

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5211143号  
(P5211143)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 9 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/09 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 1 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 6 1

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-261686 (P2010-261686)  
(22) 出願日 平成22年11月24日 (2010. 11. 24)  
(65) 公開番号 特開2011-113094 (P2011-113094A)  
(43) 公開日 平成23年6月9日 (2011. 6. 9)  
審査請求日 平成24年8月9日 (2012. 8. 9)  
(31) 優先権主張番号 61/263, 494  
(32) 優先日 平成21年11月23日 (2009. 11. 23)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 12/951, 165  
(32) 優先日 平成22年11月22日 (2010. 11. 22)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003562  
東芝テック株式会社  
東京都品川区大崎一丁目11番1号 ゲー  
トシティ大崎ウエストタワー 東芝テック  
株式会社内  
(74) 代理人 100087398  
弁理士 水野 勝文  
(74) 代理人 100128473  
弁理士 須澤 洋  
(74) 代理人 100128783  
弁理士 井出 真  
(72) 発明者 荒木 聡  
東京都品川区東五反田二丁目17番2号  
東芝テック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

呈色性化合物と顕色剤とを含有するカプセル化された微粒子と、バインダー樹脂を含有する微粒子とを酸性の金属塩を含む凝集剤の存在下で分散媒中において凝集および融着させ、

前記呈色性化合物と前記顕色剤とを含有するカプセル化された微粒子と前記バインダー樹脂とを含有する微粒子とを融着させて得られる粒子を、25 における液の pH の値が 6 ~ 9 となるまで洗浄する、

加熱により前記顕色剤と前記呈色性化合物とを解離させる消色剤を含み、かつ前記酸性の金属塩の含有量が1重量%以下であり、25 において、pH 5 . 5 ~ 7 の水に対して、トナーと水との質量の割合を 1 : 10 として分散させたときの pH が 6 ~ 9 である消色可能な電子写真用トナーの製造方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記呈色性化合物と前記顕色剤とを含有するカプセル化された微粒子と前記バインダー樹脂とを含有する微粒子とを融着させて得られる粒子を、前記液の導電率が 10  $\mu$ S / cm 以下となるまで洗浄する消色可能な電子写真用トナーの製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、

得られるトナーの、25 において、pH 5 . 5 ~ 7 の水に対して、トナーと水との質

10

20

量の割合を 1 : 10 として分散させたときの pH が 6 ~ 7.5 である消色可能な電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この明細書に記載の実施形態は、消色操作により記録媒体に形成した画像を消去することができる電子写真用トナーについての技術に関する。

【背景技術】

【0002】

呈色性化合物、顕色剤、また、必要に応じて消色剤を含有し、消色により記録媒体に形成された画像を消去可能であるトナーの製造方法には、通常、溶融混練法が採用されている。溶融混練法は、バインダー樹脂、呈色性化合物、顕色剤、ワックスなどの離型剤、帯電制御剤等を溶融混練し、冷却後に、微粉碎し、分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、高画質化のためにトナーの小粒径化が求められているが、溶融混練法では小粒径化には限界がある。

【0004】

この明細書は上述した問題点を解決するためになされたものであり、消色操作により画像濃度を小さくすることができる電子写真用トナーを実現できる技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この明細書は、呈色性化合物と顕色剤とバインダー樹脂と離型剤とを含有し、25 において、pH 5.5 ~ 7 の水に対して、トナーと水との質量の割合を 1 : 10 として分散させたときの pH が 6 ~ 9 である消色可能な電子写真用トナーに関する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】残留した pH 調整剤や酸性の金属塩の影響を説明するための模式図である。

【図2】本実施形態の電子写真用トナーの製造方法の一例に係る処理フローである。

【図3】実施例のトナーの特性を示す表である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本実施形態の消色可能なトナーにおいては、呈色性化合物と顕色剤とバインダー樹脂と離型剤とを含有し、25 において、pH 5.5 ~ 7 の水に対してトナーと水との質量の割合を 1 : 10 として分散させたときの pH が 6 ~ 9 である。

【0008】

以下、実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

従来、消色可能であるトナーにおいては、混練粉碎法による製造が行われていた。しかし、混練粉碎法においてはトナーの小粒径化には限界がある。

そこで本発明者は、製造方法の一例として、分散媒中において、呈色性化合物および顕色剤と、バインダー樹脂とを凝集および融着させる工程を経て製造することを着想した。

【0009】

一方、当該凝集については、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなど、1価または多価の酸性の金属塩（以下、単に金属塩とも称す）を凝集剤として用いることができる。また、凝集および融着の速度を制御するために、pH 調整剤や界面活性剤を分散媒中に添加することもできる。

【0010】

10

20

30

40

50

しかし、この場合、トナー中に残存した凝集、融着工程で使用した酸性の金属塩や pH 調整剤の酸性分の影響で、画像の消去を十分に行うことができない場合、また、トナー中に残存した界面活性剤がトナーの環境変動を悪化させる場合があった。

【0011】

金属塩や pH 調整剤の影響を、図 1 を用いて具体的に説明する。図 1 中、11 は消色可能であるトナーであり、13 は顕色剤であり、15 は呈色性化合物である。また、19 は、顕色剤 13 および呈色性化合物 15 がカプセル化された微粒子である。また、21 は pH 調整剤であり、23 は金属塩である。さらに、31 は、結合を表している。さらにまた、33 は、基材である。

【0012】

図 1 に示すように、顕色剤 13 および呈色性化合物 15 がカプセル化された微粒子 19 を含むトナー 11 について定着処理が行われ、基材 33 上に像が形成される。このとき、顕色剤 13 と呈色性化合物 15 とは結合しており、呈色性化合物が発色状態にある。

