

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4850924号
(P4850924)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int. Cl. F I
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/08 311
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 381

請求項の数 4 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-100380 (P2009-100380)	(73) 特許権者	000005049 シャープ株式会社
(22) 出願日	平成21年4月16日(2009.4.16)		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(65) 公開番号	特開2010-250130 (P2010-250130A)	(74) 代理人	100075557 弁理士 西教 圭一郎
(43) 公開日	平成22年11月4日(2010.11.4)	(72) 発明者	前澤 宜宏 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内
審査請求日	平成22年4月6日(2010.4.6)	審査官	福田 由紀
		(56) 参考文献	特開2005-215607 (JP, A)) 特開2009-014757 (JP, A))

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセルトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、

回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成される気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、

カプセル粒子に向けて、前記ポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用いるカプセルトナーの製造方法において、

可塑化液体には、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子およびコア粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を、互いに架橋させる架橋剤が含まれ、

カプセル粒子に向けて可塑化液体を噴霧することによって、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を互いに架橋させながら、融着させてシェル層を形成するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とを互いに架橋させる成膜化工程を含むことを特徴とするカプセルトナーの製造方法。

【請求項2】

前記架橋剤が、イソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1に記載のカプセルトナーの製造方法。

【請求項3】

10

20

回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、

回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成される気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、

粉体流路の少なくとも一部に設けられ、粉体流路内および回転攪拌手段の温度を所定の温度に調整する温度調整手段と、

カプセル粒子に向けて、前記ポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用い、

可塑化液体をカプセル粒子に向けて噴霧し、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子が軟化して膜化するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とが互いに架橋するまで回転攪拌手段の回転を続けてカプセル粒子を流動させる成膜化工程を含むカプセルトナーの製造方法において、

可塑化液体にはイソシアネート化合物が含まれ、

回転攪拌手段の最外周における周速が30 m/s以上120 m/s以下であり、

粉体流路内の温度が30以上65以下であることを特徴とするカプセルトナーの製造方法。

【請求項4】

前記可塑化液体におけるイソシアネート化合物の濃度が1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする請求項2または3に記載のカプセルトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式または静電印刷方式などの画像形成装置において、潜像の現像に用いられるカプセルトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

トナーの保存性(耐熱性)を向上させるために、コア粒子表面にシェル層を設けたカプセルトナーが知られている。

【0003】

トナーのカプセル化方法として、たとえば特許文献1には、周速度5~160 m/secで回転攪拌手段を回転させてトナー粒子を流動させ、この流動状態にあるトナー粒子(粉体粒子)にスプレーノズルから、微小固体粒子(被覆材料)を含む液体を噴霧することによって、トナー粒子をカプセル化する方法が開示されている。この方法によれば、被覆材料と粉体粒子との密着性を高めることができ、かつトナーのカプセル化処理に要する時間を短縮することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公平5-10971号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示の方法で得られる、シェル層を形成する微小固体粒子をトナー粒子表面に固定化して得られるカプセルトナーを、長期間に渡って画像形成装置内で使用すると、シェル層を形成する微小固体粒子がトナー粒子表面から脱離し、それによって感光体ドラムのフィルミングが発生するという問題がある。

【0006】

本発明の目的は、長期間に渡って画像形成装置内で使用してもシェル層を形成する微小

10

20

30

40

50

固体粒子がトナー粒子表面から脱離しにくく、感光体ドラムのフィルミングの発生を抑制できるカプセルトナーの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

また本発明は、回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、

回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成する気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、

カプセル粒子に向けて、前記ポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用いるカプセルトナーの製造方法において、

可塑化液体には、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子およびコア粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を、互いに架橋させる架橋剤が含まれ、

カプセル粒子に向けて可塑化液体を噴霧することによって、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を互いに架橋させながら、融着させてシェル層を形成するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とを互いに架橋させる成膜化工程を含むことを特徴とするカプセルトナーの製造方法である。

また本発明は、前記架橋剤が、イソシアネート化合物であることを特徴とする。

【0010】

また本発明は、回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、

回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成する気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、

粉体流路の少なくとも一部に設けられ、粉体流路内および回転攪拌手段の温度を所定の温度に調整する温度調整手段と、

カプセル粒子に向けて、前記ポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用い、

可塑化液体をカプセル粒子に向けて噴霧し、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子が軟化して膜化するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とが互いに架橋するまで回転攪拌手段の回転を続けてカプセル粒子を流動させる成膜化工程を含むカプセルトナーの製造方法において、

可塑化液体にはイソシアネート化合物が含まれ、

回転攪拌手段の最外周における周速が30 m/s以上120 m/s以下であり、

粉体流路内の温度が30以上65以下であることを特徴とするカプセルトナーの製造方法である。

【0011】

また本発明は、前記可塑化液体におけるイソシアネート化合物の濃度が1重量%以上20重量%以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、カプセルトナーの製造方法は、回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成する気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、カプセル粒子に向けて、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用いる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

可塑化液体には、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子およびコア粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を互いに架橋させる架橋剤が含まれており、カプセル粒子に向けて可塑化液体を噴霧することによって、前記複数個のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を互いに架橋させながら、融着させてシェル層を形成するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とを互いに架橋させる成膜化工程を含む。

【 0 0 1 6 】

このように、シェル層を形成する複数個のポリエステル樹脂微粒子表面において、該ポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を架橋剤によって架橋するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とを互いに架橋させる成膜化工程を含むことによって、コア粒子表面にポリエステル樹脂微粒子を固定する際に、カプセル粒子に与える衝撃力を小さくしても、強固なシェル層を形成できる。その結果、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子が脱離することによって生じる感光体ドラムのフィルミングを抑制できるとともに、得られるカプセルトナーの表面形状が過度に球形化することを防ぐことができるので、感光体および転写ベルトでのクリーニング不良の発生を抑制することができるカプセルトナーを得ることができる。

【 0 0 1 7 】

また本発明によれば、架橋剤がイソシアネート化合物であるので、ポリエステル樹脂微粒子表面に含まれるポリエステル樹脂の末端水酸基とイソシアネート化合物との架橋反応が適度な反応速度で進行するので、架橋時間を長くする必要がなく、成膜化工程においてカプセルトナー同士の凝集を防止できる。

【 0 0 1 8 】

また本発明によれば、カプセルトナーの製造方法は、成膜化工程を含む。成膜化工程では、回転羽根を周設した回転盤と回転軸とを含み、ポリエステル樹脂を含むコア粒子表面に複数個のポリエステル樹脂微粒子が付着したカプセル粒子に衝撃力を加えて攪拌する回転攪拌手段と、回転攪拌手段を収容する回転攪拌室と循環管とを含む粉体流路を有し、回転羽根の回転によって生成する気流により、カプセル粒子を該粉体流路内で循環させる循環手段と、粉体流路の少なくとも一部に設けられ、粉体流路内および回転攪拌手段の温度を所定の温度に調整する温度調整手段と、カプセル粒子に向けて、前記ポリエステル樹脂微粒子を可塑化する可塑化液体を噴霧する噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用い、可塑化液体をカプセル粒子に向けて噴霧し、前記ポリエステル樹脂微粒子が軟化して膜化するとともに、コア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とが互いに架橋するまで回転攪拌手段の回転を続けてカプセル粒子を流動させる。

【 0 0 1 9 】

可塑化液体には、イソシアネート化合物が含まれ、回転攪拌手段の最外周における周速は30 m/s以上120 m/s以下であり、粉体流路内の温度は30 以上65 以下である。これによって、複数のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士を互いに架橋させることができる。また、カプセル粒子に与える衝撃力を小さくすることができるので、得られるカプセルトナーの表面形状が過度に球形化することを防ぐことができる。したがって、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子が脱離することによって生じる感光体ドラムのフィルミングを抑制できるとともに、感光体および転写ベルトでのクリーニング不良の発生を抑制できるカプセルトナーを得ることができる。

【 0 0 2 0 】

また本発明によれば、可塑化液体におけるイソシアネート化合物の濃度が1重量%以上20重量%以下である。これによって、カプセル粒子表面のポリエステル樹脂微粒子にイソシアネート化合物を均一に塗布することが可能となり、成膜化工程においてカプセルトナー同士の凝集を防止できる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施の一形態であるカプセルトナーの製造方法の手順の一例を示すフローチャートである。

【図2】回転攪拌装置201の構成を示す正面図である。

【図3】図2に示す回転攪拌装置201を切断面線A200 A200からみた概略断面図である。

【図4】二流体ノズル230の構造を模式的に示す平面図である。

【図5】付着防止部材234が設けられた二流体ノズル230の構造を模式的に示す平面図である。

【図6】付着防止部材234が設けられた二流体ノズル230の構造を模式的に示す断面図である。

【図7】粉体投入部206および粉体回収部207まわりの構成を示す正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

1、トナー

カプセルトナーは、トナーコア粒子と、トナーコア粒子表面を被覆するシェル層とからなる。シェル層は、複数個のポリエステル樹脂微粒子によって形成されており、複数個のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士が、互いに架橋剤によって架橋されている。ポリエステル樹脂は末端に水酸基を含むので、シェル層が複数個のポリエステル樹脂微粒子によって形成されることによって安定して架橋させることができる。シェル層を形成する複数個のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂が互いに架橋した状態でトナーコア粒子表面に固定されているので、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子のトナーコア粒子からの脱離を抑制できる。そのため、感光体ドラムのフィルミングを長期間に渡って安定して抑制することができる。

【0023】

(1) トナーコア粒子

(結着樹脂)

トナーコア粒子は、結着樹脂と着色剤とを含む。結着樹脂としては、特に限定されるものではなく、黒トナー用の公知の結着樹脂またはカラートナー用の公知の結着樹脂を使用することができ、たとえば、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂などのスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。また原料モノマー混合物に離型剤を混合し、重合反応を行って得られる樹脂を用いてもよい。結着樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

【0024】

これらの結着樹脂の中でも、ポリエステルは、透明性に優れ、カプセルトナー粒子に良好な粉体流動性、低温定着性および二次色再現性などを付与できるので、カラートナー用の結着樹脂に好適である。また、トナーコア粒子にポリエステル樹脂が含まれ、トナーコア粒子に含まれるポリエステル樹脂と、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂とが、互いに架橋剤によって架橋されていると、シェル層を形成する複数のポリエステル樹脂微粒子がトナーコア粒子表面により強く固定されるので、シェル層を形成するポリエステル樹脂微粒子が脱離することによって生じる感光体ドラムのフィルミングを抑える効果がより高まる。

【0025】

ポリエステルとしては公知のものを使用でき、たとえば多塩基酸と多価アルコールとの重縮合物などが挙げられる。

【0026】

多塩基酸としては、ポリエステル用モノマーとして知られるものを使用でき、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリト酸、ピロメリト酸、ナフ

10

20

30

40

50

タレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、琥珀酸、アルケニル無水琥珀酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、これら多塩基酸のメチルエステル化物などが挙げられる。多塩基酸は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

