

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5229606号
(P5229606)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
B01J	2/04	(2006.01)	B01J	2/04	
B05B	17/04	(2006.01)	B05B	17/04	

請求項の数 23 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2007-130295 (P2007-130295)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成19年5月16日(2007.5.16)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2008-286913 (P2008-286913A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成20年11月27日(2008.11.27)	(74) 代理人	100098626
審査請求日	平成22年1月12日(2010.1.12)		弁理士 黒田 壽
		(72) 発明者	法兼 義浩
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 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丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	渡辺 陽一郎
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法及びトナーの製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のノズルが形成された薄膜及び前記薄膜を振動させる電気機械変換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吐出させ、前記吐出されたトナー組成液の液滴を固化させるトナーの製造方法において、

前記ノズルの液滴を吐出する液吐出開口部の断面形状が円形または楕円形であり、

前記液吐出開口部の断面積が前記ノズルの前記トナー組成液との接液面開口部における断面積より小さく、

前記ノズル間ピッチが、前記ノズルの液吐出開口部口径の少なくとも3.0倍であることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項2】

請求項1に記載のトナーの製造方法において、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで漸次縮小する先細ノズルであることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のトナーの製造方法において、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで2段の円柱もしくは円錐台形状からなることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項4】

複数のノズルが形成された薄膜及び前記薄膜を振動させる電気機械変換手段で構成され

20

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吐出させ、前記吐出されたトナー組成液の液滴を粒子形成手段で固化させてトナー粒子を形成するトナーの製造装置において、

前記ノズルの液滴を吐出する液吐出開口部の断面形状が円形または楕円形であり、

前記液吐出開口部の断面積が前記ノズルの前記トナー組成液との接液面開口部における断面積より小さく、

前記ノズル間ピッチが、前記ノズルの液吐出開口部口径の少なくとも3.0倍であることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項5】

請求項4に記載のトナーの製造装置において、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで漸次縮小する先細ノズルであることを特徴とするトナーの製造装置。

10

【請求項6】

請求項4に記載のトナーの製造装置において、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで2段の円柱もしくは円錐台形状からなることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項7】

請求項4乃至6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ものであることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項8】

請求項4乃至7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20kHz以上2.0MHz未満のものであることを特徴とするトナーの製造装置。

20

【請求項9】

請求項4乃至8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、前記電気機械変換手段により発生する音圧の変位量が10kPa以上500kPa以下の前記薄膜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10】

請求項4乃至9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前記薄膜の振動方向変位Lの最大値L_{max}と最小値L_{min}の比 $R = L_{max} / L_{min}$ 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装置。

30

【請求項11】

請求項4乃至10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5～500μmの金属薄膜で形成されていることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項12】

請求項4乃至11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個乃至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。

40

【請求項13】

請求項4乃至11のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記粒子形成手段は、トナー組成液の液滴を乾燥して固化する溶媒除去部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14】

請求項13に記載のトナーの製造装置において、前記溶媒除去部は、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を特徴とするトナーの製造装置。

【請求項15】

請求項14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

50

特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 16】

請求項 4 乃至 15 のいずれかに記載のトナーの製造装置において、前記粒子形成手段で形成されたトナー粒子の電荷を除電する除電手段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 17】

請求項 16 に記載のトナーの製造装置において、前記除電手段は軟 X 線照射を行う手段であることを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 18】

請求項 16 に記載のトナーの製造装置において、前記除電手段はプラズマ照射を行う手段であることを特徴とするトナーの製造装置。

10

【請求項 19】

請求項 4 乃至 18 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トナー捕集手段を備えることをトナーの製造装置。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のトナーの製造装置において、前記トナー捕集手段は、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ことを特徴とするトナーの製造装置。

【請求項 21】

請求項 19 又は 20 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。

20

【請求項 22】

請求項 19 乃至 21 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が前記気流によって移送されるトナー貯蔵部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 23】

請求項 22 に記載のトナーの製造装置において、前記トナー捕集手段と、前記トナー貯蔵部と、前記トナー捕集手段及びトナー貯蔵部をつなぐチューブ部材とを備え、前記トナー捕集手段、チューブ部材及びトナー貯蔵部が導電性の材料で形成されて、電気的に接地されていることを特徴とするトナーの製造装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、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現像剤として使用されるトナーの製造方法及びトナーの製造装置に関するものである。

【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て静電荷像を可視化した後、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て定着工程において転写媒体に定着される。この像担持体の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。

40

【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解混練した後、微粉碎したものの、いわゆる粉碎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

50

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製造方法が特許文献 1 に開示されている。この製造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。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、前記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として、必ずしも製造方法として満足のいくものではなかった。

10

【 0 0 0 6 】

この水系媒体を用いないトナーの製造方法として、特許文献 2 に示すように、噴霧乾燥法が知られている。この製造方法はトナー組成物の熔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ようにしている。しかしながら、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。

【 0 0 0 7 】

これに対して特許文献 3 に示されたトナーの製造方法は、樹脂と着色剤を含有した流動性を有するトナー組成物に圧電パルスを加えてノズルから固化部に吐出させて微小液滴を形成し、固化部で微小液滴を乾燥固化してトナー粒子を形成している。また、特許文献 4 に示された製造方法は、圧電パルスを音響レンズにより収束し、収束した音響パルスによりトナー組成物をノズルから固化部に吐出させて微小液滴を形成し、これを乾燥固化してトナー粒子を形成している。

