

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5274157号
(P5274157)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 9/09 (2006.01)

G03G 9/08 361

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 365

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 384

請求項の数 10 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2008-219202 (P2008-219202)
 (22) 出願日 平成20年8月28日(2008.8.28)
 (65) 公開番号 特開2010-54771 (P2010-54771A)
 (43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)
 審査請求日 平成23年8月16日(2011.8.16)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー

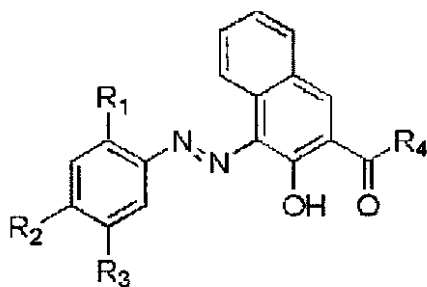
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂と、離型剤と、下記式(1)の構造を有する着色剤と、中心金属が、C r、F e、C o、Z n、及びM nからなる群から選ばれるいずれかの金属である金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体とを少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25℃で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量(μm)を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量(μm)を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量(μm)を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量($X_3 - X_4$)とし、前記弾性変位量($X_3 - X_4$)の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[\frac{X_3 - X_4}{X_3} \times 100]$: 復元率]を $Z(25)(\%)$ としたときに、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とするマゼンタトナー。

【化 1】

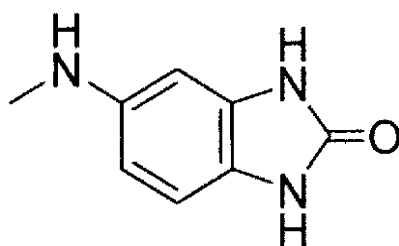


式 (1)

10

〔前記式 (1) 中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アニリド基、及びスルファモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、 R_4 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、

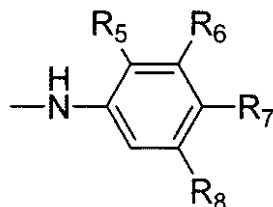
【化 2】



20

、及び

【化 3】



30

からなる群より選ばれる置換基を示し、 $R_5 \sim R_8$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【請求項 2】

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度 50 で、前記トナー 1 粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量 (μm) を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で 0.1 秒間放置して得られる変位量 (μm) を最大変位量 X_3 、前記 0.1 秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が 0 となったときに得られる変位量 (μm) を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量 ($X_3 - X_4$) とし、前記弾性変位量 ($X_3 - X_4$) の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[\{(X_3 - X_4) / X_3\} \times 100]$: 復元率] を $Z(50)$ (%) としたときに、 $Z(50)$ が、 $10 \leq Z(50) \leq 55$ 、の関係を満足することを特徴とする請求項 1 に記載のマゼンタトナー。

40

【請求項 3】

前記式 (1) の構造を有する着色剤の比伝導度が、 $40 \sim 60 \mu\text{S/cm}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマゼンタトナー。

【請求項 4】

前記式 (1) の構造を有する着色剤は、C. I. Pigment Red 31、146、150、185、238、又は 269 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

50

【請求項 5】

前記マゼンタトナー粒子は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 6】

前記マゼンタトナー粒子は、極性樹脂を含有しており、前記極性樹脂のガラス転移温度が 80 乃至 120 であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 7】

前記金属フタロシアニン及び / 又は金属フタロシアニン誘導体が、マゼンタトナー粒子中において、結着樹脂 100 質量部に対して 0.001 乃至 1.000 質量部含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

10

【請求項 8】

前記金属フタロシアニン及び / 又は金属フタロシアニン誘導体の中心金属が Zn であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 9】

前記マゼンタトナー粒子に含有される前記式 (1) の構造を有する着色剤と金属フタロシアニン及び / 又は金属フタロシアニン誘導体との含有量の質量比が、10 乃至 500 であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 10】

20

前記マゼンタトナー粒子は、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散、造粒し、重合性単量体を重合することにより得られたトナー粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷潜像を顕在化するマゼンタトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

30

従来、画像形成法としては、電子写真法、即ち静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。その中で、電子写真法としては一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って、可視像とするものである。更に必要に応じて紙などの転写材にトナーを転写させた後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。転写されず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、更なる高精細フルカラー画像を出力する手段が要望されている。ヘビーユーザーは、初期及び多数枚の複写又はプリントによっても画質低下のない高耐久性を要求する。また、スモールオフィスや家庭では、高画質な画像を得ると共に省スペース、省エネルギーの観点から装置の小型化、定着温度の低温化を要望している。そして、これらの目的を達成するため各々の観点から種々の検討が行われている。