【0027】

多価アルコールとしても、ポリエステル用モノマーとして知られるものを使用でき、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環式多価アルコール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの芳香族系ジオール類などが挙げられる。多価アルコールは1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

10

【0028】

多塩基酸と多価アルコールとの重縮合反応は常法に従って実施でき、たとえば、有機溶媒および重縮合触媒の存在下に、多塩基酸と多価アルコールとを接触させることによって行われ、生成するポリエステルの酸価、軟化温度などが所定の値になったところで終了する。これによって、ポリエステルが得られる。なお、場合によっては有機溶媒は用いなくてよい。多塩基酸の一部に、多塩基酸のメチルエステル化物を用いると、脱メタノール重縮合反応が行われる。この重縮合反応において、多塩基酸と多価アルコールとの配合比、反応率などを適宜変更することによって、たとえば、ポリエステルの末端のカルボキシル基含有量を調整でき、ひいては得られるポリエステルの特性を変えることができる。また多塩基酸として無水トリメリト酸を用いると、ポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を容易に導入することができ、変性ポリエステルを得ることができる。

20

【0029】

ポリエステル樹脂としては、ポリエステルの主鎖および/または側鎖にカルボキシル基、スルホン酸基などの親水性基を結合させることによって、水中で自己分散性を発揮する自己分散性ポリエステルも使用することができる。またポリエステルとアクリル樹脂とをグラフト化した樹脂も使用することができる。

【0030】

結着樹脂は、ガラス転移温度が30以上80以下であることが好ましい。結着樹脂のガラス転移温度が30未満であると、画像形成装置内部においてトナーが熱凝集するブロッキングを発生しやすくなり、保存安定性が低下するおそれがある。結着樹脂のガラス転移温度が80を超えると、記録媒体へのトナーの定着性が低下し、定着不良が発生するおそれがある。

30

【0031】

(着色剤)

着色剤としては、黒色、黄色、橙色、赤色、紫色、青色、緑色および白色の着色剤が挙げられ、電子写真分野で常用される有機系染料、有機系顔料、無機系染料、無機系顔料などを使用できる。

【0032】

黒色の着色剤としては、たとえば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライトおよびマグネタイトなどが挙げられる。

40

【0033】

黄色の着色剤としては、たとえば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマントイエローNCG、タートラジンレーキ、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

50

ー 17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185などが挙げられる。

【0034】

橙色の着色剤としては、たとえば、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43などが挙げられる。

【0035】

赤色の着色剤としては、たとえば、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、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.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48：1、C.I.ピグメントレッド53：1、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222などが挙げられる。

【0036】

紫色の着色剤としては、たとえば、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

【0037】

青色の着色剤としては、たとえば、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：2、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー60などが挙げられる。

【0038】

緑色の着色剤としては、たとえば、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG、C.I.ピグメントグリーン7などが挙げられる。

【0039】

白色の着色剤としては、たとえば、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などの化合物が挙げられる。

【0040】

着色剤は1種を単独で使用でき、または2種以上の異なる色のものを併用できる。また同色であっても、2種以上を併用できる。着色剤の使用量は特に制限されないけれども、好ましくは結着樹脂100重量部に対して5重量部以上20重量部以下、さらに好ましくは5重量部以上10重量部以下である。

【0041】

着色剤は、結着樹脂中に均一に分散させるために、マスターバッチ化して用いてもよい。また2種以上の着色剤を複合粒子化して用いてもよい。複合粒子は、たとえば、2種以上の着色剤に適量の水、低級アルコールなどを添加し、ハイスピードミルなどの一般的な造粒機で造粒し、乾燥させることによって製造できる。マスターバッチおよび複合粒子は、乾式混合の際にトナーコア粒子原料に混入される。

【0042】

10

20

30

40

50

(電荷制御剤)

トナーコア粒子には、結着樹脂および着色剤の他に電荷制御剤が含まれてもよい。電荷制御剤としてはこの分野で常用される正電荷制御用および負電荷制御用の電荷制御剤を使用できる。

【0043】

正電荷制御用の電荷制御剤としては、たとえば、ニグロシン染料、塩基性染料、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン、ニグロシン染料およびその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、グアニジン塩、アミジン塩などが挙げられる。

【0044】

負電荷制御用の電荷制御剤としては、オイルブラック、スピロンブラックなどの油溶性染料、含金属アゾ化合物、アゾ錯体染料、ナフテン酸金属塩、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体および金属塩(金属はクロム、亜鉛、ジルコニウムなど)、ホウ素化合物、脂肪酸石鹼、長鎖アルキルカルボン酸塩、樹脂酸石鹼などが挙げられる。電荷制御剤は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。電荷制御剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるけれども、好ましくは、結着樹脂100重量部に対して0.5重量部以上3重量部以下である。

【0045】

(離型剤)

また、トナーコア粒子には、結着樹脂および着色剤の他に離型剤が含まれてもよい。離型剤としてはこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、パラフィンワックスおよびその誘導体、マイクロクリスタリンワックスおよびその誘導体などの石油系ワックス、フィッシュアトロプシュワックスおよびその誘導体、ポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)およびその誘導体、低分子量ポリプロピレンワックスおよびその誘導体、ポリオレフィン系重合体ワックス(低分子量ポリエチレンワックスなど)およびその誘導体などの炭化水素系合成ワックス、カルナバワックスおよびその誘導体、ライスワックスおよびその誘導体、キャンドリラワックスおよびその誘導体、木蝋などの植物系ワックス、蜜蝋、鯨蝋などの動物系ワックス、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルなどの油脂系合成ワックス、長鎖カルボン酸およびその誘導体、長鎖アルコールおよびその誘導体、シリコン系重合体、高級脂肪酸などが挙げられる。誘導体には、酸化物、ビニル系モノマーとワックスとのブロック共重合体、ビニル系モノマーとワックスとのグラフト変性物などが含まれる。

【0046】

離型剤の使用量は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるけれども、好ましくは結着樹脂100重量部に対して0.2重量部以上20重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以上10重量部以下、特に好ましくは1.0重量部以上8.0重量部以下である。

【0047】

(2) シェル層

前述のように、シェル層は複数のポリエステル樹脂微粒子によって形成されており、複数のポリエステル樹脂微粒子にそれぞれ含まれるポリエステル樹脂同士は、互いに架橋剤によって架橋されている。

【0048】

ポリエステル樹脂微粒子は、その体積平均粒子径がトナーコア粒子の体積平均粒子径よりも十分に小さいことが必要であり、0.05 μm 以上1 μm 以下であることが好ましい。またポリエステル樹脂微粒子の体積平均粒子径は、0.1 μm 以上0.5 μm 以下であることがさらに好ましい。ポリエステル樹脂微粒子の体積平均粒子径が0.05 μm 以上1 μm 以下であることによって、トナーコア粒子表面に付着しやすく、軟化、膜化および架橋構造を形成しやすいポリエステル樹脂微粒子とすることができる。

【0049】

ポリエステル樹脂微粒子は、ポリエステル樹脂のみを含むのではなく、ポリエステル樹

10

20

30

40

50

脂以外の樹脂を含んでいてもよい。ポリエステル樹脂以外の樹脂としては、トナーコア粒子に含まれる結着樹脂と同じ種類の樹脂であってもよく、違う種類の樹脂であってもよい。

【0050】

ポリエステル樹脂微粒子の原料として用いられる樹脂の軟化温度は、トナーコア粒子に含まれる結着樹脂の軟化温度よりも高いことが好ましい。これによって、本実施形態の製造方法で製造されたカプセルトナーは、保存中にカプセルトナー同士が融着することを防止でき、保存安定性を向上させることができる。

【0051】

ポリエステル樹脂微粒子の原料として用いられる樹脂の軟化温度は、カプセルトナーが使用される画像形成装置の種類にもよるけれども、80以上140以下であることが好ましい。このような温度範囲の樹脂を用いることによって、保存安定性と定着性とを兼ね備えたカプセルトナーが得られる。

【0052】

2、カプセルトナーの製造方法

図1は、本発明の実施の一形態であるカプセルトナーの製造方法の手順の一例を示すフローチャートである。本実施形態のカプセルトナーの製造方法は、トナーコア粒子作製工程S1と、樹脂微粒子調製工程S2と、被覆工程S3とを含む。

【0053】

(1)トナーコア粒子作製工程

ステップS1のトナーコア粒子作製工程では、シェル層によって被覆されるべきトナーコア粒子を作製する。トナーコア粒子の作製方法は特に限定されることなく、公知の方法によって得ることができる。トナーコア粒子の作製方法としては、たとえば、粉砕法などの乾式法、ならびに懸濁重合法、乳化凝集法、分散重合法、溶解懸濁法および熔融乳化法などの湿式法が挙げられる。以下、粉砕法によってトナーコア粒子を作製する方法を説明する。

【0054】

(粉砕法によるトナーコア粒子作製方法)

粉砕法を用いるトナーコア粒子の作製方法では、結着樹脂、着色剤およびその他の添加剤を含む前述のトナーコア粒子原料を、混合機で乾式混合した後、混練機によって熔融混練する。熔融混練によって得られる混練物を冷却固化し、冷却固化した固化物を粉砕機によって粉砕する。その後必要に応じて分級などの粒度調整を行い、トナーコア粒子を得る。

【0055】

混合機としては公知のものを使用でき、たとえば、ヘンシェルミキサ(商品名、三井鉱山株式会社製)、スーパーミキサ(商品名、株式会社カワタ製)、メカノミル(商品名、岡田精工株式会社製)などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル(商品名、ホソカワミクロン株式会社製)、ハイブリダイゼーションシステム(商品名、株式会社奈良機械製作所製)、コスモシステム(商品名、川崎重工業株式会社製)などが挙げられる。

【0056】

混練機としては公知のものを使用でき、たとえば、二軸押し機、三本ロール、ラボプラストミルなどの一般的な混練機を使用できる。さらに具体的には、たとえば、TEM-100B(商品名、東芝機械株式会社製)、PCM-65/87、PCM-30(以上いずれも商品名、株式会社池貝製)などの1軸または2軸のエクストルーダ、ニーデックス(商品名、三井鉱山株式会社製)などのオープンロール方式の混練機が挙げられる。これらの中でも、オープンロール方式の混練機が好ましい。

【0057】

粉砕機としては、たとえば、超音速ジェット気流を利用して粉砕するジェット式粉砕機、および高速で回転する回転子(ロータ)と固定子(ライナ)との間に形成される空間に固化物を導入して粉砕する衝撃式粉砕機が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

分級には、遠心力による分級および風力による分級によって過粉碎トナーコア粒子を除去できる公知の分級機を使用することができ、たとえば、旋回式風力分級機（ロータリー式風力分級機）などを使用することができる。