【0013】

また、基材 33 について加熱による消色操作が行われると、顕色剤 13 と呈色性化合物 15 とが解離し、色が消えて画像を消去することができる。

しかし、トナー中に金属塩 23 や pH 調整剤 21 が残留していると、これらの金属塩 23 や pH 調整剤 21 が消色操作時に一部の呈色性化合物 15 と反応し、当該一部の呈色性化合物 15 において発色状態が維持されることがあった。そして、その結果、消色操作を行っても、画像の消去を十分に行うことができない場合があった。

【0014】

そこで、本発明者は、鋭意研究の結果、25 において、pH5.5 ~ 7 の水に対して、トナーと水との質量の割合を 1 : 10 として分散させたときの pH (以下、単に分散 pH と称す) が 6 ~ 9 とすることにより、消去操作時に呈色性化合物とトナー中に残存する金属塩や pH 調整剤との結合を抑制することができ、またトナー中に残存する界面活性剤を抑制することができるため、画像の消去を十分に行うことができ、かつ環境変動が良好なトナーを得ることが出来ることを見出した。なお、当該分散 pH の値は、6 ~ 7.5 であることが好ましい。

【0015】

トナーの分散 pH が 6 未満となる場合、範囲内にある場合よりも消色操作時にロイコ染料と酸性の金属塩との反応を抑制することができない。そのため、範囲内にある場合よりも画像濃度を小さくすることができない。

また、トナーの分散 pH が 9 より大きい場合、範囲内にある場合よりも吸湿性が高くなるので、トナーの環境変動が顕著に大きくなる。その結果、例えば、当該トナーを用いて画像を生成する際に、その画像が不鮮明となる場合がある。

【0016】

さらに、本実施形態のトナーにおいては、凝集剤として酸性の金属塩を用いることができる。その際、含有される酸性の金属塩の割合の上限が、トナーに対し、1 質量%であることが好ましい。トナーにおける酸性の金属塩の割合を 1 質量%以下とすることで、消色処理時における画像濃度をさらに小さくすることができる。また、含有される酸性金属塩の割合が 1 質量%を超えると、範囲内にある場合と比較して、定着時にトナーの熔融粘度が上昇してしまうことと、またトナー抵抗を低下させ、帯電特性を悪化させることから、1 質量%以下が好適である。

【0017】

なお、本実施形態において、酸性の金属塩とは、水に溶解したときに pH が酸性を示す金属塩をいう。酸性の金属塩としては、具体的には、硫酸ナトリウム、燐酸水素二ナトリウムや硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、などの強酸と弱塩基の組み合わせの金属塩を挙げることができる。これらは、例えば、凝集、融着工程において凝集剤として用いられ、例えば当該凝集、融着工程において主にトナー中に混入する。

【0018】

10

20

30

40

50

なお、金属塩の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば 0 とすることができる。言い換えれば、金属塩を実質的に含まないように構成することができる。

#### 【0019】

まず、本実施形態のトナーの構成について説明する。

本実施形態のトナーは、着色剤と、バインダー樹脂と、離型剤とを有する。

なお、本明細書において、着色剤とは、トナーに色を付与する 1 種の化合物、または組成物をいう。本実施形態において、着色剤は、呈色性化合物と、顕色剤とを有する。

#### 【0020】

呈色性化合物は、結合するときに、顕色剤からプロトンを受け取る電子供与性化合物である。本実施形態において、呈色性化合物は、特に限定されず当業者が適宜設定できるが、例えばロイコ染料を用いることができる。ロイコ染料は、例えば、ジフェニルメタンフタリド類、フェニルインドリルフタリド類、インドリルフタリド類、ジフェニルメタンアザフタリド類、フェニルインドリルアザフタリド類、フルオラン類、スチリノキノリン類、ジアザローダミンラクトン類等が挙げられる。

#### 【0021】

具体的には、3, 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3, 3 - ビス (1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3, 3 - ビス (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3 - [2 - エトキシ - 4 - (N - エチルアニリノ) フェニル] - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、3, 6 - ジフェニルアミノフルオラン、3, 6 - ジメトキシフルオラン、3, 6 - ジ - n - ブトキシフルオラン、2 - メチル - 6 - (N - エチル - N - p - トリルアミノ) フルオラン、2 - N, N - ジベンジルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、3 - クロロ - 6 - シクロヘキシルアミノフルオラン、2 - メチル - 6 - シクロヘキシルアミノフルオラン、2 - (2 - クロロアニリノ) - 6 - ジ - n - ブチルアミノフルオラン、2 - (3 - トリフルオロメチルアニリノ) - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - (N - メチルアニリノ) - 6 - (N - エチル - N - p - トリルアミノ) フルオラン、1, 3 - ジメチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジ - n - ブチルアミノフルオラン、2 - キシリジノ - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、1, 2 - ベンツ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、1, 2 - ベンツ - 6 - (N - エチル - N - イソブチルアミノ) フルオラン、1, 2 - ベンツ - 6 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) フルオラン、2 - (3 - メトキシ - 4 - ドデコキシスチリル) キノリン、スピロ [5H - (1) ベンゾピラノ (2, 3 - d) ピリミジン - 5, 1 (3 H) イソベンゾフラン] - 3 - オン、2 - (ジエチルアミノ) - 8 - (ジエチルアミノ) - 4 - メチル - 、スピロ [5H - (1) ベンゾピラノ (2, 3 - d) ピリミジン - 5, 1 (3 H) イソベンゾフラン] - 3 - オン、2 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 8 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 4 - メチル - 、スピロ [5H - (1) ベンゾピラノ (2, 3 - d) ピリミジン - 5, 1 (3 H) イソベンゾフラン] - 3 - オン、2 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 8 - (N - エチル - N - i - アミルアミノ) - 4 - メチル - 、スピロ [5H - (1) ベンゾピラノ (2, 3 - d) ピリミジン - 5, 1 (3 H) イソベンゾフラン] - 3 - オン、2 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 8 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 4 - フェニル、3 - (2 - メトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド、3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロ

10

20

30

40

50

フタリド、3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル ) - 3 - ( 1 - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド等である。さらに、ピリジン系、キナゾリン系、ビスキナゾリン系化合物等を挙げることができる。これらは、2 種以上混合して使用してもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

本実施形態に用いられる顕色剤は、ロイコ染料等の呈色性化合物にプロトンを与える電子受容性化合物である。例えば、顕色剤は、フェノール類、フェノール金属塩類、カルボン酸金属塩類、芳香族カルボン酸及び炭素数 2 ~ 5 の脂肪族カルボン酸、ベンゾフェノン類、スルホン酸、スルホン酸塩、リン酸類、リン酸金属塩類、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステル金属塩類、亜リン酸類、亜リン酸金属塩類、モノフェノール類、ポリフェノール類、1、2、3 - トリアゾール及びその誘導体等があり、さらにその置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン基等を有するもの、及びビス型、トリス型フェノール等、フェノール - アルデヒド縮合樹脂等、さらにそれらの金属塩が挙げられる。これらは、2 種以上混合して使用してもよい。

#### 【 0 0 2 3 】

具体的には、フェノール、o - クレゾール、ターシャリーブチルカテコール、ノニルフェノール、n - オクチルフェノール、n - ドデシルフェノール、n - ステアシルフェノール、p - クロロフェノール、p - ブロモフェノール、o - フェニルフェノール、p - ヒドロキシ安息香酸 n - ブチル、p - ヒドロキシ安息香酸 n - オクチル、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ジヒドロキシ安息香酸またはそのエステル、たとえば 2 , 3 - ジヒドロキシ安息香酸、3 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸メチル、レゾルシン、没食子酸、没食子酸ドデシル、没食子酸エチル、没食子酸ブチル、没食子酸プロピル、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、4 , 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エタン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) プロパン、ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) スルフィド、1 - フェニル - 1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エタン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3 - メチルブタン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - メチルプロパン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ヘキサン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ヘプタン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - オクタン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ノナン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - デカン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ドデカン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ブタン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エチルプロピオネート、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 4 - メチルペンタン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ヘプタン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) n - ノナン、2 , 4 - ジヒドロキシアセトフェノン、2 , 5 - ジヒドロキシアセトフェノン、2 , 6 - ジヒドロキシアセトフェノン、3 , 5 - ジヒドロキシアセトフェノン、2 , 3 , 4 - トリヒドロキシアセトフェノン、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2 , 4 , 4 ' - トリヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 4 ' - ビフェノール、4 , 4 ' - ビフェノール、4 - [ ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 , 3 - ベンゼントリオール、4 - [ ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 , 3 - ベンゼントリオール、4 , 6 - ビス [ ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 , 3 - ベンゼントリオール、4 , 4 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ビス ( ベンゼン - 1 , 2 , 3 - トリオール ) ]、4 , 4 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ビス ( 1 , 2 - ベンゼンジオール ) ]、4 , 4 ' , 4 ' ' - エチリデントリスフェノール、4 , 4 ' - ( 1 - メチルエチリデン ) ビスフェノール、メチレントリス - p - クレゾール等がある。

## 【 0 0 2 4 】

本実施形態に係るトナーを構成するバインダー樹脂は、特に限定されず当業者が適宜設定することができる。

例えば、該バインダー樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化反応を経て重縮合して得られるポリエステル系樹脂およびポリスチレン系樹脂とすることができる。

## 【 0 0 2 5 】

このうち、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、ピメリン酸、シュウ酸、マロン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の脂肪族カルボン酸、等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 6 】

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチングリコール、トリメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノールA等のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物等を挙げることができる。

## 【 0 0 2 7 】

また、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）やグリセリン等の3価以上の多価のカルボン酸や多価のアルコール成分を用いて、上記のポリエステル成分を架橋構造にしてもよい。

20

## 【 0 0 2 8 】

本実施形態のトナーにおいては、組成の異なる2種類以上のポリエステル樹脂を混合して使用してもよい。

また、本実施形態のトナーにおいて、ポリエステル樹脂は、非晶性でも結晶性でも良い。

## 【 0 0 2 9 】

また、ポリスチレン系樹脂としては、芳香族ビニル成分と（メタ）アクリル酸エステル成分とを共重合させたものが好ましい。芳香族ビニル成分として、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン等が挙げられる。アクリル酸エステル成分として、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレート等が挙げられる。この中ではブチルアクリレートを用いるのが一般的である。重合方法としては、一般的に乳化重合法が採られ、各成分の単量体を、乳化剤を含んだ水相中でラジカル重合することにより得られる。

30

## 【 0 0 3 0 】

なお、ポリエステル樹脂およびポリスチレン系の樹脂のガラス転移温度は、30℃以上55℃以下が望ましい。ガラス転移温度が30℃より低い場合、消色後にトナーが乗っていた部分に不自然な光沢が出てしまい、またトナー保存性も悪化してしまう。一方、ガラス転移温度が55℃より高い場合、低温定着性が得られない。

40

## 【 0 0 3 1 】

ポリエステル系樹脂の重量平均分子量 $M_w$ は5000以上30000以下が望ましい。一方、ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量 $M_w$ は10000以上70000以下がより望ましい。重量平均分子量 $M_w$ が5000（ポリスチレン系樹脂の場合は10000）未満である場合、範囲内にあるよりもトナーの耐熱保存性が低下する。また、重量平均分子量 $M_w$ が30000（ポリスチレン系樹脂の場合は70000）より大きい場合、範囲内にある場合よりも定着温度が高くなるため、定着処理における電力消費量を抑える観点から好ましくない。