20

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 5 に示された製造方法は、樹脂と着色剤を含有した流動性を有するトナー組成物を一定の周波数で振動させてノズルから吐出させて微小液滴を形成し、この微小液滴を乾燥固化してトナー粒子を形成している。

【特許文献 1】特開平 7 - 1 5 2 2 0 2 号公報

30

【特許文献 2】特公昭 5 7 - 2 0 1 2 4 8 号公報

【特許文献 3】特許第 3 7 8 6 0 3 4 号公報

【特許文献 4】特許第 3 7 8 6 0 3 5 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 6 - 2 9 3 3 2 0 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 と特許文献 4 及び特許文献 5 に示されたトナーの製造方法において原料として使用するトナー組成物は高粘度であること及び含有微粒子が含まれていることから微小液滴を吐出するノズルの周囲にトナー組成物が付着してノズル径を小さくして微小液滴の径が変動したり頻繁に閉塞するという問題を生じる。通常のインクジェット記録装置等の民生品のノズルであれば、一定時間ごとにメンテナンスを行い、閉塞の防止や閉塞したノズルの回復を行うことが一般的であるが、トナーという微粉を大量に生産する工程の性質上、ノズルが閉塞するたびに製造装置を停止してメンテナンスを行うことは生産性の観点から不可能である。また、高粘度のトナー組成物を吐出するノズルは閉塞の発生頻度もインクジェット記録装置等に比べて圧倒的に多い。

40

【 0 0 1 0 】

また、トナーを大量に生産するためには、多数のノズルを 1 つのトナー組成物の貯溜部に設ける必要がある。この大量のノズルのなかで一部のノズルが閉塞すると同じ貯溜部に接続する他のノズルの噴射特性に影響を与え、トナーの粒子サイズをばらつかせるという

50

問題もある。

【0011】

この発明は、このような問題を解消し、トナーの安定生産性を向上し、更に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く、均一な粒子サイズを有するトナーを安定して製造することができるトナーの製造方法及びトナーの製造装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この発明のトナーの製造方法は、複数のノズルが形成された薄膜及び前記薄膜を振動させる電気機械変換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吐出させ、前記吐出されたトナー組成液の液滴を固化させるトナーの製造方法において、前記ノズルの液滴を吐出する液吐出開口部の断面形状が円形または楕円形であり、前記液吐出開口部の断面積が前記ノズルの前記トナー組成液との接液面開口部における断面積より小さく、前記ノズル間ピッチが、前記ノズルの液吐出開口部口径の少なくとも3.0倍であることを特徴とする。

10

【0014】

さらに、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで漸次縮小する先細ノズルあるいは接液面から液吐出面まで2段の円柱もしくは円錐台形状からなることが望ましい。

20

【0016】

この発明のトナーの製造装置は、複数のノズルが形成された薄膜及び前記薄膜を振動させる電気機械変換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吐出させ、前記吐出されたトナー組成液の液滴を粒子形成手段で固化させてトナー粒子を形成するトナーの製造装置において、前記ノズルの液滴を吐出する液吐出開口部の断面形状が円形または楕円形であり、前記液吐出開口部の断面積が前記ノズルの前記トナー組成液との接液面開口部における断面積より小さく、前記ノズル間ピッチが、前記ノズルの液吐出開口部口径の少なくとも3.0倍であることを特徴とする。また、前記ノズルの吐出方向の形状は、接液面から液吐出面まで漸次縮小する先細ノズルあるいは接液面から液吐出面まで2段の円柱もしくは円錐台形状からなることが望ましい。

30

【0017】

また、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。この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望ましい。さらに、前記液滴化手段は、前記電気機械変換手段により発生する音圧の変位量が10kPa以上500kPa以下の前記薄膜の領域に前記複数のノズルが配置されていることが望ましい。また、前記複数のノズルが配された領域における前記薄膜の振動方向変位Lの最大値L_{max}と最小値L_{min}の比R = L_{max} / 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が望ましい。

40

【0018】

また、前記薄膜が厚み5～500μmの金属薄膜で形成され、ノズルを2個乃至3000個を有する。

【0019】

また、前記トナー組成液の液滴を粒子形成手段の一つの溶媒除去部で乾燥させた後、トナー捕集部に捕集したり、トナー組成液の液滴を一つの冷却部で乾燥させた後、トナー捕集部に捕集したり、トナー組成液の液滴を、搬送路内を通過させることでトナー粒子を形成し、このトナー粒子の電荷を除電器により一時的に中和させた後、このトナー粒子をトナー捕集部に捕集すると良い。除電器による除電は軟X線照射によって行ったり、プラズマ照射によって行うと良い。

50

【0020】

さらに、前記トナー捕集部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し、前記トナー粒子は前記トナー捕集部の前記出口部から乾燥気体の流れによってトナー粒子を貯蔵するトナー貯蔵容器に移送すると良い。この乾燥気体の流れが渦流であることが望ましい。

【0021】

また、前記トナー捕集部に捕集された前記トナー粒子はチューブ部材を介して前記トナー貯蔵容器に移送され、前記トナー捕集部とチューブ及びトナー貯蔵容器が導電性の材料で形成され、かつ、これらが接地されていることが望ましい。

【発明の効果】

10

【0023】

この発明のトナーの製造方法と製造装置は、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吐出させるようにしたので、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。