【 0 0 5 9 】

（トナーコア粒子）

トナーコア粒子作製工程 S 1 において得られるトナーコア粒子は、体積平均粒子径が 4 μm 以上 8 μm 以下であることが好ましい。トナーコア粒子の体積平均粒子径が 4 μm 以上 8 μm 以下であると、高精細な画像を長期にわたって安定して形成することができる。またこの範囲まで小粒径化することによって、少ない付着量でも高い画像濃度が得られ、トナー消費量を削減できる効果も生じる。トナーコア粒子の体積平均粒子径が 4 μm 未満であると、トナーコア粒子の粒径が小さくなり過ぎ、高帯電化および低流動化が起こるおそれがある。この高帯電化および低流動化が発生すると、感光体にトナーを安定して供給することができなくなり、地肌かぶりおよび画像濃度の低下などが発生するおそれがある。トナーコア粒子の体積平均粒子径が 8 μm を超えると、トナーコア粒子の粒径が大きくなり、形成画像の層厚が高くなり著しく粒状性を感じる画像となり、高精細な画像を得ることができないので望ましくない。またトナーコア粒子の粒径が大きくなることによって比表面積が減少し、トナーの帯電量が小さくなる。トナーの帯電量が小さくなると、トナーが感光体に安定して供給されず、トナー飛散による機内汚染が発生するおそれがある。

【 0 0 6 0 】

（ 2 ）樹脂微粒子調製工程

ステップ S 2 の樹脂微粒子調製工程では、乾燥されたポリエステル樹脂微粒子を調製する。ポリエステル樹脂微粒子の乾燥方法はどのような方法を用いてもよく、たとえば熱風受熱式乾燥、伝導伝熱式乾燥、遠赤外線乾燥、マイクロ波乾燥などの方法が挙げられる。ポリエステル樹脂微粒子は、後の被覆工程 S 3 において、トナーコア粒子表面を被覆する材料として用いられる。トナーコア粒子表面をポリエステル樹脂微粒子で被覆することによって、たとえば現像剤の保存中にトナーコア粒子に含まれる離型剤などの低融点成分の溶解によるカプセルトナー凝集の発生を防止することができる。また、トナーコア粒子を被覆するときの膜状態を調整することによって、得られるカプセルトナーにポリエステル樹脂微粒子の形状を残し、ポリエステル樹脂微粒子の凹凸形状をトナーコア粒子表面に残したまま膜化することができるので、平滑な表面を有するトナーに比べて、クリーニング性に優れたカプセルトナーを得ることができる。

【 0 0 6 1 】

ポリエステル樹脂微粒子は、たとえば、ポリエステル樹脂微粒子の原料である樹脂をホモジナイザーなどで乳化分散させて細粒化することによって得ることができる。また樹脂のモノマー成分の重合によって得ることもできる。

【 0 0 6 2 】

（ 3 ）被覆工程

< 回転攪拌装置 >

ステップ S 3 の被覆工程では、少なくとも循環手段と、温度調整手段と、噴霧手段とを備える回転攪拌装置を用いる。図 2 は、回転攪拌装置 2 0 1 の構成を示す正面図である。図 3 は、図 2 に示す回転攪拌装置 2 0 1 を切断面線 A 2 0 0 - A 2 0 0 からみた概略断面図である。ステップ S 3 の被覆工程では、たとえば図 2 に示すような回転攪拌装置 2 0 1 を用い、ステップ S 1 のトナーコア粒子作製工程で作製したトナーコア粒子に、ステップ S 2 の樹脂微粒子調製工程で調製したポリエステル樹脂微粒子を付着させて、前記装置内での循環手段による循環と、攪拌による衝撃力と、温度調整手段による温度調整との相乗効果でトナーコア粒子表面にシェル層を形成する。

【 0 0 6 3 】

回転攪拌装置 2 0 1 は、粉体流路 2 0 2 と、噴霧手段 2 0 3 と、回転攪拌手段 2 0 4 と、図示しない温度調整用ジャケットと、粉体投入部 2 0 6 と、粉体回収部 2 0 7 とを含ん

で構成される。回転攪拌手段 204 と、粉体流路 202 とは循環手段を構成する。

【0064】

(粉体流路)

粉体流路 202 は、攪拌部 208 と、粉体流過部 209 とから構成される。攪拌部 208 は、内部空間を有する円筒形状の容器状部材である。回転攪拌室である攪拌部 208 には、開口部 210、211 が形成される。開口部 210 は、攪拌部 208 の軸線方向一方側の面 208a における略中央部において、攪拌部 208 の面 208a を含む側壁を厚み方向に貫通するように形成される。また、開口部 211 は、攪拌部 208 の前記軸線方向一方側の面 208a に垂直な側面 208b において、攪拌部 208 の側面 208b を含む側壁を厚み方向に貫通するように形成される。循環管である粉体流過部 209 は、一端が開口部 210 と接続され、他端が開口部 211 と接続される。これによって攪拌部 208 の内部空間と粉体流過部 209 の内部空間とが連通され、粉体流路 202 が形成される。この粉体流路 202 を、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子および気体が流過する。粉体流路 202 は、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が流動する方向である粉体流動方向が一定の方向となるように設けられる。

10

【0065】

(回転攪拌手段)

回転攪拌手段 204 は、回転軸部材 218 と、円盤状の回転盤 219 と、複数の攪拌羽根 220 とを含む。回転軸部材 218 は、攪拌部 208 の軸線に一致する軸線を有しかつ攪拌部 208 の軸線方向他方側の面 208c に、面 208c を含む側壁を厚み方向に貫通するように形成される貫通孔 221 に挿通されるように設けられ、図示しないモータによって軸線回りに回転する円柱棒状部材である。回転盤 219 は、その軸線が回転軸部材 218 の軸線に一致するように回転軸部材 218 に支持され、回転軸部材 218 の回転に伴って回転する円盤状部材である。複数の攪拌羽根 220 は、回転盤 219 の周縁部分によって支持され、回転盤 219 の回転に伴って回転する。

20

【0066】

回転軸部材 218 は、最外周における周速度を 50 m / s e c 以上にして回転可能である。最外周とは、回転軸部材 218 に垂直な方向において、回転軸部材 218 との距離がもっとも長い回転攪拌手段 204 の部分である。

【0067】

(噴霧手段)

噴霧手段 203 は、粉体流路 202 の粉体流過部 209 において、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の流動方向における開口部 211 に最も近い側の粉体流過部に設けられる。噴霧手段 203 は、トナーコア粒子とポリエステル樹脂微粒子との付着を補助する可塑化液体を貯留する図示しない液体貯留部と、キャリアガスを供給する図示しないキャリアガス供給部と、可塑化液体およびキャリアガスを粉体流路 202 内に存在するトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子に向けて噴射し、可塑化液体の液滴をトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子に噴霧する二流体ノズル 230 とを備える。

30

【0068】

図 4 は、二流体ノズル 230 の構造を模式的に示す平面図である。本実施形態では、二流体ノズル 230 は、液管 231 と空气管 232 とを含み、液管 231 および空气管 232 の軸が一致するよう空气管 232 の内部に液管 231 が挿入される。空气管 232 内には、空气管 232 および液管 231 同士を固定する固定部材 233 が設けられ、このように、液管 231 および空气管 232 の少なくとも一部が固定されることで、それらの管の中心がずれない構造となっている。液管 231 および空气管 232 の少なくとも一部を固定する固定部材としては、キャリアガスの流れを妨げず、液管 231 および空气管 232 の中心がずれないようにできるものであれば特に限定されないが、本実施形態ではメッシュ材料を用いる。また、空气管内壁と液管外壁とが固定部材で固定されている構造に限定されず、空气管 232 および液管 231 をそれぞれ別々に固定してもよい。可塑化液体およびキャリアガスは、矢符 238 の方向に噴霧される。

40

50

【 0 0 6 9 】

二流体ノズル 2 3 0 の液管 2 3 1 の内径は、0 . 5 mm 以上 2 . 0 mm 以下が好ましい。空气管 2 3 2 の内径は、1 . 0 mm 以上 5 . 0 mm 以下が好ましい。液管 2 3 1 の内径に対する空气管 2 3 2 の内径の比率は、1 : 3 が好ましい。液管 2 3 1 の内径に対する空气管 2 3 2 の内径の比率が前記範囲から外れるほど、可塑化液体の噴霧状態が悪くなり凝集物を発生させやすくなる。空气管 2 3 2 内に取り付けられた固定部材は、空气管 2 3 2 先端に近い位置に設置するのが好ましい。二流体ノズル 2 3 0 の材質としては、ノズルとしての成形加工または切削加工が可能な材質であれば特に制限なく使用できる。たとえば、鉄、炭素鋼およびステンレス鋼等の各種鉄鋼類、銅、アルミニウム、チタンおよびニッケル等の非鉄金属類、セラミックス、プラスチック、ガラス繊維、炭素繊維、ならびに金属繊維等で強化した強化（複合）プラスチック材料などを挙げることができる。このなかでもステンレス鋼が特に好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

空气管 2 3 2 の先端部には、空气管 2 3 2 の外周面の半径方向外方に所定の厚みを有する付着防止部材 2 3 4 が設けられることが好ましい。図 5 は、付着防止部材 2 3 4 が設けられた二流体ノズル 2 3 0 の構造を模式的に示す平面図である。図 6 は、付着防止部材 2 3 4 が設けられた二流体ノズル 2 3 0 の構造を模式的に示す断面図である。付着防止部材 2 3 4 が設けられることによって、可塑化液体が噴霧される液管 2 3 1 先端およびキャリアガスが噴霧される空气管 2 3 2 先端にトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が回り込み、付着することを低減できる。したがって、可塑化液体の噴霧方向が変化せず、空气管 2 3 2 先端の断面において噴霧される単位面積当たりのキャリアガスの量が一定で、さらに安定な噴霧状態を維持することが可能になるので、膜状態や粒度分布が均一なカプセルトナーを長時間にわたってより一層安定して製造することができる。

20

【 0 0 7 1 】

図 6 に示すように、付着防止部材 2 3 4 の空气管 2 3 2 の軸線方向における断面形状は、台形であり、台形の互いに平行な 2 辺のうち、長い方の辺 2 3 5 が空气管 2 3 2 の外周に接していることが好ましい。このような断面形状の付着防止部材 2 3 4 を設けることによって、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が付着防止部材 2 3 4 に衝突しても、それらの粒子が付着防止部材 2 3 4 によってせき止められることがない。したがって、膜状態や粒度分布が均一なカプセルトナーの収率を向上させることができる。

30

【 0 0 7 2 】

図 6 において、互いに並行な 2 辺 2 3 5 , 2 3 6 以外の 2 辺と、互いに平行な 2 辺のうち長い方の辺 2 3 5 との角度 θ_1 , θ_2 の角度は、それぞれ 10 ° 以上 60 ° 以下が好ましい。角度 θ_1 , θ_2 の角度が小さすぎると、液管 2 3 1 先端および空气管 2 3 2 先端にトナーコア粒子および樹脂微粒子が回り込み、付着することを低減できる効果が十分に発揮されない。角度 θ_1 , θ_2 の角度が大きすぎると、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が付着防止部材 2 3 4 によってせき止められやすくなる。

