム水溶液を添加して攪拌を進め、分散安定剤を含む水系媒体を得た。

10

(重合性単量体組成物の調製)

- ・スチレン 77.0 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 23.0 質量部
- ・1-6ヘキサンジオールジアクリレート 0.55 質量部
- ・サリチル酸アルミニウム化合物(E-101:オリエント化学(株)製) 0.3 質量部
- ・着色剤:磁性粉体1 65.0 質量部
- ・ポリエステル樹脂 20.0 質量部

上記材料をアトライタ(三井三池化工機(株)製)を用いて均一に分散混合した後、60 に加温し、そこに結晶性材料としてワックス1を10.0質量部添加混合し、溶解して重合性単量体組成物を得た。

20

【0080】

(造粒)

上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物と重合開始剤としてt-ブチルパーオキシピバレート9.0質量部を投入し、60、N₂雰囲気下においてT.K.ホモミクサー(特殊機化工業株式会社製)にて12000rpmで10分間攪拌しながら造粒し、重合性単量体組成物の液滴を含む造粒液を得た。

(重合/蒸留/乾燥)

上記造粒液をパドル攪拌翼で攪拌しながら74 で4時間反応させた。反応終了後、98 で5時間蒸留した。ここで得られた水系媒体中には、着色粒子が分散しており、着色粒子表面には無機分散剤として、リン酸カルシウムが付着していることを確認した。この時点で、水系媒体に、塩酸を加えてリン酸カルシウムを洗浄して除去した後に濾過・乾燥して着色粒子を分析した。その結果、着色粒子のガラス転移温度T_gは56 であった。続いて、着色粒子が分散した水系媒体を処理温度(T_s)50 まで5 /minの速度で冷却した。その時の着色粒子の割合を測定した結果10質量%であった(割合A)。上記スラリーを遠心力3000G、差動回転数20rpmに調整したスクリュードカンタ型遠心分離機(HS-L型:株式会社IHI製)に投入し、濃縮スラリーを得た。濃縮スラリーの着色粒子の割合は20質量%であった(割合B)。

30

その後、塩酸を加えて洗浄し、濾過・乾燥して、重量平均粒径が8.0μmのトナー粒子1を得た。

40

得られたトナー粒子100質量部に対し、シリカ微粒子C0.8質量部をFMミキサ(日本コークス工業株式会社)で混合してトナー1を得た。得られたトナーの粒度分布(D₅₀/D₁)は1.12、円形度は0.979であった。

【0081】

<トナー2~10、比較トナー1~15の製造例>

トナー1の製造例において、結晶性材料種、遠心分離機の種類、遠心分離機にかかる遠心力、差動回転数、遠心分離処理前の処理温度(T_s)、スラリーの着色粒子の割合を表3に記載の通りに変更した以外は同様にしてトナー2~10、比較トナー1~15を得た。

なお、表3にある分離装置種でディスク型とは、ディスク型遠心分離機(ウエストファ

50

リアセパレータージャパン（株）製）を使用した。

また、表3にある分離装置種でフィルタープレスは市販のフィルタープレス（I S D型ラースタフィルタ：株式会社石垣製）、シンクロフィルターは市販のシンクロフィルタ（月島機械株式会社製）を使用した。