## 【 0 0 3 2 】

50

トナー中に含有される離型剤については、特に限定されない。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、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、フィッシュートロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス、酸価ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合体、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、ライスワックスの如き植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス、オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス、モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き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如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものなどがあげられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸、ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール、ソルビトールの如き多価アルコール、リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド、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の如き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 - ジオレイルセバシン酸アミドの如き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の如き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の如き脂肪酸金属塩（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の如き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の如き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。

#### 【0033】

また、本実施形態に係るトナーには、消色剤、帯電制御剤、および外添剤等の他の成分が、含有または外面において保持されるようにしてもよい。

消色剤は、顕色剤と優先的に相溶して呈色性化合物と顕色剤との間の相互作用を減少させて消色させる作用を有する物質であり、本実施形態においては公知のものを使用することができる。本実施形態のトナーは消色剤を含まない場合でも加熱により消色可能であるが、当該消色剤を含むことにより、より速やかに消色処理を行うことができる。

当該消色剤は、例えば、後述する呈色性化合物と顕色剤とがカプセル化される微粒子中に含有されるようにすることができる。

#### 【0034】

帯電制御剤としては、含金属アゾ化合物が用いられ、金属元素が鉄、コバルト、クロムの錯体、錯塩、あるいはその混合物が望ましい。また、帯電制御剤として、含金属サリチル酸誘導体化合物も用いることができる。含金属サリチル酸誘導体化合物を用いる場合、その金属元素は、ジルコニウム、亜鉛、クロム、ボロンの錯体、錯塩、あるいはその混合物が望ましい。当該帯電制御剤の配合により、摩擦帯電電荷量を制御することができる。

#### 【0035】

また、外添剤は、例えば、流動性や帯電性を調整するために、トナー粒子に対して0.01～20質量%の無機微粒子を外添混合することができる。このような無機微粒子としてはシリカ、チタニア、アルミナ、チタン酸ストロンチウム、酸化錫等を単独であるいは2種以上混合して使用することができる。無機微粒子は疎水化剤で表面処理されたものを使用することが環境安定性向上の観点から好ましい。また、このような無機酸化物以外に1μm以下の樹脂微粒子をクリーニング性向上のために外添してもよい。

#### 【0036】

なお、トナーを構成する各成分の含有割合は特に限定されず、当業者が適宜設定できる。

【0037】

続いて、本実施形態のトナーの製造方法における工程の一例について、図2のフローを用いて説明する。

まず、Act101において、呈色性化合物と顕色剤とがカプセル化された微粒子の分散液（以下、第1の分散液とも称す）を調製する。

【0038】

当該調製は、公知のマイクロカプセル化方法に基づき生成された微粒子を水などの分散媒に分散させることにより行うことができる。採用できる方法として、具体的には、コアセルベーション法、界面重合法、In situ重合法、噴霧乾燥法などを挙げる方法ができる。当該調製は、より具体的には、例えば特開昭60-264285号公報に記載された方法に従って行うことができる。

【0039】

第1の分散液の調製に先立ち、加熱することにより予め呈色性化合物と顕色剤とを結合させて発色状態とすることで、着色剤を構成することができる。当該着色剤の構成過程は、公知の方法に従って行うことができる。

次に、Act102において、バインダー樹脂と離型剤とを含む微粒子の分散液（以下、第2の分散液とも称す）を調製する。当該第2の分散液は、例えば、分散媒中で、ポリエステル樹脂と離型剤とを用いて、機械的せん断による機械的乳化法により微粒子を生成することにより得ることができる。また、他の態様として、スチレンアクリル樹脂などの乳化重合微粒子や離型剤が分散された分散液や、転相乳化法等により有機溶剤に溶解させたバインダー樹脂を析出させて得られた粒子と離型剤との分散液を用いることができる。

【0040】

次に、第1の分散液と第2の分散液とを混合し、呈色性化合物と顕色剤とがカプセル化された微粒子と、バインダー樹脂と離型剤とを含有する微粒子とについて、凝集処理を行う（Act103）。続いて、凝集した微粒子について融着処理を行う（Act104）。

【0041】

Act103においては、まず、第1の分散液と第2の分散液とを混合して加熱、攪拌しながら、凝集剤を添加する。続いて、混合した分散液をさらに加熱することにより、凝集処理を行う。凝集剤の種類、添加量は、呈色性化合物、顕色剤、バインダー樹脂等の種類や、分散液中の凝集処理に供される微粒子の分散安定性、融着後に得られる凝集粒子の粒径等に応じて当業者が適宜設定できる。また、凝集処理における加熱温度も、呈色性化合物、顕色剤、バインダー樹脂等の種類に応じて、当業者が適宜設定することができる。

【0042】

凝集剤としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、硫酸ナトリウム等の1価の金属塩、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム、塩化亜鉛、塩化第二鉄、硫酸第二鉄等の2価の金属塩、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の3価の金属塩が使用できる。

【0043】

次に、Act104において、加熱によりバインダー樹脂の流動性を高めることにより、凝集した微粒子を融着させる。

融着処理における加熱温度は、使用されるバインダー樹脂の種類（具体的には、使用されるバインダー樹脂のガラス転移温度 $T_g$ ）に応じ、設定することができる。より具体的には、当該バインダー樹脂のガラス転移温度以上であって消色開始温度（結合している呈色性化合物と顕色剤とが解離し、消色が開始する温度）以下の範囲で適宜設定することができる。