【 0 0 7 3 】

付着防止部材 2 3 4 の断面形状における台形の辺 2 3 5 , 2 3 6 の長さおよび高さ 2 3 7 は、回転攪拌装置 2 0 1 のスケールによって用いる二流体ノズル 2 3 0 の大きさ、すなわち液管 2 3 1 および空气管 2 3 2 の長さ、ならびに内径が変わるので、用いる二流体ノズル 2 3 0 の大きさに合わせて適宜調整することが好ましい。

40

【 0 0 7 4 】

（温度調整用ジャケット）

図 2 および図 3 に戻って、温度調整手段である図示しない温度調整用ジャケットは、粉体流路 2 0 2 の外側の少なくとも一部に設けられ、前記ジャケット内部の空間に冷却媒または加温媒を通して粉体流路 2 0 2 内および回転攪拌手段 2 0 4 の温度を所定の温度に調整する。これによって、後述の温度調整工程 S 3 a において、粉体流路 2 0 2 内および回転攪拌手段 2 0 4 の外側の温度を樹脂微粒子付着工程 S 3 b において投入されるトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が軟化変形しない温度以下に制御することができる

50

。後述の噴霧工程 S 3 c および膜化工程 S 3 d においては、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子および可塑化液体にかかる温度にばらつきが少なくなり、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の安定な流動状態を保つことが可能となる。

【 0 0 7 5 】

また合成樹脂などからなるトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子は通常粉体流路内の内壁に何度も衝突し、衝突の際に、衝突エネルギーの一部が熱エネルギーに変換され、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子に蓄積される。衝突回数が増加するとともに、それらの粒子に蓄積される熱エネルギーが多くなり、やがてトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子は軟化して粉体流路の内壁に付着するが、前述のように前記ジャケット内部の空間に冷却媒または加温媒を通して温度調整することによって、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の粉体流路内壁への付着力が低減するので、装置内温度の急上昇による粉体流路 2 0 2 内壁に対するトナーコア粒子の付着を確実に防止でき、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子によって粉体流路内が狭くなることを抑えることができる。したがって、トナーコア粒子にポリエステル樹脂微粒子が均一に被覆し、シェル層で被覆されたカプセルトナーを高い収率で製造することができる。

【 0 0 7 6 】

噴霧手段 2 0 3 より下流の粉体流過部 2 0 9 内部では、噴霧された可塑化液体が乾燥せずに残存している状態にあり、温度が適正でないと乾燥速度が遅くなり可塑化液体が滞留しやすく、これにトナーコア粒子が接触すると、粉体流路 2 0 2 内壁にトナーコア粒子が付着しやすくなる。これがトナーコア粒子の凝集発生源になりうる。開口部 2 1 0 付近の内壁では、粉体流過部 2 0 9 を流過して開口部 2 1 0 から攪拌部 2 0 8 に流入するトナーコア粒子と、回転攪拌手段 2 0 4 による攪拌で攪拌部 2 0 8 内を流動するトナーコア粒子とが衝突しやすい。これによって、衝突したトナーコア粒子が開口部 2 1 0 付近に付着しやすい。したがってこのようなトナーコア粒子が付着しやすい部分に温度調整用ジャケットを設けることによって、粉体流路内壁に対するトナーコア粒子の付着を一層確実に防止することができる。

【 0 0 7 7 】

(粉体投入部および粉体回収部)

粉体流路 2 0 2 の粉体流過部 2 0 9 には、粉体投入部 2 0 6 と、粉体回収部 2 0 7 とが接続される。図 7 は、粉体投入部 2 0 6 および粉体回収部 2 0 7 まわりの構成を示す正面図である。粉体投入部 2 0 6 は、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子を供給する図示しないホッパと、ホッパと粉体流路 2 0 2 とを連通する供給管 2 1 2 と、供給管 2 1 2 に設けられる電磁弁 2 1 3 とを備える。ホッパから供給されるトナーコア粒子および樹脂微粒子は、電磁弁 2 1 3 によって供給管 2 1 2 内の流路が開放されている状態において、供給管 2 1 2 を介して粉体流路 2 0 2 に供給される。粉体流路 2 0 2 に供給されるトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子は、回転攪拌手段 2 0 4 による攪拌によって、一定の粉体流動方向に流過する。また電磁弁 2 1 3 によって供給管 2 1 2 内の流路が閉鎖されている状態においては、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が粉体流路 2 0 2 に供給されない。

【 0 0 7 8 】

粉体回収部 2 0 7 には、回収タンク 2 1 5 と、回収タンク 2 1 5 と粉体流路 2 0 2 とを連通する回収管 2 1 6 と、回収管 2 1 6 に設けられる電磁弁 2 1 7 とを備える。電磁弁 2 1 7 によって回収管 2 1 6 内の流路が開放されている状態において、粉体流路 2 0 2 を流過するトナー粒子は回収管 2 1 6 を介して回収タンク 2 1 5 に回収される。また電磁弁 2 1 7 によって回収管 2 1 6 内の流路が閉鎖されている状態において、粉体流路 2 0 2 を流過するトナー粒子は回収されない。

【 0 0 7 9 】

上述のような回転攪拌装置 2 0 1 を用いる被覆工程 S 3 は、温度調整工程 S 3 a と、樹脂微粒子付着工程 S 3 b と、噴霧工程 S 3 c と、膜化工程 S 3 d と、回収工程 S 3 e とを含む。噴霧工程 S 3 c および膜化工程 S 3 d は、成膜化工程に相当する。

10

20

30

40

50

【0080】

(3) - 1、温度調整工程 S 3 a

ステップ S 3 a の温度調整工程では、回転攪拌手段 2 0 4 を回転させながら、粉体流路 2 0 2 内および回転攪拌手段 2 0 4 の温度をこれらの外側に配設した温度調整用ジャケットに媒体を通じることによって所定の温度に調整する。これによって、粉体流路 2 0 2 内の温度を後述する樹脂微粒子付着工程 S 3 b において投入されるトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が軟化変形しない温度以下に制御することができる。

【0081】

本工程では、粉体流路 2 0 2 内の一部だけでなく、粉体流路 2 0 2 内全体および回転攪拌手段 2 0 4 が温度調整されることが好ましい。これによって、粉体流路の一部だけが温度調整される場合より、トナーコア粒子へのポリエステル樹脂微粒子の付着および膜化が円滑に進み、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の粉体流路内壁面への付着を一層抑制できるので、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が付着して粉体流路 2 0 2 内が狭くなることを抑制できる。したがって、トナーコア粒子にポリエステル樹脂微粒子が均一に被覆し、膜状態や粒度分布が均一なカプセルトナーを長時間にわたってより安定して製造することができる。

10

【0082】

(3) - 2、樹脂微粒子付着工程 S 3 b

ステップ S 3 b の樹脂微粒子付着工程では、回転攪拌手段 2 0 4 の回転軸部材 2 1 8 が回転する状態で、粉体投入部 2 0 6 からトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子を粉体流路 2 0 2 に供給する。粉体流路 2 0 2 に供給されたトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子は、回転攪拌手段 2 0 4 によって攪拌され、粉体流路 2 0 2 の粉体流過部 2 0 9 を矢符 2 1 4 方向に流動する。これによって、ポリエステル樹脂微粒子がトナーコア粒子表面に付着し、カプセル粒子が形成される。

20

【0083】

(3) - 3、噴霧工程 S 3 c

ステップ S 3 c の噴霧工程では、流動状態にあるトナーコア粒子とポリエステル樹脂微粒子との付着を補助し、それらの粒子を溶解せず、可塑化させる効果のある可塑化液体を噴霧手段 2 0 3 からキャリアガスによって噴霧する。可塑化液体は、送液ポンプによって一定流量で噴霧手段 2 0 3 に送液され、噴霧手段 2 0 3 によって噴霧された可塑化液体はガス化し、トナーコア粒子および樹脂微粒子表面にガス化した液体が展延する。これによってカプセル粒子が可塑化する。

30

【0084】

(可塑化液体)

トナーコア粒子とポリエステル樹脂微粒子との付着を補助し、それらの粒子を溶解せず可塑化させる効果のある可塑化液体としては、特に限定されないけれども、可塑化液体の噴霧後にカプセル粒子から除去される必要があるため、蒸発し易い液体であることが好ましい。このような液体としては、たとえば、エタノール、1 - プロパノール、イソプロパノール、ブタノールおよびペンタノールなどのアルコール、ならびにオクタン、ノナン、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンなどの炭化水素が挙げられる。またこれらの液体は、被覆材料であるポリエステル樹脂微粒子のトナーコア粒子に対する濡れ性を高めることができ、トナーコア粒子の表面全面または大部分にポリエステル樹脂微粒子を付着させ、変形および膜化させることが容易となる。さらにこれらの液体は蒸気圧が大きいので、除去するときの乾燥時間を一層短縮することができ、トナーコア粒子同士の凝集を抑制することができる。

40

【0085】

可塑化液体の粘度は、5 c P 以下であることが好ましい。粘度が 5 c P 以下の液体で好ましいものとしてアルコールが挙げられる。前記アルコールのうち、粘度が 5 c P 以下のアルコールとしては、エタノール、プロパノールなどが挙げられる。これらのアルコールは粘度が小さく、また蒸発しやすいので、可塑化液体が前記アルコールを含むことによ

50

て、噴霧手段 203 から噴霧される可塑化液体の噴霧液滴径が粗大化することなく、微細な液滴径の可塑化液体の噴霧が可能となる。また均一な液滴径の可塑化液体の噴霧が可能となる。カプセル粒子と液滴との衝突時には、さらに液滴の微細化を促進することができる。これによって、カプセル粒子表面を均一にぬらし、馴染ませて、衝突エネルギーとの相乗効果でポリエステル樹脂微粒子を軟化し、均一性に優れたカプセルトナーを得ることができる。

【0086】

可塑化液体の粘度は、25 において測定される。可塑化液体の粘度は、たとえば、コーンプレート型回転式粘度計によって測定することができる。

【0087】

可塑化液体は、ガス排出部 222 において濃度センサによって測定されるガス化された可塑化液体の濃度が 3 % 以下となるように噴霧されることが好ましい。このような濃度になるように、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の物性および量、ならびに回転攪拌装置 201 のスケールに応じて可塑化液体の噴霧速度を適宜変更する。

【0088】

(架橋剤)

本実施形態において、可塑化液体には、ポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂同士を架橋する架橋剤が含まれている。架橋剤としては、イソシアネート化合物が好ましい。ポリエステル樹脂は、多くの末端水酸基を有するので、ポリエステル樹脂微粒子表面に含まれるポリエステル樹脂の末端水酸基とイソシアネート化合物とは反応性が高く、架橋構造を形成しやすい。また、架橋反応が適度な反応速度で進行するので、架橋時間を長くする必要がなく、成膜化工程においてカプセルトナー同士の凝集を防止できる。