【0024】

また、薄膜に形成するノズルの形状を、液滴を吐出する液吐出開口部の断面形状が円形または楕円形で形成し、液吐出開口部の断面積が接液面開口部における断面積より小さく、液吐出開口部の最小口径をトナー組成液中の固形分散微粒子よりはるかに大きくしたから、トナーを閉塞することなく、トナーを効率良く安定して生産することができる。

20

【0025】

さらに、製造されたトナーは、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く、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の現像剤に使用して良質な画像を安定して形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

図1はこの発明のトナー製造装置の概略構成を示す構成図である。図に示すように、トナー製造装置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、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から放出される液滴化されたトナー組成液の液滴を固化してトナー粒子を形成する粒子形成部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及び捕集されたトナーを貯留するトナー貯留部5と、トナー組成液を収容した原料収容部6と、原料収容部6に収容したトナー組成液を液滴噴射ユニット2に供給する供給ポンプ71を有する配管7とを備えている。

30

【0027】

ここで液滴噴射ユニット2を1個配置した場合を示したが、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個の液滴噴射ユニット2を、粒子形成部3を構成する乾燥塔貯留部の上面部3Aに並べて配置する。この場合、各液滴噴射ユニット2を、配管7を介して原料収容部6に連結してトナー組成液を供給する。このトナー組成液の供給は、液滴噴射ユニット2による液滴化現象により自動的に供給される構成とし、また、装置稼働時等、補助的にポンプを用いて液供給を行う構成とすることもできる。

40

【0028】

液滴噴射ユニット2は、図3の側面断面図と図4の下面図に示すように、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とを備えている。

【0029】

液滴化手段11は、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(吐出

50

口) 15が形成された薄膜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機械的振動手手段である電気機械変換手段17とで構成されている。薄膜16は周囲をハンダ又はトナー組成液10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。また、円環状の電気機械変換手段17もハンダ又はトナー組成液10に溶解しない樹脂結着材料によって薄膜16に接合固定されている。この電気機械変換手段17にはリード線などを介して図示しない駆動回路から駆動電圧が印加される。

【0030】

薄膜16は厚み5～500 μm の金属板で形成され、この薄膜16に形成されたノズル15は、図5の断面図に示すように、液吐出面開口部18の断面積Aがノズルの接液面開口部19における断面積Bよりも小さく形成され、断面積Bから断面積Aへ順次縮小する先細ノズルにすることが望ましい。これはトナー組成液10がよどみなく吐出されて固形微粒子の閉塞が発生しないためである。また、図6の断面図の(a)に示すように、ノズル15を2段の円柱形状や、(b)に示すように、円錐台形状にしても、流体抵抗を減らすことが可能であり、高粘度のトナー組成液10を吐出する観点から望ましい。トナーの組成物1の成分中に含有する微粒子としては、有機顔料、無機顔料、離形剤などがあり、平均粒径は100nm～200nmである。この微粒子による閉塞を防ぐためにノズル15の液吐出面開口部18の開口径は微粒子の平均粒径の10倍以上、すなわち2 μm 以上にすることが望ましい。また、ノズル15の間のピッチはノズル液吐出面開口部18の開口径の3.0倍以上であることが、吐出後の液滴の合体を防ぐ観点から望ましい。なお、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個乃至3000個が好ましい。

【0031】

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、例えば、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、LiNbO₃、LiTaO₃、KNbO₃等の単結晶などが挙げられる。

【0032】

流路部材13には貯留部12にトナー組成液10を供給する液供給チューブ20及び気泡排出用の気泡排出チューブ21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22によって粒子形成部3となる乾燥塔貯留部の上面部3Aに設置保持されている。なお、粒子形成部3の側面壁又は底部に液滴噴射ユニット2を設置する構成でもよい。

【0033】

この液滴化手段11による液滴形成のメカニズムについて図7を参照して説明する。液滴化手段11は、薄膜16に機械的振動手手段である電気機械変換手段17が周囲に円環状に形成されていることによって、比較的大面積例えば直径1mm以上の領域に複数のノズル15を配置し、それら複数のノズル15より液滴を安定的に形成して放出することができる。この液滴化手段11は、図7(a)、(b)に示すような単純円形薄膜16の周辺部16Aを固定した場合、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、円形薄膜16の中心で振動変位Lが最大変位L_{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。したがって図8に示すように、円形薄膜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、円形薄膜16を振動させる場合、図9(a)と(b)に示すように、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。また、図10に示すように、円形薄膜16の中心部を凸形状とすることにより、液滴の進行方向を制御し、かつ振動振幅量を調整することが可能となる。

【0034】

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 近傍のトナー組成液 10 には、円形薄膜 16 の振動速度 V_m に比例した音圧 P_a が発生する。この音圧 P_a は、トナー組成液 10 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、音圧 P_a は、放射インピーダンス Z_r と膜振動速度 V_m の積で下記 (1) 式で表せる。

$$P_a(r, t) = Z_r \cdot V_m(r, t) \quad (1)$$

薄膜 16 の振動速度 V_m は、時間とともに周期的に変動しているため時間 t 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 V_m 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形状であるので、実質的には半径 r の関数となる。

10

【0035】

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、それに比例する音圧 P_a が発生し、音圧 P_a の周期的変化に対応してトナー組成液 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 から液滴化されて吐出される。この様子を図 11 に模式的に示している。薄膜 16 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、図 11 (a) に示すように貯留部 12 側と反対側に撓んだ状態と、(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。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 23 が吐出される。