なお、消色剤等の他の成分を含有させる場合には、例えば、呈色性化合物と顕色剤とがカプセル化された微粒子の生成する段階や凝集処理の段階において混合するようにしても

10

20

30

40

50



よい。

また、バインダー樹脂の種類や固形分濃度、凝集剤の種類によっては、凝集と融着が同時に行われることもある。

【 0 0 4 4 】

さらに、例えば、凝集および融着の進行を早めるためや、融着により生成される粒子（融着粒子とも称す）の形状を制御するために、pH調整剤や界面活性剤の添加を行うことが可能である。

凝集および融着処理の一例としては、第1の分散液と第2の分散液とを混合し、当該混合分散液をその温度が40 となるように加熱する。次に、攪拌しながら凝集剤としての硫酸アルミニウムを当該混合分散液に添加する。続いて、混合分散液を攪拌しながら徐々に混合分散液の温度を上げ、80 において保持して融着粒子を得る。当該融着粒子の粒径は、例えば10ミクロンとすることができる。

10

【 0 0 4 5 】

なお、本実施形態においては、バインダー樹脂を含有する微粒子中に離型剤を混在させているが、これに限定されるものではない。例えば、Act 1 0 3の凝集過程において離型剤が混合された分散液中に添加されることで、生成されるトナー中に加えられるようにしてもよい。

【 0 0 4 6 】

続いて、A c t 1 0 5において、得られた融着粒子を洗浄、乾燥してトナーを生成する。生成されたトナーには、必要に応じ、外添剤が外添される。

20

本実施形態において洗浄を行うための装置は特に限定されないが、例えば遠心分離装置やフィルタプレスなどが好適に用いられる。また、洗浄液としては、例えば、水、イオン交換水、精製水、酸性に調整された水や塩基性に調整された水などを使用することができる。

【 0 0 4 7 】

当該洗浄過程においては、洗浄ろ過を繰り返し、含水ケーキを得る。ここで、洗浄の際の、25 におけるろ液（以下、洗浄ろ液とも称す）のpHが6～9となるまで洗浄する。これにより、得られるトナーの分散pHを6～9とすることができる。さらに、その際の、25 の洗浄ろ液の導電率の上限は10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることが好ましい。なお、導電率の下限値は、特に限定されないが、洗浄に用いる洗浄水との関係から、例えば、0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ とすることができる。

30

【 0 0 4 8 】

得られた含水ケーキは、気流乾燥機、振動乾燥機、オーブン等、任意の乾燥方法により、水分量が1質量％程度となるまで乾燥し、乾燥体とする。当該乾燥体は、任意の方法で解砕して、トナーとする。当該トナーには、シリカ、酸かチタン等を用いて外添処理を行うことができる。

【 0 0 4 9 】

なお、本実施形態においては、呈色性化合物と顕色剤とをカプセル化しているがこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 0 】

40

本実施形態のトナーは、通常のトナーと同様に、キャリアと混合されて現像剤として構成され、例えばMFP (Multi Function Peripheral) などの画像形成装置に搭載されて、記録媒体への画像形成用に用いられる。

画像形成工程においては、記録媒体に転写された本実施形態のトナーによるトナー像が定着温度で加熱される結果、樹脂が熔融して記録媒体に浸透し、その後該樹脂が固化することにより記録媒体に画像が形成される（定着処理）。

【 0 0 5 1 】

また、記録媒体に形成された画像は、トナーの消色処理を行うことにより消去することができる。具体的な消色処理は、消色開始温度以上の加熱温度で画像が形成された記録媒体を加熱することにより、結合していた呈色性化合物と顕色剤とを解離させることにより

50

行うことができる。

#### 【実施例】

#### 【0052】

続いて、本実施形態のトナーについて、以下に示す実施例によってさらに詳細に説明する。しかしながら、以下の実施例により本発明が何ら限定されるものではない。

#### 【0053】

##### 実施例 1

#### 1. 第1の分散液の調製

ロイコ染料として3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド1質量部、顕色剤として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン5質量部、消色剤としてピメリン酸と2-(4-ベンジルオキシフェニル)エタノールとのジエステル化合物50質量部からなる成分を加温溶解し、さらにカプセル化剤として芳香族多価イソシアネートプレポリマー20質量部、酢酸エチル40質量部を混合した溶液を8%ポリビニルアルコール水溶液250質量部中に投入した。続いて、乳化分散し、90℃で約1時間攪拌を続けた後、反応剤として水溶性脂肪族変性アミン2質量部を添加し、さらに液温を90℃に保って約3時間攪拌を続けて無色のカプセル粒子を得た。さらに、このカプセル粒子分散体を冷凍庫に入れて発色させ、青色の発色粒子分散体を得た。この発色粒子を島津製作所製SALD7000にて測定したところ、その体積平均粒径は2μmであった。また、完全消色温度Thは79℃で、完全発色温度Tcは-10℃であった。

#### 【0054】

#### 2. バインダー樹脂を含有する微粒子の分散液の調製

バインダー樹脂としてポリエステル樹脂94質量部(ガラス転移温度45℃、軟化点100℃)、離形剤としてライスワックス5質量部、帯電制御剤として保土谷化学工業製(TN-105)1質量部を、乾式ミキサーで均一化混合の後、2軸混練機である池貝鉄工所製PCM-45にて80度で熔融混練した。得られたトナー組成物を、ピンミルにて2mmメッシュパスに粉砕し、さらにバンタムミルにて平均粒子径50μmに粉砕した。

次に、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.9質量部、pH調整剤として、ジメチルアミノエタノール0.45質量部、イオン交換水68.65質量部と混合し、この水溶液にトナー組成物粉砕物30質量部を分散させ、真空脱泡を行い分散液を得た。