【0089】

イソシアネート化合物としては、1 分子中に 2 つのイソシアネート基を有する 2 置換のイソシアネート化合物を好ましく使用できる。ポリエステル樹脂の末端水酸基とウレタン結合して架橋構造を形成するためには 1 分子中にイソシアネート基が 2 つ以上必要であるが、1 分子中にイソシアネート基が 3 つ以上存在してもイソシアネート基とポリエステル樹脂の末端水酸基との反応性が低くなり、イソシアネート基が多いほど未反応のままのイソシアネート基が残存しやすくなる。未反応のイソシアネート基が空気中の水分と反応することでカプセルトナーが吸湿すると、保存性の低下が起こる可能性がある。

【0090】

2 置換のイソシアネート化合物としては、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタンおよび 1,12-ジイソシアナトドデカンなどが挙げられる。また、イソシアネート化合物は 1 種類のみを用いても良く、数種類組み合わせ用いても良い。

【0091】

イソシアネート化合物の濃度は 20 重量% 以下が好ましく、1 重量% 以上 20 重量% 以下がより好ましい。これによって、トナーコア粒子を被覆している複数のポリエステル樹脂微粒子表面に、イソシアネート化合物を均一に塗布することが可能となり、成膜化工程においてカプセルトナー同士の凝集を防止できる。イソシアネート化合物の濃度が 1 重量% 未満の場合は架橋に時間が掛かるので、成膜化工程の時間を長くする必要があり、カプセルトナー同士の凝集が発生しやすくなる。イソシアネート化合物の濃度が 20 重量% を超える場合は、20 重量% 以下の場合より架橋が早く進むので成膜化時間を短くできるが、成膜化時間を短くしすぎると、カプセル粒子表面のポリエステル樹脂微粒子が十分に膜化されないおそれがある。

【0092】

イソシアネート化合物は、炭素数が 5 以上 8 以下の炭化水素、または炭素数が 2 以上 4 以下のアルコールと混合して噴霧することが好ましい。炭素数が 5 未満の炭化水素は室温での揮発性が極めて高く、取り扱いが困難である。また、炭素数が 8 を超える炭化水素は、可塑化液体の噴霧を停止してカプセルトナーを乾燥させる際の処理温度を高くするか、

10

20

30

40

50

処理時間を長くとする必要があるので、凹凸が無くなってカプセルトナー表面が滑らかになり、球形化され、感光体や転写ベルトでのクリーニング不良が発生するおそれがある。

【0093】

炭素数が2未満のアルコールはイソシアネート化合物との反応性が高く、塗布する前にイソシアネート基が反応してしまう。また、炭素数が4を超えるアルコールは、樹脂の溶解性が高く、得られるカプセルトナーの表面が滑らかになり、球形化されるので、感光体や転写ベルトでのクリーニング不良が発生するおそれがある。

【0094】

(キャリアガス)

キャリアガスとしては、圧縮エアなどを用いることができる。キャリアガスの好ましい流量は、回転攪拌装置201のスケールとトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の量とによって異なる可塑化液体の噴霧速度に依存し、可塑化液体の噴霧速度に合わせて適宜調整する。

【0095】

本工程では、粉体流路202においてカプセル粒子の流動速度が安定してから、噴霧手段203から可塑化液体の噴霧を開始することが好ましい。これによって、カプセル粒子に液体を均一に噴霧することができるので、膜状態や粒度分布が均一なカプセルトナーの収率を向上させることができる。

【0096】

二流体ノズルの軸線方向である可塑化液体噴霧方向と、粉体流路202においてカプセル粒子が流動する方向である粉体流動方向との成す角度は、 0° 以上 45° 以下であることが好ましい。がこのような範囲内であると、可塑化液体の液滴が粉体流路202内壁で反跳することが防止され、カプセルトナーの収率を一層向上することができる。噴霧手段203からの可塑化液体噴霧方向と、粉体流動方向との成す角度が 45° を超えると、可塑化液体の液滴が粉体流路202内壁で反跳しやすくなり、可塑化液体が滞留しやすくなりカプセルトナー粒子の凝集が発生して収率が悪化する。二流体ノズルは、粉体流路202の外壁に形成される開口に挿通されて設けられる。

【0097】

また二流体ノズルによって噴霧した可塑化液体の拡がり角度は、 20° 以上 90° 以下であることが好ましい。拡がり角度がこの範囲から外れると、カプセル粒子に対する可塑化液体の均一な噴霧が困難となるおそれがある。

【0098】

(3) - 4、膜化工程S3d

ステップS3dの膜化工程では、可塑化液体を噴霧しながら、カプセル粒子表面にシェル層が形成されるまで所定温度で回転攪拌手段204の攪拌を続け、カプセル粒子を流動させる。

【0099】

本工程では、回転攪拌装置201による温度調整と循環と攪拌による衝撃力との相乗効果、さらに攪拌による熱的エネルギーによって、カプセル粒子表面のポリエステル樹脂微粒子が軟化して連続した膜となり、さらにポリエステル樹脂の末端水酸基とイソシアネート化合物とが架橋反応することによってウレタン結合が形成される。

【0100】

(3) - 5、回収工程S3e

ステップS3eの回収工程では、噴霧手段203からの可塑化液体の噴霧を終了し、回転攪拌手段204の回転を停止させて、粉体回収部207からカプセルトナーを装置外に排出し、カプセルトナーを回収する。

【0101】

以上のようにしてカプセルトナーが製造されるが、ステップS3a～S3eを含む被覆工程S3において、回転攪拌手段204の最外周の周速度は、 30 m/s 以上に設定されるのが好ましく、 50 m/s 以上に設定されるのがさらに好ましい。回転攪拌手

10

20

30

40

50

段 204 の最外周とは、回転攪拌手段 204 の回転軸部材 218 が延びる方向に垂直な方向において、回転軸部材 218 の軸線との距離がもっとも長い回転攪拌手段 204 の部分 204 a である。回転時の回転攪拌手段 204 の最外周における周速が 30 m / s e c 以上であることによって、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子およびカプセル粒子を孤立流動させることができる。最外周における周速度が 30 m / s e c 未満であると、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子およびカプセル粒子を孤立流動させることができないためトナーコア粒子にシェル層を均一に被覆することができなくなる。

【0102】

被覆工程 S3 において、粉体流路 202 内の温度は、トナーコア粒子のガラス転移温度以下に設定されるが、30 以上トナーコア粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。粉体流路 202 内の温度は、トナーコア粒子の流動によって、粉体流路 202 内のどの部分においてもほぼ均一となる。粉体流路 202 内の温度がトナーコア粒子のガラス転移温度を超えると、粉体流路 202 内でトナーコア粒子が軟化し過ぎ、トナーコア粒子の凝集が発生するおそれがある。また粉体流路 202 内の温度が 30 未満であると、分散液の乾燥速度が遅くなり生産性が低下し、さらにポリエステル樹脂微粒子に含まれるポリエステル樹脂の末端水酸基と架橋剤との反応が進行しにくくなるおそれがある。したがってトナーコア粒子の凝集を防止し、また十分に架橋させるために、粉体流路 202 および回転攪拌手段の温度をトナーコア粒子のガラス転移温度以下に維持すべく、内径が粉体流路管の外径よりも大きい温度調整用ジャケットを粉体流路管および回転攪拌手段 204 の外側の少なくとも一部に配設してその空間に冷却媒または加温媒を通じて温度調整する機能を備えた装置を設けることが必要である。

【0103】

架橋剤としてイソシアネート化合物を用いた場合、粉体流路 202 内の温度は 35 以上 60 以下が好ましい。粉体流路 202 内の温度が 35 未満では、ポリエステル樹脂の末端水酸基とイソシアネート基とが反応しにくい。粉体流路 202 内の温度が 60 を超えると、得られるカプセルトナーにおいて表面が滑らかになり、球形化されるので、感光体や転写ベルトでのクリーニング不良が発生するおそれがある。

【0104】

前述のように、回転攪拌手段 204 は、回転軸部材 218 の回転に伴って回転する回転盤 219 を含み、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子およびカプセル粒子は、回転盤 219 に対して垂直に回転盤 219 と衝突することが好ましく、回転盤 219 に対して垂直に回転軸部材 218 と衝突することがより好ましい。これによって、トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子およびカプセル粒子が回転盤 219 に対して平行に衝突するよりトナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子およびカプセル粒子を十分に攪拌することができるので、トナーコア粒子にポリエステル樹脂微粒子からなる膜をより均一に被覆することができ、シェル層が均一に被覆したカプセルトナーの収率をより一層向上させることができる。

【0105】

噴霧された可塑化液体は、粉体流路 202 内が一定のガス濃度になるようにガス化されることが好ましい。これによって、粉体流路内のガス化した可塑化液体の濃度を一定に保ち、ガス化した可塑化液体の濃度を一定に保っていない場合より、可塑化液体の乾燥速度を速めることができるので、未乾燥の可塑化液体が残存しているトナー粒子が他のトナー粒子に付着することを防止することができ、カプセルトナー粒子の凝集を一層抑制することができる。したがって、シェル層が均一に被覆したカプセルトナーの収率をより一層向上させることができる。

【0106】

ガス排出部 222 において濃度センサによって測定されるガス化された可塑化液体の濃度は、3% 以下程度であることが好ましい。ガス化された可塑化液体の濃度が 3% 以下程度であることによって、可塑化液体の乾燥速度を十分に大きくすることができるので、可塑化液体が残存している未乾燥のカプセルトナー粒子が他のカプセルトナー粒子に付着す

10

20

30

40

50

ることを防止することができ、カプセルトナー粒子の凝集を防止することができる。またガス排出部 2 2 2 において、ガス化された可塑化液体の濃度は、濃度センサで 0 . 1 % 以上 3 . 0 % 以下であることがさらに好ましい。噴霧速度がこのような範囲であると、生産性を低下させることなく、カプセルトナー粒子の凝集を防止することができる。

【 0 1 0 7 】

ガス化した可塑化液体は、粉体流路内でのガス濃度が一定になるように貫通孔 2 2 1 を通って粉体流路外へ排出されることが好ましい。これによって、粉体流路内のガス化した可塑化液体の濃度を一定に保ち、ガス化した可塑化液体の濃度を一定に保っていない場合より、可塑化液体の乾燥速度を速めることができるので、未乾燥の可塑化液体が残存しているカプセルトナー粒子が他のカプセルトナー粒子に付着することを防止することができ、カプセルトナー粒子の凝集を一層抑制することができる。したがって、シェル層が均一に被覆したカプセルトナーの収率をより一層向上させることができる。

10

【 0 1 0 8 】

これまでに述べてきたように、本実施形態のカプセルトナーの製造方法は、回転攪拌装置 2 0 1 を用いる。この回転攪拌装置 2 0 1 は少なくとも循環手段と温度調整手段と噴霧手段 2 0 3 とを備える。噴霧手段 2 0 3 は、トナーコア粒子とポリエステル樹脂微粒子との付着を補助するための可塑化液体を液管から噴霧し、空気管からキャリアガスを噴霧する二流体ノズルを含む。二流体ノズルは、液管と空気管とを含み、液管および空気管の軸が一致するよう空気管の内部に液管が挿入されており、液管および空気管の中心がずれないようにそれらの管の少なくとも一部が固定されている。