20

【0036】

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。また、音圧 P_a の変位量が 10 kPa 以上となることによって微粒子分散促進作用がより好適に発生する。この場合、形成される液滴の直径は、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又は液滴化しない。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

30

【0037】

実験によれば、図 8 と図 9 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 L の最大値 L_{\max} と最小値 L_{\min} の比 $R = L_{\max} / L_{\min}$ 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。

【0038】

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。これに比較して、音圧が 500 kPa を超えた条件においては、サテライト粒子が発生し主粒子に比較して小さな粒子が多数発生する。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、表面張力が 20 乃至 75 mN/m の領域においてサテライト粒子の発生開始領域が同様であったことから、前記音圧 P_a の変位量が 101 Pa 以上 500 kPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 100 kPa 以下である。音圧 P_a の変位量をこの範囲になる薄膜 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粒子の発生を抑制できる。

40

【0039】

次に、このトナーの製造装置 1 によるトナーの製造工程の概要について説明する。

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

50

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波形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、図1に示すように、この薄膜16の振動によって複数のノズル15からトナー組成液が周期的に液滴化されて液滴23として溶媒除去部としての粒子形成部3内に放出される。このとき、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10の液滴23が連続的に多数放出されるから、従来の液体吐出ヘッドを流用してトナー組成液を滴下することでトナーを製造する場合に比べて、トナーの生産効率を飛躍的に向上することができる。

【0040】

粒子形成部3内に放出された液滴23は、粒子形成部3内で液滴23の飛翔方向と同方向に流れる乾燥気体24によって搬送されながら溶媒が除去されトナー粒子25が形成される。この乾燥気体24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24は液滴23を乾燥可能な気体であればよく、例えば、空気、窒素ガスなどを用いることができる。粒子形成部3にて形成されたトナー粒子25は下流側のトナー捕集部4にて捕集され、図示しないチューブを介してトナー貯留部5に送られて貯留される。このトナー捕集部4の断面形状としては、開口径が入口部(液体噴射ユニット2側)から出口部に向けて漸次縮小するテーパ面を有する形状とし、トナー粒子25をトナー捕集部4の出口部から乾燥気体24の流れによってトナー貯留部5に移送する構成としている。ここでトナー捕集部4からトナー粒子25をトナー貯留部5に向けて圧送したり、あるいはトナー貯留部5側からトナー粒子25を吸引する構成とすることもできる。また、乾燥気体24の流れとしては遠心力を発生させて確実にトナー粒子25を移送するという点から渦流であることが好ましい。また、トナー捕集部4と図示しないチューブ、トナー貯留部5は導電性の材料で形成され、かつ、これらが接地されていることが好ましい。さらに、この製造装置1は防爆仕様であることが好ましい。このトナー捕集部4の入口部には、粒子形成部4で形成されたトナー粒子の電荷を一時的に中和してトナー粒子がトナー捕集部4の壁面に付着することを防ぐための除電手段41を有する。この除電手段41としてはトナー粒子に軟X線を照射する軟X線照射装置や、トナー粒子に対してプラズマ照射を行うプラズマ照射装置を用いることもできる。

【0041】

また、次のような構成とすることもできる。例えば、トナー組成液10の液滴23を一つ冷却部で乾燥してトナー粒子25を形成しても良い。また、トナー組成液10の液滴23を、搬送路内を通過させることでトナー粒子25を形成し、このトナー粒子25の電荷を除電器により一時的に中和させた後、このトナー粒子25をトナー捕集部4に捕集する構成とすることができる。この場合の除電は軟X線照射やプラズマ照射によって行うことができる。

【0042】

このように、複数のノズル15が形成された薄膜16及びこの薄膜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で構成された液滴噴射ユニット2によってトナー組成液10を液滴化して吐出させるようにしたので、トナー粒子25を効率よく生産することができ、さらに、これまでにない粒度の単一分散性を有したトナー粒子25を得ることができる。また、液吐出面開口部18の断面積Aはノズルの接液面開口部19における断面積Bよりも小さく形成され、トナー組成液10に含有する固形分散微粒子の平均粒径の10倍以上としたため、高粘度かつ固形微粒子を含むトナー組成液10を安定的に連続吐出することができる。

【0043】

次に、この発明のトナーについて説明する。この発明のトナーはトナーの製造装置1を用いたトナー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。具体的には、トナーの粒度分布(重量平均粒径/数平均粒径)としては、1.00~1.15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~

10

20

30

40

50

20 μmの範囲内にあることが好ましい。また、トナーの製造装置1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、現像領域まで容易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、簡単なエアポ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、この発明のトナーは、従来の現像方式であっても問題なく適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。

10

【0044】

次に、本発明で使用できるトナー材料であるトナー組成液10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、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、これをトナーの製造装置1により微小液滴とし乾燥固化させることにより目的とするトナー粒子25を作製することが可能である。また、前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トナーの製造装置1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。

20

【0045】

この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。樹脂としては、少なくとも結着樹脂が挙げられる。この結着樹脂としては、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。

【0046】

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。

30

【0047】

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、アクリル酸ステアリル、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。

40

【0048】

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リル、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。

50

【 0 0 4 9 】

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、-不飽和酸；(15)クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き、-不飽和酸無水物；(16)該、-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ル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。

【 0 0 5 0 】

また、トナーには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をメタ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をメタアクリレートに代えたもの、などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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

10

20

30

40

50

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。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。