次に、加熱部としてオイルバス中に浸された12mの熱交換用高圧配管、加圧部として0.13μmと0.28μmを連装したノズルを含む高圧配管、減圧部として0.4、1.0、0.75、1.5、1.0μmの孔径を有するセルを連装した中圧配管、冷却部として水道水にて冷却可能な12mの熱交換配管が設置されたNANO3000(美粒社製)を使用し、分散液を、180℃、150MPaにて微粒化処理を行い、180℃を保ちながら減圧をした後、30℃まで冷却しトナー成分粒子分散体を得た。得られた粒子を島津製作所製SALD7000にて測定したところ、その体積平均粒径は0.5μmであった。

#### 【0055】

#### 3. 凝集、融着工程

発色粒子分散体1.7質量部、トナー成分粒子分散体15質量部、イオン交換水83質量部を混合し、ホモジナイザー(IKA製)にて6500rpmにて攪拌しながら、硫酸アルミニウム水溶液5%水溶液5質量部を添加した。その後、パドル翼が設置された1L攪拌槽にて800rpmにて攪拌しながら、40℃まで昇温した。40℃にて1時間放置した後、10%のポリカルボン酸ナトリウム塩水溶液10質量部を添加し、68℃まで加熱し、1時間放置した後、冷却し、青色のトナー分散液を得た。

#### 【0056】

#### 4. 洗浄、乾燥、外添処理工程

このトナー分散液をろ過、及び全量で1670質量部のイオン交換水による洗浄を行っ

10

20

30

40

50

た。洗浄終了時のろ液の導電率（導電率計ES-51（堀場製作所社製）を用いて測定、以下同じ）は $8\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また25における洗浄ろ液のpHは6.8であった（他の実施例および比較例も同じ温度条件である）。その後、真空乾燥機にて含水率が1.0質量%以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径 $D_v$ が $9.8\ \mu\text{m}$ であった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ、6.5であった。また、トナー中の金属塩含有量は0.3%であった。

【0057】

10

#### 5. 評価

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP（e-studio 4520c）にて画像出力をおこなった。定着器温度を70に設定し、紙送り速度を $30\ \text{mm}/\text{sec}$ に調整し、画像濃度0.7の発色画像が形成された紙を得た。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150に設定し、紙送り速度 $200\ \text{mm}/\text{sec}$ で搬送し、鮮明な消去画像が得られることを確認した。

また、LL環境下（温度：10、湿度：20%、以下同じ）、及びHH環境下（温度：30、湿度：80%、以下同じ）にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH/LL=75%であった。この帯電量比は50%以上が好ましい、65%以上だとさらに好適である。この帯電量比が50%未満だとトナーの環境依存性が大きく、LL環境下での現像量の制御が出来なくなる、あるいはHH環境下でトナー飛散が発生してしまう。

20

【0058】

#### 実施例2

発色粒子分散体1.7質量部、トナー成分粒子分散体1.5質量部、イオン交換水8.3質量部を混合し、ホモジナイザー（IKA製）にて $6500\ \text{rpm}$ にて攪拌しながら、塩酸水溶液0.5%水溶液10質量部を添加した後、パドル翼が設置された1L攪拌槽にて $800\ \text{rpm}$ にて攪拌しながら、40まで昇温した。40にて1時間放置した後、ジメチルアミノエタノール5%水溶液10質量部を添加し、70まで加熱し、1時間放置した後、冷却し、青色のトナー分散液を得た。

30

【0059】

次に、このトナー分散液をろ過、及び全量で1000質量部のイオン交換水による洗浄を行った。洗浄終了時のろ液の導電率は $7\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また洗浄ろ液のpHは7.5であった。その後、真空乾燥機にて含水率が1.0質量%以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径 $D_v$ が $8.5\ \mu\text{m}$ であった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ、6.9であった。また、トナー中の金属塩含有量は0%であった。

40

【0060】

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP（e-studio 4520c）にて画像出力をおこなった。定着器温度を70に設定し、紙送り速度を $30\ \text{mm}/\text{sec}$ に調整し、画像濃度0.8の発色画像が形成された紙を得た。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150に設定し、紙送り速度 $200\ \text{mm}/\text{sec}$ で搬送し、鮮明な消去画像が得られることを確認した。

また、LL環境下、及びHH環境下にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH/LL=79%であった。

50

## 【0061】

## 実施例 3

発色粒子分散体 1.7 質量部、トナー成分粒子分散体 1.5 質量部、イオン交換水 8.3 質量部を混合し、ホモジナイザー（IKA 製）にて 6500 rpm にて攪拌しながら、硫酸アルミニウム水溶液 5% 水溶液 5 質量部を添加した後、パドル翼が設置された 1 L 攪拌槽にて 800 rpm にて攪拌しながら、40℃ まで昇温した。40℃ にて 1 時間放置した後、ジメチルアミノエタノール 5% 水溶液 1.0 質量部 6.8℃ まで加熱し、1 時間放置した後、冷却し、青色のトナー分散液を得た。

次に、このトナー分散液をろ過、及び全量で 1000 質量部のイオン交換水による洗浄を行った。洗浄終了時のろ液の導電率は  $15 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。また洗浄ろ液の pH は 7.7 であった。その後、真空乾燥機にて含水率が 1.0 質量% 以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ 2 質量部、酸化チタン 0.5 質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー 3 にて粒子径を測定したところ、50% 体積平均径  $D_v$  が  $10.1 \mu\text{m}$  であった。また、得られたトナーの分散 pH を測定したところ、7.5 であった。また、トナー中の金属塩含有量は 0.8% であった。