【0082】

【表3】

表3

トナーNo.	結晶性材料種	遠心力 (G)	差動 回転数	着色粒子T _g (°C)	処理温度T _s (°C)	分離装置種	割合A (質量%)	割合B (質量%)
トナー1	ワックス1	3000	20	56	50	デカンタ型	10	20
トナー2	ワックス1	2500	30	56	50	デカンタ型	10	15
トナー3	ワックス1	3900	20	56	50	デカンタ型	20	40
トナー4	ワックス2	3000	20	56	50	デカンタ型	20	40
トナー5	ワックス3	3000	20	58	51	デカンタ型	20	40
トナー6	結晶性ポリエステル1	3000	20	58	51	デカンタ型	20	40
トナー7	結晶性ポリエステル2	3000	20	59	52	デカンタ型	20	40
トナー8	結晶性ポリエステル3	3000	20	59	52	デカンタ型	20	40
トナー9	ワックス4	3000	20	56	50	デカンタ型	10	20
比較トナー7	ワックス4	3000	5	56	50	デカンタ型	10	70
トナー10	ワックス4	3000	20	56	50	デカンタ型	50	60
比較トナー8	ワックス4	3000	10	56	50	デカンタ型	50	80
比較トナー9	ワックス4	3000	-	56	50	ディスク型	50	80
比較トナー10	ワックス4	3000	-	56	47	ディスク型	50	80
比較トナー11	ワックス4	3000	-	56	65	ディスク型	50	80
比較トナー12	ワックス4	1000	-	56	50	ディスク型	50	80
比較トナー13	ワックス4	500	-	56	50	ディスク型	50	80
比較トナー14	ワックス4	500	-	56	47	ディスク型	50	80
比較トナー15	ワックス4	500	-	56	65	ディスク型	50	80
比較トナー1	ワックス1	300	20	56	50	デカンタ型	10	20
比較トナー2	ワックス1	3000	20	56	27	デカンタ型	10	20
比較トナー3	ワックス1	3000	20	56	40	デカンタ型	10	20
比較トナー4	ワックス1	3000	20	56	70	デカンタ型	10	20
比較トナー5	ワックス1	-	-	56	50	フィルタープレス	10	80
比較トナー6	ワックス1	-	-	56	50	シンクロフィルター	10	80

【0083】

〔実施例1〕

上記トナー1を用いて、以下の評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0084】

（画像形成装置）

キヤノン（株）製プリンターLBP3100用を改造して画出し評価に用いた。改造点としては、プロセススピードを従来よりも早回しにした250mm/secとし、図2にある通り現像スリーブが静電潜像担持体と接触するように改造した。なお、現像スリーブと静電潜像担持体の当接部が1.0mmとなるように当接圧を調整した。このように改造することで、トナー供給部材が無いことから、ドラム上カブリに関して厳しく評価できる。

この改造機を用いて、トナー1を200g充填し、低温低湿環境（温度15 / 相対湿度10%RH）にて、印字率が1%の横線を2枚間欠モードで2000枚画出し試験を行った。

低湿度環境下（温度15 / 相対湿度10%RH）において画出し試験を行うことにより、トナーがチャージアップしやすく、カブリの評価を厳しく行える。

【0085】

<ドラム上カブリ>

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。

静電潜像担持体上のカブリを算出するために、ベタ黒画像の出力直後で、かつ、ベタ白画像転写前の静電潜像担持体上に存在するトナーを採取したマイラーテープを準備した。静

電潜像担持体上のカブリは、未使用の紙上に貼った未使用のマイラーテープの反射率から、未使用の紙上にトナーを採取したマイラーテープを貼ったものの反射率を差し引いて算出した。

A：5%以下

B：6%以上10%以下

C：11%以上20%以下

D：21%以上

【0086】

<画像濃度の評価>

前述した低温低湿環境にて画出し終了後、同環境で画像濃度の評価を行った。画像濃度はベタ黒画像部を形成し、このベタ黒画像の濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）にて測定した。ベタ黒画像の反射濃度の判断基準は以下の通りである。

10

A：1.46以上

B：1.41以上1.45以下

C：1.36以上1.40以下

D：1.35以下

【0087】

<耐久後現像スジの評価>

前述した低温低湿環境にて画出し終了後、同環境で現像スジの評価を行った。

現像スジの評価は、耐久使用後に現像スリーブ上のトナーをエアブローで除去し、現像スリーブの融着状況を目視確認した結果と、ハーフトーン画像を出力し、画像を目視観察した結果を合わせて下記基準に照らして行った。