20

【 0 1 0 9 】

回転攪拌装置 2 0 1 内では、温度調整を行い、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子を粉体流路内で繰り返し循環させられながら、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子の付着を補助する可塑化液体を二流体ノズルから一定速度で噴霧する。この際、循環手段と温度調整手段との相乗効果でポリエステル樹脂微粒子を可塑化しトナーコア粒子表面を膜化することができる。このようなカプセルトナーの製造方法において、液管および空気管の中心がずれない構造の二流体ノズルを用いることで、循環風、ならびに循環しているトナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子が二流体ノズルに衝突しても液管および空気管の中心がずれないように防止できる。そのため、空気管先端の断面において、噴霧される単位面積当たりのキャリアガスの量が一定になり安定するので、噴霧される可塑化液体の方向および噴霧量が変化することを抑制でき、安定な噴霧状態を維持することができる。したがって、粉体流路内の可塑化液体濃度を一定に保つことができ、膜状態や粒度分布が均一なカプセルトナーを長時間にわたって安定して製造することができる。

30

【 0 1 1 0 】

回転攪拌装置 2 0 1 としては、上記の構成に限定されることなく、種々の変更が可能である。たとえば、温度調整用ジャケットは粉体流過部 2 0 9 と攪拌部 2 0 8 との外側の全面に設けられてもよく、粉体流過部 2 0 9 または攪拌部 2 0 8 の外側の一部に設けられてもよい。粉体流過部 2 0 9 と攪拌部 2 0 8 との外側の全面に温度調整用ジャケットが設けられると、トナーコア粒子の粉体流路 2 0 2 内壁への付着を一層確実に防止することができる。

40

【 0 1 1 1 】

回転攪拌装置 2 0 1 のようなカプセルトナーを製造する装置は、市販品の攪拌装置と噴霧手段とを組合せて得ることもできる。粉体流路および回転攪拌手段を備える市販の攪拌装置としては、たとえば、ハイブリダイゼーションシステム（商品名、株式会社奈良機械製作所製）などが挙げられる。このような攪拌装置内に液体噴霧ユニットを取付けることによって、カプセルトナーを製造する装置とすることができる。

【 0 1 1 2 】

(4) カプセルトナー

上記のような本発明の第 2 の実施形態であるカプセルトナーの製造方法で製造されたカプセルトナーは、ポリエステル樹脂微粒子の被覆量が均一であり、個々のカプセルトナー

50

粒子間における帯電特性などのカプセルトナー特性が均一である。また、カプセルトナー表面のシェル層による内包成分保護効果が発揮されるので耐久性に優れる。このようなカプセルトナーを用いて画像を形成すると、高精細であり、濃度むらのない良好な画質の画像を安定して形成することができる。

【0113】

前記カプセルトナーには、外添剤が添加されてもよい。外添剤としては公知のものを使用でき、たとえば、シリカ、酸化チタンなどが挙げられる。またこれらは、シリコン樹脂、シランカップリング剤などによって表面処理されていることが好ましい。外添剤の使用量は、カプセルトナー100重量部に対して1～10重量部であることが好ましい。

【0114】

3、2成分現像剤

(1) 2成分現像剤

本発明の2成分現像剤は、前記カプセルトナーとキャリアとを含む。そのため、本実施形態の2成分現像剤は、感光体フィルミングが発生しにくく、クリーニング性が良好で、高画質な画像形成を行うことが可能である。

【0115】

本実施形態の2成分現像剤は、ナウターミキサーなどの混合機でカプセルトナーとキャリアとを混合することによって作製できる。カプセルトナーは、キャリア100重量部に対してたとえば3～15重量部の割合で混合される。

【0116】

本実施形態の2成分現像剤において、キャリアのカプセルトナー被覆率は40～70%であることが好ましい。キャリアのカプセルトナー被覆率が40%未満であると十分な画像濃度を得ることができない場合がある。キャリアのカプセルトナー被覆率が70%を超えると、攪拌ローラによる補給されたカプセルトナーの混ざり込みが不十分となり、帯電不良によって画像上にかぶりが発生する場合がある。

【0117】

(2) キャリア

キャリアとしては、たとえばキャリア芯材表面が樹脂層で被覆された樹脂被覆キャリアを用いることができる。

【0118】

(キャリアの作製方法)

キャリアは、スプレー法、流動床法、およびニードルコーター法など公知の方法においてキャリア芯材であるフェライトやマグネタイトを樹脂で被覆することによって作製できる。具体的には、トルエンやキシレンなどに樹脂を溶解した有機溶媒溶液中にキャリア芯材を浸漬させる浸漬法、有機溶媒溶液をキャリア芯材に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で有機溶媒溶液を噴霧する流動床法、ニードルコーター中でキャリア芯材と有機溶媒溶液とを混合し、溶剤を除去するニードルコーター法などが挙げられる。

【0119】

有機溶媒溶液には、必要に応じて、樹脂とともに抵抗値制御用の導電剤が添加されてもよい。キャリア芯材表面に被覆された樹脂は、固定式加熱装置またはオーブンで180～280に加熱して熱硬化させる。

【0120】

(キャリア芯材)

キャリア芯材としては、公知のフェライト粒子が使用できる。具体的には、亜鉛系フェライト、ニッケル系フェライト、銅系フェライト、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-マグネシウム系フェライト、銅-マグネシウム系フェライト、マンガン-亜鉛系フェライト、マンガン-銅-亜鉛系フェライカプセルトナーなどが挙げられる。

【0121】

これらのフェライト粒子は、公知の方法で作製できる。たとえば、 Fe_2O_3 およびMg

10

20

30

40

50

(OH)₂などのフェライト原料を混合し、この混合粉を加熱炉で加熱して仮焼する。得られた仮焼品を冷却後、振動ミルで平均粒径が約2 μm以下の粒子となるように粉碎し、粉碎粉に分散剤と水とを加えてスラリーを作製する。このスラリーを湿式ボールミルで湿式粉碎し、得られる懸濁液をスプレードライヤーで造粒乾燥することによってフェライト粒子を作製することができる。

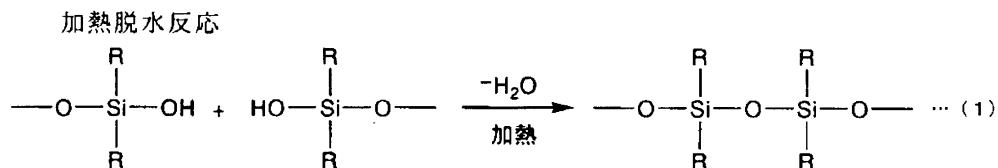
【0122】

(樹脂層)

樹脂層は、キャリア芯材表面に形成される。樹脂層に含まれる樹脂としては、公知の樹脂材料が使用できる。具体的には、シリコン樹脂やアクリル樹脂などを挙げることができるが、表面エネルギーが低く、外添剤や離型剤が付着し難い熱硬化性ストレートシリコン樹脂を用いることが好ましい。熱硬化性ストレートシリコン樹脂としては、ジメチルシリコン樹脂、メチルフェニルシリコン樹脂およびメチルヒドロジェンシリコン樹脂が挙げられる。熱硬化性ストレートシリコン樹脂は、下記式(1)に示すように、Si原子に結合する水酸基同士が加熱脱水反応などによって架橋して硬化する公知のシリコン樹脂である。

【0123】

【化1】



(式中、複数のRは同一または異なって1価の有機基を示す。)

【0124】

1価の有機基Rは、たとえばメチル基、フェニル基、エチル基、プロピル基であり得るが、メチル基が好ましい。Rがメチル基である架橋型シリコン樹脂は架橋構造が緻密であることから、撥水性、耐湿性などの良好なキャリアが得られる。ただし、架橋構造が緻密になりすぎると、樹脂層が脆くなる傾向があるので、架橋型シリコン樹脂の分子量の選択が重要である。

【0125】

樹脂層には、キャリアの体積抵抗率値を制御するために、導電剤を含ませてもよい。導電剤としては、たとえば、酸化ケイ素、アルミナ、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン、酸化スズ、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどが挙げられる。これらの導電剤の中でも、作製安定性、コスト、電気抵抗の低さという観点からカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの種類は特に限定されないが、DBP(ジブチルフタレート)吸油量が90~170 ml/100gの範囲にあるものが、作製安定性に優れる点で好ましい。また、一次粒径(走査型電子顕微鏡を用いてたとえば約200個を測定した個数平均値)として50 nm以下のものが分散性に優れるため特に好ましい。導電剤は1種を単独で使用でき、または2種以上を併用できる。導電剤の添加量としては、樹脂100重量部に対して0.1~20重量部が好ましい。

【0126】

(キャリア)

キャリアの体積平均粒径としては、30 μm以上50 μm以下であることが好ましい。30 μmより小さいと、現像時に現像ローラから感光体にキャリアが移動することにより、得られる画像に白抜けが発生し、50 μmを超えると、ドット再現性が悪くなり、画像が粗くなる。

【0127】

キャリアの体積平均粒径は、レーザ回折散乱法により測定される。レーザ回折散乱法による体積平均粒径の測定は、たとえば、粒度分布測定装置MT3300(日機装株式会社

10

20

30

40

50

製)を用いて行うことができる。

【実施例】

【0128】

<物性測定方法>

[結着樹脂およびトナーコア粒子のガラス転移温度]

示差走査熱量計(商品名: DSC220、セイコー電子工業株式会社製)を用い、日本工業規格(JIS)K7121-1987に準じ、試料1gを昇温速度毎分10で加熱してDSC曲線を測定した。得られたDSC曲線のガラス転移に相当する吸熱ピークの高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ピークの立ち上がり部分から頂点までの曲線に対して勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度(Tg)として求めた。

10

【0129】

[結着樹脂の軟化温度]

流動特性評価装置(商品名: フローテスターCFT-100C、株式会社島津製作所製)において、荷重20kgf/cm²(9.8×10⁵Pa)を与えて試料1gがダイ(ノズル口径1mm、長さ1mm)から押出されるように設定し、昇温速度毎分6で加熱し、ダイから試料の半分量が流出したときの温度を求め、軟化温度(Tm)とした。

【0130】

[離型剤の融点]

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

20

【0131】

[トナーコア粒子、ポリエステル樹脂微粒子、カプセルトナーの体積平均粒径]

電解液(商品名: ISOTON-II、ベックマン・コールター社製)50mlに、試料20mgおよびアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム1mlを加え、超音波分散器(商品名: 卓上型2周波超音波洗浄器VS-D100、アズワン株式会社製)によって超音波周波数20kHzで3分間分散処理して測定用試料を調製した。この測定用試料について、粒度分布測定装置(商品名: MultiSizer3、ベックマン・コールター社製)を用い、アパーチャ径: 100μm、測定粒子数: 50000カウントの条件下に測定を行い、試料粒子の体積粒度分布から体積平均粒径を求めた。