## 【0062】

得られたトナーを、シリコーン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製 MFP (e-studio 4520c) にて画像出力をおこなった。定着器温度を 70℃ に設定し、紙送り速度を  $30 \text{ mm}/\text{sec}$  に調整し、画像濃度 0.8 の発色画像が形成された紙を得た。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を 150℃ に設定し、紙送り速度  $200 \text{ mm}/\text{sec}$  で搬送し、鮮明な消去画像が得られることを確認した。

また、LL 環境下、及び HH 環境下にてシリコーン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比は  $\text{HH}/\text{LL} = 6.7\%$  であった。

## 【0063】

## 実施例 4

3000 質量部のイオン交換水による洗浄を行った以外は実施例 1 と同様の方法によりトナーを製造した。その際、洗浄終了時のろ液の導電率は  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。また洗浄ろ液の pH は 6.2 であった。その後、真空乾燥機にて含水率が 1.0 質量% 以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ 2 質量部、酸化チタン 0.5 質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー 3 にて粒子径を測定したところ、50% 体積平均径  $D_v$  が  $9.8 \mu\text{m}$  であった。また、得られたトナーの分散 pH を測定したところ、6.3 であった。また、トナー中の金属塩含有量は 0.1% であった。

## 【0064】

得られたトナーを、シリコーン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製 MFP (e-studio 4520c) にて画像出力をおこなった。定着器温度を 70℃ に設定し、紙送り速度を  $30 \text{ mm}/\text{sec}$  に調整し、画像濃度 1.0 の発色画像が形成された紙を得た。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を 150℃ に設定し、紙送り速度  $200 \text{ mm}/\text{sec}$  で搬送し、鮮明な消去画像が得られることを確認した。

また、LL 環境下、及び HH 環境下にてシリコーン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比は  $\text{HH}/\text{LL} = 8.2\%$  であった。

## 【0065】

## 実施例 5

500 質量部のイオン交換水による洗浄を行った以外は実施例 1 と同様の方法によりトナーを製造した。洗浄終了時のろ液の導電率は  $17 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。また洗浄ろ液の pH は

10

20

30

40

50

8.9であった。乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径 $D_v$ が $9.8\mu\text{m}$ であった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ、8.7であった。また、トナー中の金属塩含有量は0.8%であった。

#### 【0066】

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP(e-studio 4520c)にて画像出力をおこなった。定着器温度を70に設定し、紙送り速度を30mm/secに調整し、画像濃度0.7の発色画像が形成された紙を得た。

10

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150に設定し、紙送り速度200mm/secで搬送し、鮮明な消去画像消去画像が得られることを確認した。

また、LL環境下、及びHH環境下にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH/LL=51%であった。

#### 【0067】

##### 比較例1

トナー分散液をろ過及び全量で167質量部のイオン交換水による洗浄を行う以外は実施例1と同様の方法でトナーを作成した。洗浄終了時のろ液の導電率は $32\mu\text{S/cm}$ であった。また洗浄ろ液のpHは9.8であった。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径 $D_v$ が $9.8\mu\text{m}$ であった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ9.2であった。また、トナー中の金属塩含有量は0.9%であった。

20

#### 【0068】

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP(e-studio 4520c)にて画像出力をおこなった。定着器温度を70に設定し、紙送り速度を30mm/secに調整し、画像濃度0.2の不鮮明な画像が形成された紙が得られた。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150に設定し、紙送り速度200mm/secで搬送し、鮮明な消去画像が得られることを確認した。

30

また、LL環境下、及びHH環境下にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH/LL=32%であった。

#### 【0069】

##### 比較例2

発色粒子分散体1.7質量部、トナー成分粒子分散体1.5質量部、イオン交換水8.3質量部を混合し、ホモジナイザー(IKA製)にて6500rpmにて攪拌しながら、硫酸アルミニウム水溶液10%水溶液5質量部を添加した後、パドル翼が設置された1L攪拌槽にて800rpmにて攪拌しながら、40まで昇温した。40にて1時間放置した後、10%のポリカルボン酸ナトリウム塩水溶液10質量部を添加し、68まで加熱し、1時間放置した後、冷却し、青色のトナー分散液を得た。

40

次に、このトナー分散液をろ過及び全量で1670質量部のイオン交換水による洗浄を行った。洗浄終了時のろ液の導電率は $14\mu\text{S/cm}$ であった。また洗浄ろ液のpHは6.0であった。その後、真空乾燥機にて含水率が1.0質量%以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径 $D_v$ が $12.1\mu\text{m}$ であった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ、5.7であった。また、トナー中の金属塩含有量は1.8%であった。

50

## 【0070】

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP (e - studio 4520c) にて画像出力をおこなった。定着器温度を70 に設定し、紙送り速度を30 mm / sec に調整し、画像濃度0.6の発色画像が形成された紙を得た。

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150 に設定し、紙送り速度200 mm / secで搬送したところ、部分的に着色した箇所が残り、画像の消去は不完全であった。

また、LL環境下、及びHH環境下にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH / LL=67%であった。

## 【0071】

10

## 比較例3

発色粒子分散体C1.7質量部、トナー成分粒子分散体15質量部、イオン交換水83質量部を混合し、ホモジナイザー (IKA製) にて6500 rpmにて攪拌しながら、硫酸アルミニウム水溶液10%水溶液10質量部を添加した後、パドル翼が設置された1L攪拌槽にて800 rpmにて攪拌しながら、40 まで昇温した。40 にて1時間放置した後、10%のポリカルボン酸ナトリウム塩水溶液10質量部を添加し、68 まで加熱し、1時間放置した後、冷却し、青色のトナー分散液を得た。

次に、このトナー分散液をろ過及び全量で2500質量部のイオン交換水による洗浄を行った。洗浄終了時のろ液の導電率は9  $\mu$ S/cmであった。また洗浄ろ液のpHは6.4であった。その後、真空乾燥機にて含水率が1.0質量%以下になるまで乾燥させ、乾燥粒子を得た。