20

A：現像スリーブ上にスジは無く、画像にもスジは認められない。

B：現像スリーブ上に軽微なスジが認められるが、画像には現れない。

C：現像スリーブ上に軽微なスジが多数認められるが、画像には現れない。

D：現像スリーブ上に明確なスジが認められる。あるいは、画像上にスジが生じている。

【0088】

〔実施例2～10、及び比較例1～15〕

トナーとして、トナー2～10、及び比較トナー1～15を使用し、実施例1と同様の条件でトナー評価を行った。評価結果を表4に示す。

30

【0089】

【表 4】

表 4

		画像濃度	カブリ	現像スジ
実施例1	トナー1	A(1.47)	A(3%)	A
実施例2	トナー2	A(1.46)	A(3%)	A
実施例3	トナー3	A(1.47)	A(4%)	A
実施例4	トナー4	A(1.47)	A(3%)	A
実施例5	トナー5	A(1.48)	A(4%)	A
実施例6	トナー6	A(1.47)	A(4%)	A
実施例7	トナー7	A(1.46)	A(4%)	A
実施例8	トナー8	A(1.46)	A(4%)	A
実施例9	トナー9	A(1.47)	B(6%)	A
比較例7	比較トナー7	A(1.46)	B(7%)	B
実施例10	トナー10	A(1.46)	B(6%)	B
比較例8	比較トナー8	A(1.47)	B(8%)	B
比較例9	比較トナー9	B(1.43)	B(8%)	B
比較例10	比較トナー10	B(1.42)	B(9%)	B
比較例11	比較トナー11	B(1.45)	B(10%)	B
比較例12	比較トナー12	B(1.43)	B(9%)	B
比較例13	比較トナー13	B(1.41)	C(12%)	B
比較例14	比較トナー14	B(1.41)	C(16%)	C
比較例15	比較トナー15	C(1.39)	C(17%)	C
比較例1	比較トナー1	C(1.38)	D(22%)	C
比較例2	比較トナー2	D(1.31)	D(25%)	D
比較例3	比較トナー3	C(1.37)	D(28%)	C
比較例4	比較トナー4	D(1.21)	D(34%)	D
比較例5	比較トナー5	D(1.30)	D(38%)	D
比較例6	比較トナー6	D(1.29)	D(35%)	D

10

20

【符号の説明】

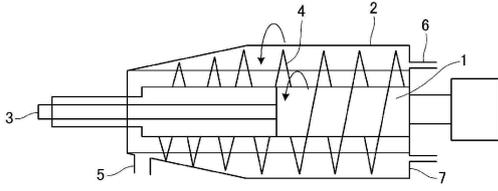
【0090】

1：スクリュウコンベア、2：外側回転筒、3：原液投入チューブ、4：スクリュウ羽根
5：排出口、6：分離液排出口、7：インペラ

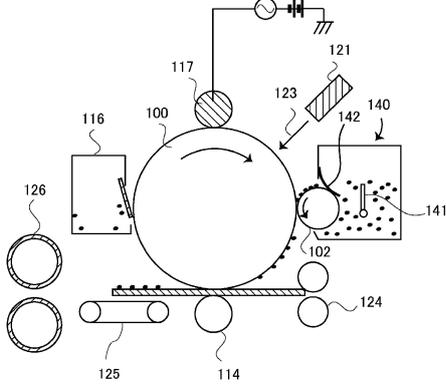
100：静電潜像担持体（感光体）、102：現像担持体、114：転写部材（転写帯電
ローラー）、116：クリーナー、117：帯電部材（帯電ローラー）、121：レーザ
ー発生装置（潜像形成手段、露光装置）、123：レーザー、124：ピックアップロー
ラー、126：定着器、140：現像器、141：攪拌部材、142：トナー規制部材

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100155871
弁理士 森廣 亮太
- (72)発明者 鈴村 禎崇
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 長谷川 雄介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 有村 怜士
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 佐野 智久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山下 祥平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 池尻 拓馬
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2004-258299(JP,A)
特開2003-131426(JP,A)
特開2004-341174(JP,A)
特開2007-233016(JP,A)
特開2006-330519(JP,A)
特開2001-194826(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097