【0053】

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-シクロヘキサノールカルボニトリル)、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シド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、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ジカーボネート、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)パーオキシジカーボネート、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-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-ト、ジ-tert-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。

【0054】

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。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、0.1mg KOH/g~100mg KOH/gであることが好ましく、0.1mg KOH/g~70mg KOH/gであることがより好ましく、0.1mg KOH/g~50mg KOH/gであることが最も好ましい。

【0055】

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

10

20

30

40

50

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-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、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。

【0056】

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-ソルビタン、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。

10

【0057】

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、エンポール三量体酸、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。

20

【0058】

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

30

【0059】

この発明の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。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0.1~50mg KOH/gを有する樹脂を60質量%以上有するものが好ましい。

40

【0060】

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

50

脂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。

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

【0061】

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。

【0062】

また、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。この磁性体として具体的に例示すると、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_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 、 PbFe_{12}O 、 NiFe_2O_4 、 NdFe_2O 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 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、三二酸化鉄の微粉末が好適に挙げられる。

【0063】

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、又はその混合物も使用できる。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。

【0064】

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。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。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

10

20

30

40

50

e m u / g のものが好ましい。この磁性体は、着色剤としても使用することができる。

【 0 0 6 5 】

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(10G、5G、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)、パーマントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエロー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、パーマントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パ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BS、パーマントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、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、ジオキサニバイオレット、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 0 6 6 】

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 0 6 7 】

トナーの製造装置1で製造す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-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。

【0068】

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、混練して得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。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ことができるため、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。この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。

10

【0069】

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を超えるときにも、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

【0070】

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。この分散剤は、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。

【0071】

また、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。

30

【0072】

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。

【0073】

トナーの製造装置1で製造す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。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。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

40

50

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。

【0074】

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。この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0.01～5質量%が好ましく、0.1～1質量%がより好ましい。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100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12質量部で処理したもの、（2）シリカ微粉体100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20質量部で処理したものが挙げられる。

10

【0075】

前記樹脂のなかでスチレン-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、シリコン樹脂が好適に使用され、特にシリコン樹脂が好ましい。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10：90～90：10）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10：90～90：10）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20～60：5～30：10：50）との混合物が挙げられる。シリコン樹脂としては、含窒素シリコン樹脂及び含窒素シランカップリング剤と、シリコン樹脂とが反応することにより生成された、変性シリコン樹脂が挙げられる。

20

【0076】

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、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。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。

30

【0077】

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 $10^6 \sim 10^{10} \cdot \text{cm}$ にするのがよい。前記キャリアの粒径としては、4～200 μm のもので使用できるが、10～150 μm が好ましく、20～100 μm がより好ましい。特に、樹脂コートキャリアは、50%粒径が20～70 μm であることが好ましい。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質量部で使用することが好ましく、キャリア100質量部に対して、トナー2～50質量部で使用するのがより好ましい。

40

【0078】

トナーの製造装置1で製造するトナーには結着樹脂、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用することができるが、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、キャンデリラワックス、カルナ

50

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、カスターワックスの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の等の脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

また、ワックスの例としては、さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは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、プランジン酸、エレオステアリン酸、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、カルナウピルアルコール、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。

【 0 0 8 0 】

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、低圧下でチーグラー触媒、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、フィツシャー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。

【 0 0 8 1 】

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い。

【 0 0 8 2 】

この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。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。

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。

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

10

20

30

40

50

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。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。

【0083】

また、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で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、フィシャートロプ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、フィシャートロプ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。

【0084】

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。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。

【0085】

ここで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。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。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。

【0086】

また、トナーの製造装置1で製造するトナーには、流動性向上剤を添加してもよい。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。この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。この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。

【0087】

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。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

10

20

30

40

50

(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 HD
K(WACKER-CHEMIE社商品名)-N20 V15、- N20E、- T30、
- T40:D-CFineSilica(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。

【0088】

さらに、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。

10

【0089】

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、-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、-クロルエチルトリクロロシラン、-クロロ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。さらに、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。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。

20

30

【0090】

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。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。

【0091】

トナーの製造装置1で製造するトナーには、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、各種金属石鹸、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

40

50

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。

【0092】

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良いし、その逆でも良い。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。

10

【0093】

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性溶剤に溶解分散後、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。

【0094】

20

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

30

【0095】

この他、高分子系微粒子例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。

【0096】

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。

【0097】

また、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、シリコンオイル、変性シリコンオイル、などが好適に挙げられる。

40

【0098】

前記無機微粒子の一次粒子径としては、 $5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 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。

【0099】

50

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、などを挙げることもできる。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 μ mのものが好ましい。

【0100】

この発明のトナーの製造装置1で製造した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。

10

【実施例1】

【0101】

まず、着色剤としての、カーボンブラックの分散液を調製した。このカーボンブラックの分散液は、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て一次分散させた。顔料分散剤としては、アジスパーPB821(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 μ m以上の凝集体を完全に除去した二次分散液を調製した。

【0102】

20

次にワックス分散液を調整した。この調整ではカルナバワックス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 $^{\circ}$ Cまで昇温してカルナバワックスを溶解し、その後、室温まで液温を下げ最大径が3 μ m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、さら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 μ m以下なるよう調整した。

【0103】

次に、結着樹脂としての樹脂、前記着色剤分散液及び前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。この調製では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 1.8×10^{-7} S/mであった。