30

【0132】

[キャリアコア粒子の体積平均粒径]

キャリアの体積平均粒径は、レーザ回折散乱法によって求めた。

【0133】

[キャリアコア粒子の体積抵抗率]

キャリアコア粒子の体積抵抗率は、ブリッジ法によって求めた。

【0134】

(実施例1)

[トナーコア粒子作製工程S1]

トナーコア粒子原料およびその添加量を以下とする。

・ポリエステル樹脂(商品名: ダイヤクロン、三菱レイヨン株式会社製、ガラス転移温度55、軟化温度100) 87.5%(100重量部)

・着色剤(C.I. Pigment Blue 15:3)

5.0%(5.7重量部)

・離型剤(カルナウバワックス、融点82)

6.0%(6.9重量部)

・帯電制御剤(商品名: ポントロンE84、オリエント化学工業株式会社)

1.5%(1.7重量部)

40

【0135】

50

以上の各構成成分を、ヘンシェルミキサ（商品名：FM20C、三井鉱山株式会社製）にて前混合した後、二軸押出混練機（商品名：PCM65、株式会社池貝製）にて溶融混練した。この溶融混練物をカッティングミル（商品名：VM-16、オリエント株式会社製）で粗粉碎した後、ジェットミル（ホソカワミクロン株式会社製）にて微粉碎し、さらに風力分級機（ホソカワミクロン株式会社製）で分級することによって、体積平均粒径が $6.5\mu\text{m}$ であり、ガラス転移温度が 56 であるトナーコア粒子を作製した。

【0136】

〔樹脂微粒子調製工程S2〕

テレフタル酸とビスフェノールAとを重合したものを凍結乾燥して樹脂微粒子とすることによって、体積平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ であるポリエステル樹脂微粒子（ガラス転移温度 65 、軟化温度 117 ）を得た。

10

【0137】

〔被覆工程S3〕

図2, 3に示す装置に準ずるハイブリダイゼーションシステム（商品名：NHS-1型、株式会社奈良機械製作所製）に、噴霧手段を取付けた装置を用いた。可塑化液体としては 15% ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液を用いた。液体噴霧ユニットとしては、送液ポンプ（商品名：SP11-12、株式会社フロム製）を通して図5に示す二流体ノズルに可塑化液体を定量送液するように送液ポンプと二流体ノズルとを接続したものを使用した。二流体ノズルの液管の内径は、 1.0mm であり、空气管の内径は、 3.0mm であり、液管の内径に対する空气管の内径の比率は、 $1:3$ である。また、付着防止部材の角度 θ_1 , θ_2 は、それぞれ 50° である。可塑化液体の噴霧速度および可塑化液体がガス化した液体ガスの排出速度は、市販のガス検知器（商品名：XP-3110、新コスモス電機株式会社製）を使用して観察した。

20

【0138】

温度調整用ジャケットは、粉体流過部および攪拌部壁面の全面に設け、粉体流過部および攪拌部の温度が 50 になるように調整した。粉体流路には温度センサを取り付けた。樹脂微粒子付着工程S3bで、前記ハイブリダイゼーションシステムの回転攪拌手段の最外周における周速度を 100m/sec とした。噴霧工程S3cおよび膜化工程S3dでも前記周速度を 100m/sec とした。また液体噴霧方向と、粉体流動方向とのなす角度が平行（ 0° ）になるように、二流体ノズルの取付け角度を設定した。

30

【0139】

このような装置によって、作製したトナーコア粒子 100 重量部とポリエステル樹脂微粒子 10 重量部とを 5 分間攪拌混合した後、トナーコア粒子およびポリエステル樹脂微粒子を攪拌、流動させた状態で可塑化液体を二流体ノズルから噴霧した。二流体ノズルからは、可塑化液体を噴霧速度毎分 1.0g で噴霧し、エアの流量は毎分 5L とした。 30 分間噴霧してポリエステル樹脂微粒子をトナーコア粒子表面に膜化させた。その後、可塑化液体の噴霧を停止して 10 分間攪拌し、実施例1のカプセルトナーを得た。このとき貫通孔およびガス排出部を通じて排出された可塑化液体の排出濃度は約 $2.8\text{Vol}\%$ で安定していた。また粉体流路内へ流すエア流量は、回転軸部から粉体流路内に流すエア流量を毎分 5L に調節して、二流体ノズルからのエア流量と合計して毎分 10L を流した。

40

【0140】

（実施例2）

被覆工程S3で、 15% ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに 20% ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例2のカプセルトナーを得た。

【0141】

（実施例3）

被覆工程S3で、 15% ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに 22% ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例3のカプセルトナーを得た。

50

【 0 1 4 2 】

(実施例 4)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%1,5-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチル-ペンタンのエタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例4のカプセルトナーを得た。

【 0 1 4 3 】

(実施例 5)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%ヘキサメチレンジイソシアネートのt-ブタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例5のカプセルトナーを得た。

10

【 0 1 4 4 】

(実施例 6)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%ヘキサメチレンジイソシアネートの3-ペンタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例6のカプセルトナーを得た。

【 0 1 4 5 】

(実施例 7)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%ヘキサメチレンジイソシアネートのn-ペンタン溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例7のカプセルトナーを得た。

20

【 0 1 4 6 】

(実施例 8)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%ヘキサメチレンジイソシアネートのn-オクタン溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例8のカプセルトナーを得た。

【 0 1 4 7 】

(実施例 9)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%ヘキサメチレンジイソシアネートのn-ノナン溶液を噴霧したこと以外は実施例1と同様にして実施例9のカプセルトナーを得た。

30

【 0 1 4 8 】

(実施例 10)

被覆工程 S 3 で、粉体流過部および攪拌部の温度が30 になるように調整したこと以外は実施例1と同様にして実施例10のカプセルトナーを得た。

【 0 1 4 9 】

(実施例 11)

被覆工程 S 3 で、粉体流過部および攪拌部の温度が35 になるように調整したこと以外は実施例1と同様にして実施例11のカプセルトナーを得た。

【 0 1 5 0 】

(実施例 12)

被覆工程 S 3 で、粉体流過部および攪拌部の温度が60 になるように調整したこと以外は実施例1と同様にして実施例12のカプセルトナーを得た。

40

【 0 1 5 1 】

(実施例 13)

被覆工程 S 3 で、粉体流過部および攪拌部の温度が65 になるように調整したこと以外は実施例1と同様にして実施例13のカプセルトナーを得た。

【 0 1 5 2 】

(実施例 14)

被覆工程 S 3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに15%1,4-ジイソシアナトブタンのエタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例1と

50

同様にして実施例 14 のカプセルトナーを得た。

【0153】

(実施例 15)

被覆工程 S3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりに 15%1,12-ジイソシアナトドデカンのエタノール溶液を噴霧したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 15 のカプセルトナーを得た。

【0154】

(比較例 1)

被覆工程 S3 で、15%ヘキサメチレンジイソシアネートのエタノール溶液の代わりにエタノールを噴霧したこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のカプセルトナーを得た。

10

【0155】

(比較例 2)

被覆工程 S3 の樹脂微粒子付着工程 S3b で、ハイブリダイゼーションシステムの回転攪拌手段の最外周における周速度を 100 m/sec から 160 m/sec に変更したこと以外は比較例 1 と同様にして比較例 2 のカプセルトナーを得た。

【0156】

(2成分現像剤の作製)

キャリアを以下に示す方法によって作製した。

【0157】

フェライト原料として MgO 3 重量%、MnO 20 重量%および Fe₂O₃ 77 重量%をボールミルにて混合した後、ロータリーキルンにて 900 で仮焼した。得られた仮焼粉を、粉碎媒体としてスチールボールを用いて湿式粉碎機により平均粒径 2 μm 以下にまで微粉碎した。得られたフェライト微粉末をスプレードライ方式により造粒し、造粒物を 1300 で焼成した。焼成後、クラッシャを用いて解砕し、体積平均粒径が 39 μm であり、体積抵抗率が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ であるフェライト成分からなるキャリアコア粒子を得た。

20

【0158】

次にキャリアコア粒子を被覆するための被覆用塗液を調製した。トルエン 100 重量部に対して熱硬化性ストレートシリコーン樹脂(数平均分子量: 12000、商品名: KR 271、信越化学工業株式会社製) 20 重量部と、カーボンブラック(一次粒径 25 nm、吸油量 150 ml/100 g) 1 重量部とを溶解および分散し、被覆用塗液を調製した。

30

【0159】

キャリアコア芯材 100 重量部と、調製した被覆用塗液 40 重量部とを、スプレー被覆装置(商品名: SPIRA COTA(登録商標)、岡田精工株式会社製)に投入し、60 分間コーティング処理を行ってトルエンを完全に蒸発除去し、前記フェライト成分からなるキャリアコア粒子を樹脂で被覆した。その後、240 に加熱して熱硬化性ストレートシリコーン樹脂を硬化させることによって、体積平均粒径が 40 μm であるキャリアを作製した。

40

【0160】

実施例 1 ~ 15 および比較例 1, 2 で得られたカプセルトナー 7 重量部と前記キャリア 93 重量部とをナウターミキサー(商品名: VL-0、ホソカワミクロン株式会社製)に投入し、40 分間攪拌混合することによって、2成分現像剤を作製した。

【0161】

<評価>

(保存性)

50 mL ポリ瓶(アイボーイ、株式会社アズワン社製)に、実施例 1 ~ 15 および比較例 1 ~ 2 で得られたカプセルトナー 20 g を充填し、温度 50、湿度 50% の環境下にて 48 時間放置した。その後、温度 25、湿度 50% の環境下においてトナーの流動性

50

を目視で観察した。トナーの流動性が初期と同等のものを とし、初期より若干劣るものの、トナー塊となっていないものを とし、トナー塊が存在するものを x と評価した。

【 0 1 6 2 】

(感光体フィルミング性、クリーニング性)

上記 2 成分現像剤を用いて、感光体フィルミング性およびクリーニング性を評価した。そのためまず上記 2 成分現像剤を用いて連続プリントテストを以下のようにして行った。

【 0 1 6 3 】

連続プリントテストには、画像形成装置(商品名が M X - 4 5 0 0 N のデジタルフルカラー複合機(シャープ株式会社製)の改造機)を用いた。画像形成装置の 4 つの画像形成ユニットのうち 1 つの画像形成ユニットのみを用い、これに上記 2 成分現像剤を充填した。画像形成装置の現像条件として、感光体の周速を 4 0 0 m m / 秒とし、現像ローラの周速 5 6 0 m m / 秒とし、感光体と現像ローラとのギャップを 0 . 4 5 m m とし、現像ローラと規制ブレードとのギャップを 0 . 4 m m に設定し、ベタ画像(1 0 0 % 濃度)における紙上のトナー付着量が 0 . 5 m g / c m ²、非画像部におけるトナー付着量が最も少なくなるように、感光体の表面電位および現像バイアスをそれぞれ調整した。試験紙として、A 4 サイズの電子写真用紙(マルチレシーバー、シャープドキュメントシステム社製)を使用した。このような条件でベタ画像を 5 0 0 0 0 (5 0 K) 枚印字した。5 0 K 枚印字後の感光体および 5 0 K 枚目の印字画像で感光体のフィルミング性を評価し、5 0 K 枚印字後の感光体および転写ベルト、ならびに 5 0 K 枚目の印字画像でクリーニング性を評価した。