20

乾燥後、添加剤として、疎水性シリカ2質量部、酸化チタン0.5質量部をトナー粒子表面に付着させ、消色可能なトナーを得た。ベックマンコールター社マルチサイザー3にて粒子径を測定したところ、50%体積平均径D<sub>v</sub>が10.3  $\mu$ mであった。また、得られたトナーの分散pHを測定したところ、6.3であった。また、トナー中の金属塩含有量は1.4%であった。

## 【0072】

得られたトナーを、シリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、東芝テック製MFP (e - studio 4520c) にて画像出力をおこなった。定着器温度を70 に設定し、紙送り速度を30 mm / sec に調整し、画像濃度0.7の発色画像が形成された紙を得た。

30

得られた画像が形成された紙を、定着器温度を150 に設定し、紙送り速度200 mm / secで搬送したところ、部分的に着色した箇所が残り、画像の消去は不完全であった。

また、LL環境下、及びHH環境下にてシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリアと混合し、帯電量を測定したところ、その帯電量比はHH / LL=76%であった。

## 【0073】

なお、分散pHの値は、トナーにpH5.5~7の純水をトナーと純水との割合が1:10となるように加え、超音波分散機により10分間分散処理を行った後、分散液をろ過してそのろ液のpHを測定することにより得た。

また、硫酸アルミニウムの含有量は、以下の方法により測定した。まず、トナー材料と濃度既知である硫酸アルミニウムを含有した粉体を加圧成型機により成型し、蛍光X線分析により検量線を作成した。次に、各実施例で作成したトナーを加圧成型機によりペレット状に成型した後蛍光X線分析に供し、検量線からトナー中の硫酸アルミニウム含有量を算出した。

40

## 【0074】

発色性は、マクベス濃度計により画像濃度として評価した。

消色性は、目視により評価した。

## 【0075】

図3から理解されるように、分散pHの値が6~9である実施例は、いずれも比較例と比較して消色操作により画像濃度を小さくすることができることが理解できる。また、酸

50

性の金属塩の割合を1質量%以下とすることで、消色処理を行った際により画像濃度を小さくすることができる。さらに、分散pHの値を6～7.5とすることで、環境変動を良好、かつ消色処理を行った際の画像濃度を小さくすることができる。

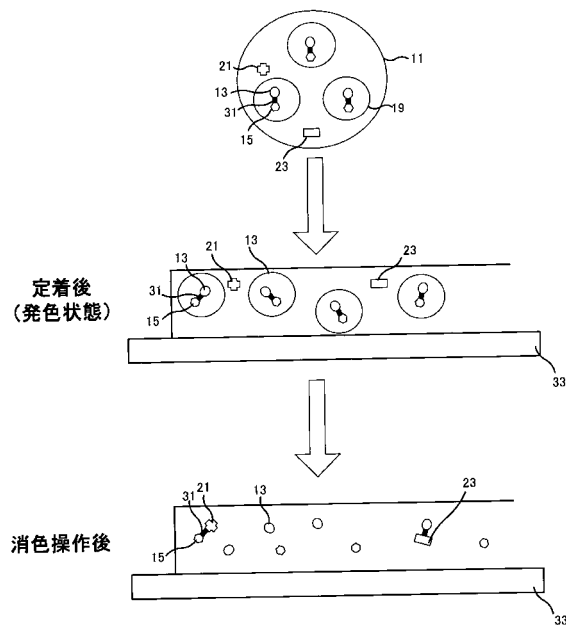
【0076】

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他の様々な形で実施することができる。そのため、前述の実施の形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する全ての变形、様々な改良、代替および改質は、すべて本発明の範囲内のものである。

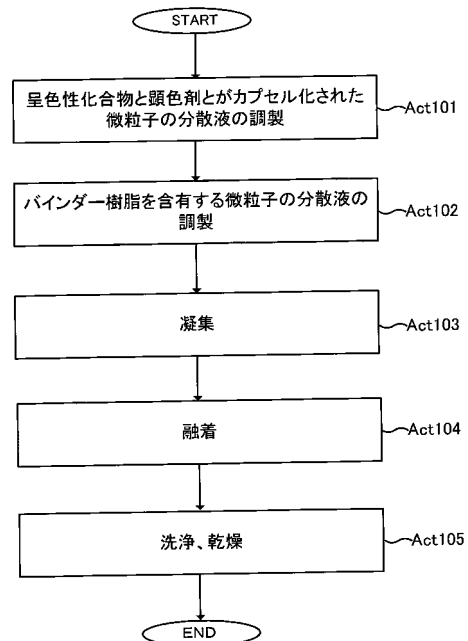
以上に詳述したように、この明細書に記載の技術によれば、消色操作によってより画像濃度を小さくすることができる電子写真用トナーを提供することができる。

10

【図1】



【図2】



	D50[μm]	トナーの分散pH	金属残留量[%]	染色画像濃度	消色性	HH/LL帯電比[%]
実施例1	9.8	6.5	0.3	0.7	○	75
実施例2	8.5	6.9	0	0.8	○	79
実施例3	10.1	7.5	0.8	0.8	○	67
実施例4	9.8	6.2	0.1	1.0	○	82
実施例5	9.8	8.7	0.6	0.7	○	51
比較例1	9.8	9.2	0.9	0.2	○	32
比較例2	12.1	5.7	1.8	0.6	×	67
比較例3	10.3	6.3	1.4	0.7	×	76



---

フロントページの続き

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2000-056497(JP,A)  
特開2007-279329(JP,A)  
特開2005-345862(JP,A)  
特開平6-065568(JP,A)  
特開2010-144008(JP,A)

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