30

【0104】

得られた分散液を、トナーの製造装置1の液滴化手段11のノズル15に供給した。使用した薄膜16は外径8.0mmで真円形状、接液面開口部19における断面積Bで50 μ mから漸次縮小し、液吐出面開口部18の断面積Aの開口径10 μ mのノズル15をニッケル電鍍法による加工で作製した。薄膜16の厚さは20 μ mであった。ノズル15は各ノズル間の距離が100 μ mとなるように千鳥格子状に薄膜16中心の直径約5mmの範囲にのみ設けた。分散液調製後、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。

40

[トナー作製条件]

トナー組成液粘度 : = 10.8 mPa·s
 乾燥空気流量 : 装置内乾燥室素ガス 30.0 L/分
 装置内温度 : 27~28
 露点温度 : -20
 ノズル振動数 : 103 kHz

【0105】

乾燥固化したトナー粒子25は、1 μ mの細孔を有するフィルターで吸引捕集した。捕

50

集した粒子の粒度捕集した粒子の粒度分布を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（ D_4 ）は $5.0\ \mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ D_n ）が $4.7\ \mu\text{m}$ であった。そして3時間の連続稼動中に閉塞などによる生産量の減少はみられなかった。得られたトナーについて、以下の評価を行い、その結果を表1に示している。

（1）粒度分布

フロー式粒子像分析装置（Flow Particle Image Analyzer）を使用した測定方法に関して説明する。トナーと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FPIA-2000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 $10^{-3}\ \text{cm}^3$ 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 $10\ \text{mL}$ 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）を数滴加え、更に、測定試料を $5\ \text{mg}$ 加え、超音波分散器STM社製UH-50で $20\ \text{kHz}$ 、 $50\ \text{W}/10\ \text{cm}^3$ 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/ $10^{-3}\ \text{cm}^3$ （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CCD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。

この測定により約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。この結果（頻度%及び累積%）は、表1に示す通り、 $0.06\sim 400\ \mu\text{m}$ 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。

（2）細線再現性

現像剤を、市販の複写機（イマジオネオ271；リコー社製）の現像器部分を改良した改造機に入れ、画像占有率7%の印字率でリコー社製6000ペーパーを用いてランニングを実施した。そのときの初期10枚目の画像と3万枚目の画像の細線部を原稿と比較し、光学顕微鏡で100倍で拡大観察し、ラインの抜けの状態を段階見本と比較しながら4段階で評価した。表1中、2重丸印>1重丸印>三角印>ばつ印の順に画像品質が高い。特に、ばつ印の評価は製品として採用できないレベルである。負帯電極性のトナーの場合には、有機静電潜像担持体を使用し、正帯電極性のトナーの場合は非晶質シリコン静電潜像担持体を使用した。

現像方法1では、トナーを気流で直接現像部位にまで搬送し、パウダークラウドにより現像した。現像方法2では、搬送手段として従来の電子写真で使用される樹脂コートキャリアを使用した。キャリアとしては芯材として平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ の球形フェライト粒子を使用し、コート材構成材料としてシリコン樹脂を使用し、シリコン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温状態にて上記芯材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み $0.2\ \mu\text{m}$ のキャリア粒子を作成した。

（3）生産安定性

トナー組成液の吐出安定性を、吐出開始後5分、60分、30分、120分、180分においてそれぞれ1分あたりの吐出量を測定し、その変動を評価し、粒子生成量変動が5%以下の場合には2重丸印、10%以下の場合には1重丸印、25%以下の場合には三角印、2

10

20

30

40

50

5%より大きい場合はばつ印で示している。

【実施例 2】

【0106】

実施例 1 において、ノズル 15 の吐出方向の形状を接液面開口部 19 から液吐出面開口部 18 まで 2 段の円錐台形状とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、目的のトナーを得た。トナーの重量平均粒径 (D_4) は $5.0 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径 (D_n) が $4.8 \mu\text{m}$ であった。得られたトナーについて、上述の評価を行った。結果を表 1 に示す。この実施例 2 の条件においても、3 時間の連続稼動中に閉塞などによる生産量の減少はみられなかった。

【実施例 3】

【0107】

実施例 1 において、ノズル間ピッチを $50 \mu\text{m}$ とした以外は、全て実施例 1 と同様にして目的のトナーを得た。トナーの重量平均粒径 (D_4) は $5.5 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径 (D_n) が $5.2 \mu\text{m}$ であった。得られたトナーについて、前記評価を行った結果を表 1 に示す。この実施例 3 の条件においても、3 時間の連続稼動中に閉塞などによる生産量の減少はみられなかった。

【0108】

[比較例 1]

着色剤及びワックスの分散液、樹脂を添加した分散液を、実施例 1 と同様の条件で調製した。そしてトナーの製造装置 1 の代わりに、分散液を貯留する貯留部と、この貯留部に圧電体の伸縮により圧電パルスを与え、液滴をノズルから吐出することが可能なヘッド部とを設けた製造装置に変え、次のようなトナー作製条件で液滴を吐出させた後、液滴を乾燥固化してトナーを作製した。この比較例 1 に使用した製造装置は実施例 1 で使用した製造装置 1 がノズル 15 自身に振動が加えられる構造であるのに対し、分散液貯留部に圧電パルスを加えられていることが大きな違いである。

[トナー作製条件]

トナー組成液粘度 : $= 10.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
 乾燥空気流量 : 装置内エアー 30.0 L/分
 装置内温度 : $27 \sim 28$
 露点温度 : -20
 ノズル振動数 : 20 kHz