10

20

【 0 1 6 4 】

感光体フィルミング性については、デジタルマイクロスコープ(商品名: V H X - 6 0 0、キーエンス株式会社製)を用い、感光体表面を倍率 2 0 0 倍にて目視で観察した。感光体上にフィルミングが発生しておらず、かつ印字後の試験紙に画質不良が発生していないものを とし、感光体上に若干フィルミングが発生しているものの、印字サンプルに画質不良が発生していないものを とし、感光体上にフィルミングが発生しており、かつ画質不良が発生しているものを x と評価した。

【 0 1 6 5 】

クリーニング性については、感光体表面および転写ベルト表面を目視で観察した。感光体上および転写ベルト上の両方においてクリーニング不良が発生しておらず、かつ印字後の試験紙においてもクリーニング不良が発生していないものを とし、感光体上ではクリーニング不良が発生しているものの、転写ベルト上においてはクリーニング不良が発生しておらず、印字後の試験紙においてクリーニング不良が発生しているものを とし、感光体上および転写ベルト上の両方においてクリーニング不良が発生しており、かつ印字後の試験紙においてもクリーニング不良が発生しているものを x と評価した。なお、印字後の試験紙における非画像部の黒すじの画像濃度が 0 . 3 以上であれば、印字後の試験紙にクリーニング不良が発生していると判断した。

30

評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

40

【表 1】

	可塑化液体		粉末流路内の温度 (°C)	周速度 (m/sec)	保存性 評価	フィルミニング性 評価	クリーニング性 評価
	架橋剤	溶媒 濃度 (%)					
実施例 1	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	50	100	○	○	○
実施例 2	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	50	100	○	○	○
実施例 3	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	50	100	△	○	○
実施例 4	1, 5-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチル-ペンタン	エタノール	50	100	△	○	○
実施例 5	ヘキサメチレンジイソシアネート	t-ブタノール	50	100	○	○	○
実施例 6	ヘキサメチレンジイソシアネート	3-ペンタノール	50	100	○	○	△
実施例 7	ヘキサメチレンジイソシアネート	n-ペンタン	50	100	○	○	○
実施例 8	ヘキサメチレンジイソシアネート	n-オクタン	50	100	○	○	○
実施例 9	ヘキサメチレンジイソシアネート	n-ノナン	50	100	○	○	△
実施例 10	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	30	100	○	△	○
実施例 11	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	35	100	○	○	○
実施例 12	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	60	100	○	○	○
実施例 13	ヘキサメチレンジイソシアネート	エタノール	65	100	○	○	△
実施例 14	1, 4-ジイソシアナトブタン	エタノール	50	100	○	○	○
実施例 15	1, 12-ジイソシアナトドデカン	エタノール	50	100	○	○	○
比較例 1	—	エタノール	50	100	△	×	○
比較例 2	—	エタノール	50	160	○	○	×

10

20

30

40

【0167】

< 評価結果 >

表 1 に示すように、本発明の実施例 1 ~ 15 で得られたカプセルトナーにおいては、保

50

存性が良好で、フィルミング性およびクリーニング性においても良好な結果が得られた。

【0168】

しかしながら、架橋剤の濃度が22%である可塑化液体を噴霧した実施例3では、保存性が少し低下した。これは、架橋剤の濃度が実施例1より大きいにもかかわらず可塑化液体の噴霧時間などの条件を実施例1と同じに設定したため、未反応のイソシアネート基が多くなり、その未反応のイソシアネート基が空気中の水分と反応したからだと考えられる。

【0169】

実施例4は、1分子中に3つのイソシアネート基を含む架橋剤を用いたことで未反応のイソシアネート基が多くなり、保存性が少し低下した。

10

【0170】

実施例6は、可塑化液体として炭素数が5のアルコールを用いたので、クリーニング性が少し低下した。

【0171】

実施例9は、可塑化液体として炭素数が9の炭化水素を用いたので、クリーニング性が低下した。

【0172】

実施例10は、粉体流路内の温度を30に設定したため、架橋反応が十分に進まず、感光体フィルミング性が少し低下した。

【0173】

実施例13は、粉体流路内の温度を65に設定し、形状が比較的球形のカプセルトナーが得られたため、クリーニング性が少し低下した。

20

【0174】

可塑化液体が架橋剤を含まない比較例1は、フィルミング性が低下した。

可塑化液体が架橋剤を含まず、回転攪拌手段の周速度を実施例より大きくした比較例2はクリーニング性が低下した。このことから、架橋剤を含まない可塑化液体を用いた場合であっても、回転攪拌手段の周速度を大きくすることで、ポリエステル樹脂微粒子を脱離しにくいカプセルトナーを得ることができるが、その代わりにシェル層の凹凸がなくなりクリーニング性が低下するので、架橋剤を用いることなく感光体フィルミング性とクリーニング性とを両立することは困難であることがわかった。

30

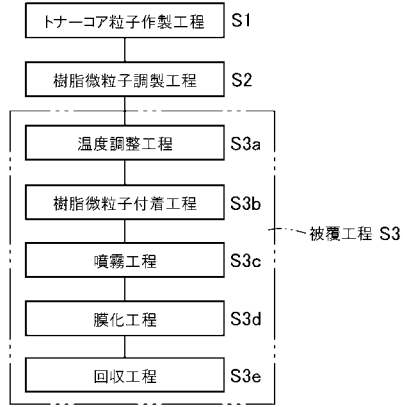
【符号の説明】

【0175】

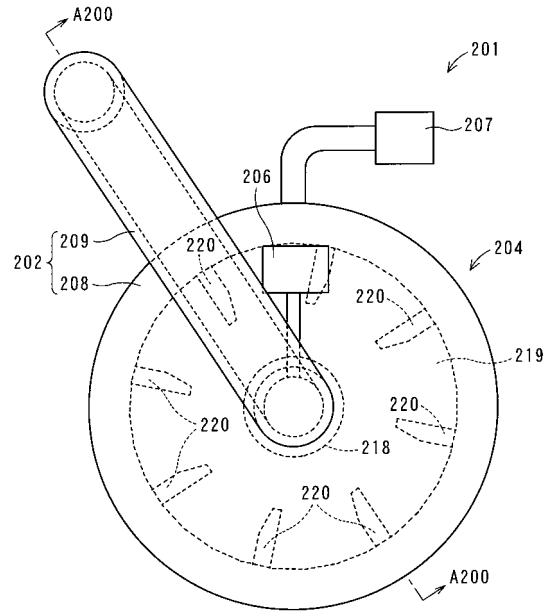
- 201 回転攪拌装置
- 202 粉体流路
- 203 噴霧手段
- 204 回転攪拌手段
- 206 粉体投入部
- 207 粉体回収部
- 220 攪拌羽根
- 230 二流体ノズル
- 231 液管
- 232 空気管
- 233 固定部材

40

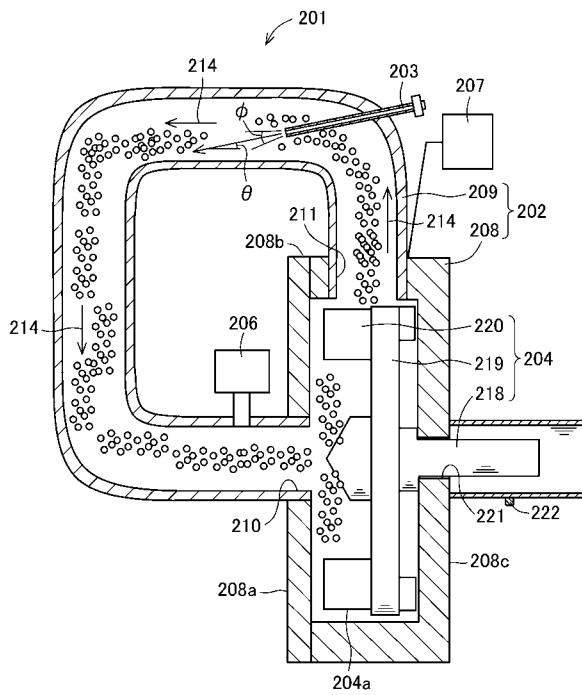
【図1】



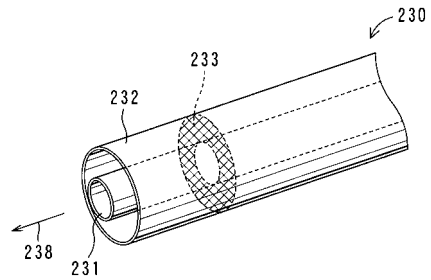
【図2】



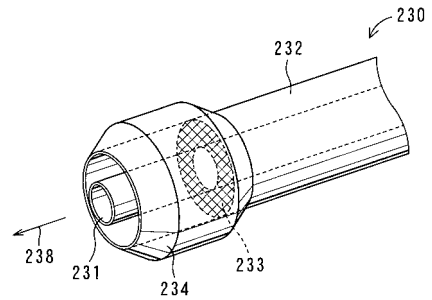
【図3】



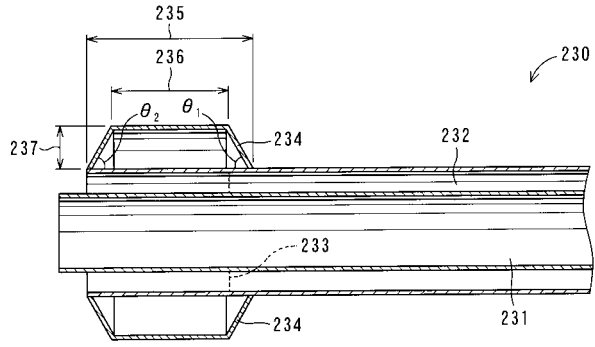
【図4】



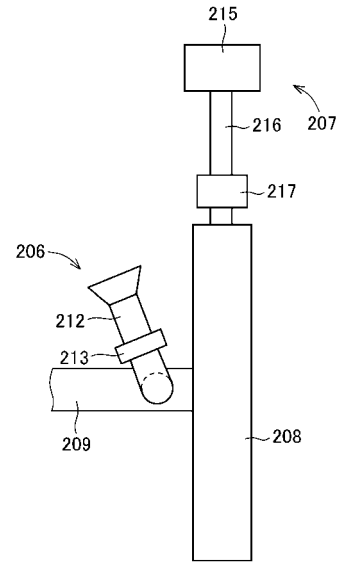
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8