この比較例 1 の条件では、ノズルからの液の吐出は確認されず、高粘度のため吐出不良であった。

【0109】

[比較例 2]

着色剤の分散液、樹脂及びワックスを添加した分散液を、実施例 1 と同様の条件で調製したものを、更に溶媒で 3 倍希釈したところ、液粘度は $2.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となった。比較例 1 と同じ装置を用いてトナーを作製した。乾燥固化したトナー粒子は、 $1 \mu\text{m}$ 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フロー式粒子像解析装置 (FPIA-2000) で測定したところ、重量平均粒径は $6.2 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径が $3.2 \mu\text{m}$ であり、粒度分布の広いトナー母体粒子が得られた。3 時間の連続運転の中で、約半数のノズルが吐出不良となった。また、得られたトナーについて、前記評価を行った結果を表 1 に示す。

【0110】

[比較例 3]

実施例 1 において、ノズル間ピッチを $28 \mu\text{m}$ と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。なお、ノズルの数を実施例 1 と同数にした。得られたトナーの重量平均粒径 (D_4) は $12.4 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径 (D_n) が $8.8 \mu\text{m}$ であった。このトナーについて、前記評価を行なった結果を表 1 に示す。この比較例 3 で作製したトナーはノズル間ピッチが狭いために、吐出された液滴が乾燥前に合着し、平均粒径が増大したも

10

20

30

40

50

のと考えられる。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

	重量平均粒径(μm)	個数平均粒径(μm)	細線再現性	生産安定性
実施例1	5.0	4.7	◎	◎
実施例2	5.0	4.8	◎	◎
実施例3	5.0	5.2	○	◎
比較例1	—	—	—	×
比較例2	6.2	3.2	△	△
比較例3	12.4	8.8	×	○

10

【 0 1 1 2 】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 実施例 3 によりトナーを安定的かつ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、実施例 1 ~ 実施例 3 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。このように、実施例 1 ~ 実施例 3 により製造されたトナーは、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、非常に少なく、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の現像剤に使用して良質な画像を安定して形成することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 3 】

【図 1】この発明のトナー製造装置の概略構成を示す構成図である。

【図 2】液滴噴射ユニットの配置図である。

30

【図 3】液滴噴射ユニットの構成を示す側面断面図である。

【図 4】液滴噴射ユニットの下面図である。

【図 5】ノズルの形状を示す部分断面図である。

【図 6】ノズルの他の形状を示す部分断面図である。

【図 7】薄膜に形成したノズルと薄膜の振動状態を示す模式図である。

【図 8】薄膜の振動状態を示す波形図である。

【図 9】薄膜の他の振動状態を示す波形図である。

【図 10】薄膜の他の形状を示す模式図である。

【図 11】薄板の振動によりノズルから吐出する液滴を示す模式図である。

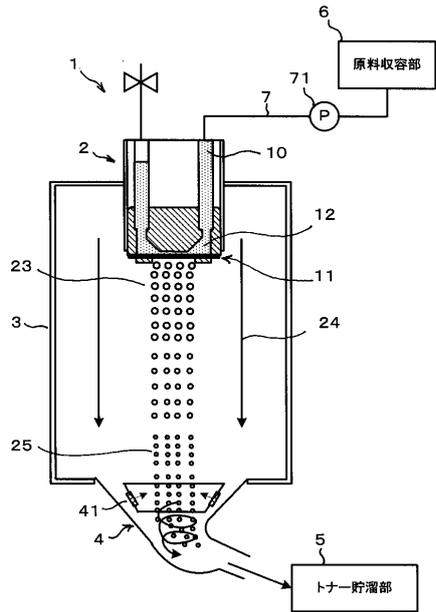
40

【符号の説明】

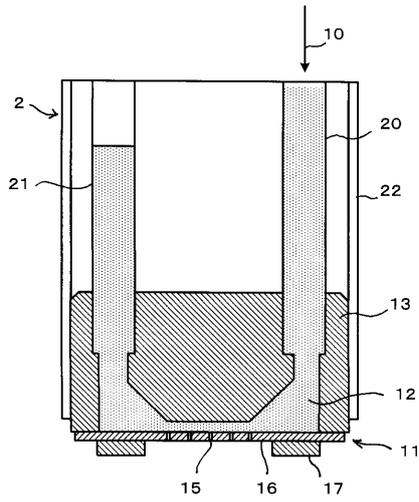
【 0 1 1 4 】

- 1 ; トナー製造装置、 2 ; 液滴噴射ユニット、 3 ; 粒子形成部、 4 ; トナー捕集部、
 5 ; トナー貯留部、 6 ; 原料収容部、 7 ; 配管、 10 ; トナー組成液、
 11 ; 液滴化手段、 12 ; 貯留部(液流路)、 13 ; 流路部材、 15 ; ノズル、
 16 ; 薄膜、 17 ; 電気機械変換手段、 18 ; 液吐出面開口部、
 19 ; 接液面開口部、 20 ; 液供給チューブ、 21 ; 気泡排出チューブ、
 22 ; 支持部材、 23 ; 液滴、 24 ; 乾燥気体、 25 ; トナー粒子。

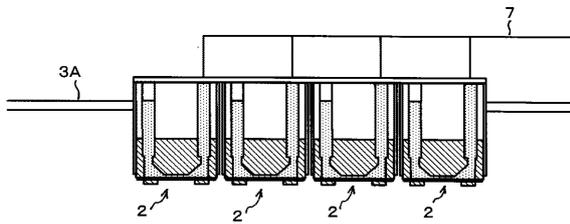
【図1】



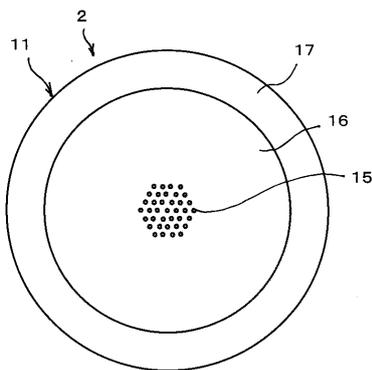
【図3】



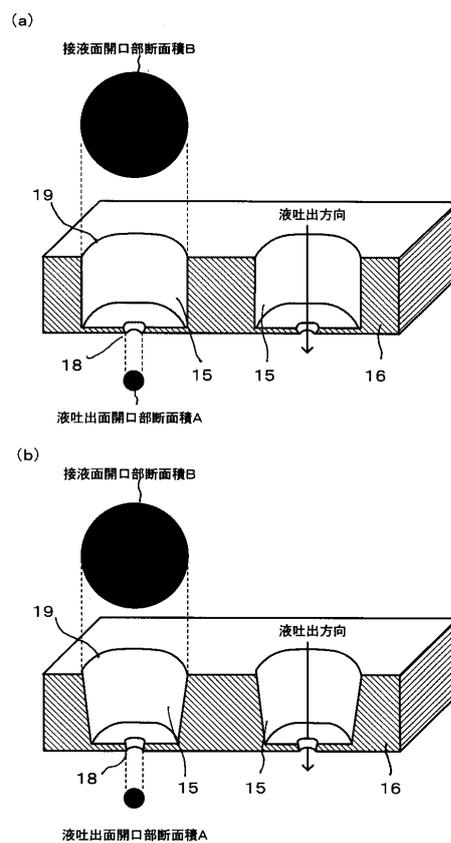
【図2】



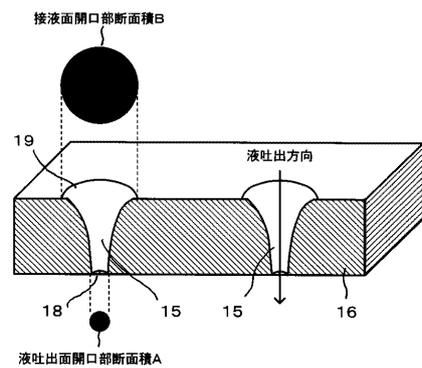
【図4】



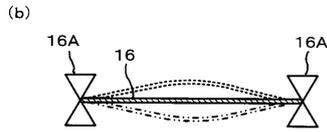
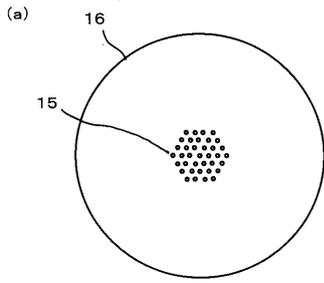
【図6】



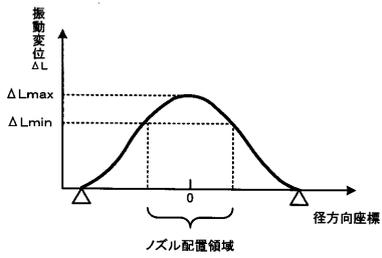
【図5】



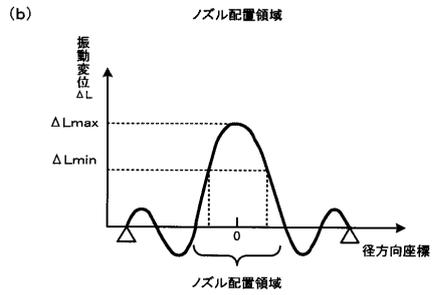
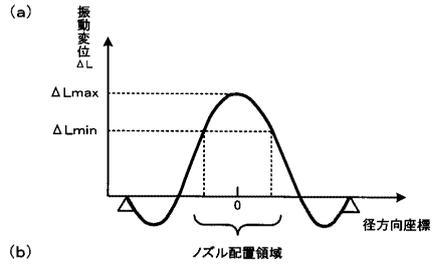
【図7】



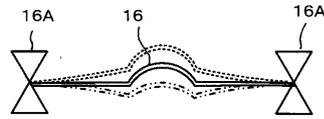
【図8】



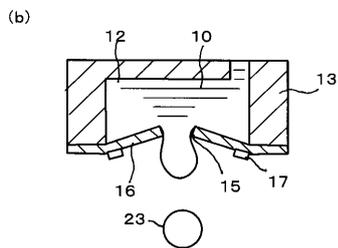
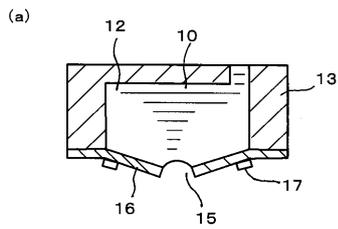
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 一己
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 本多 隆浩
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 本郷 徹

- (56)参考文献 特開2006-301427(JP,A)
特開2003-262977(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	9 / 0 8 7
B 0 1 J	2 / 0 4
B 0 5 B	1 7 / 0 4
G 0 3 G	9 / 0 8