40

【0004】

特に近年においてはフルカラーの複写又はプリントが求められる傾向がある。フルカラーの画像形成においては、一般的に静電潜像をマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーを使用して現像し、各色のトナー画像を重ね合わせることで多色画像の再現を行っている。

フルカラーで画像形成を行うためには、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナ

50

ー及びブラックトナーが必要であるが、これらのトナーは一般にトナー粒子中に添加する着色剤を変更して製造されている。

【 0 0 0 5 】

そのため添加する着色剤によってはトナーの特性が大きく変化することがある。特にトナーのクリーニングに関しては、マゼンタトナーは着色剤の影響でクリーニング性が悪化する傾向が見られる。その理由について本発明者らが検討した結果、着色剤としてモノアゾ系骨格を有する着色剤を用いるとトナーの初期帯電性が大きく変化する傾向があることが明らかになった。モノアゾ系骨格を有する着色剤をトナー粒子中に添加すると、特にプリント初期においてクリーニング不良が発生しやすいことが明らかとなった。

これは、該顔料をトナー着色剤として使用した場合に、アゾ系顔料の分子内分極によりそれ自体の帯電作用がトナー物性として影響を及ぼすと考えられる。即ち、アゾ系顔料自体の帯電量が高いためにトナーの帯電量が過剰となり、クリーニング不良を生じやすいと考えられる。

更には、該顔料をトナー着色剤として使用した場合にはトナーの帯電量が過剰になることに起因して、トナー担持体の如きトナーの帯電付与部材に対する静電的な付着性が強まり、部材のトナー汚染を生じてしまうことが分かってきた。

【 0 0 0 6 】

従来、マゼンタトナーには、キナクリドン系顔料、チオインジゴ系顔料、キサンテン系顔料、モノアゾ系顔料、ペリレン系顔料、及びジケートピロロピロール系顔料等を単独又は混合して用いることが知られている。この中でも、モノアゾ系顔料は耐候（光）性に優れている為、トナー用の着色剤として広く用いられてきている。そのため、モノアゾ骨格を有する着色剤を用いてトナーのクリーニング性を良好にすること、更には部材へのトナー汚染を抑制することが必要なのである。

【 0 0 0 7 】

これに対し、トナー形状を最適化させてクリーニング性を向上させようとする技術がある（特許文献1）。特許文献1では、トナーの表面凹凸性を制御することでトナーのクリーニング性、更にはトナーの帯電性をコントロールしている。また、トナー形状の他にロジン系樹脂で表面処理した顔料を使用することでクリーニング性の更なる向上をも提案している。

しかし、特許文献1で提案されているトナーは帯電量の異なる幾つかの実施例が行われており、ある程度のクリーニング性は満足できるものであるが、低温低湿環境下においては依然として満足できるレベルではない。

【 0 0 0 8 】

また、トナーのクリーニング性に対してトナーの強度を制御することで向上させようとする技術がある（特許文献2）。特許文献2ではトナー粒子の微小圧縮試験を行って得られる試験力-変位グラフで変曲点があり、且つその強度を規定することでクリーニング性をコントロールしている。しかし、特許文献2で提案されるトナーは耐久後のクリーニング性能については十分であるものの、初期状態におけるクリーニング性に関しては不明である。そして本発明者らが印字速度を更に高速化し、初期トナーの帯電量が高い状態におけるクリーニング性について検討を行ったところ、依然として該クリーニング性について不十分であることが分かってきた。

このように、モノアゾ骨格を有する着色剤を含有するトナーにおいて、クリーニング性を向上させるために、トナー形状や強度を加味した検討が行われている。しかし更なる高速化、及び高精細フルカラー画像が要求されている現状において、クリーニング性を十分に満足するトナーは未だ得られていないのが実状である。

【特許文献1】特開2007-155926号公報

【特許文献2】特開2007-003694号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

10

20

30

40

50

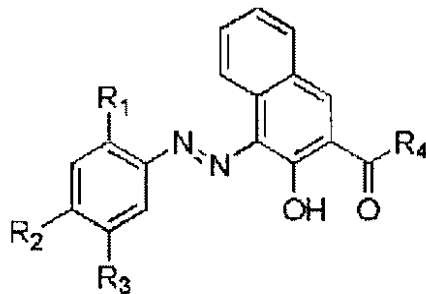
本発明のが解決する課題は、上記背景技術の問題点を解決したトナーを提供することである。即ち、低温低湿環境下の中でプリントスピードを高速とした初期の印字においてもクリーニング不良が発生しないマゼンタトナーを提供することである。更には、長期使用においても部材汚染の抑制されたマゼンタトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、結着樹脂と、離型剤と、下記式(1)の構造を有する着色剤と、中心金属が、C r、F e、C o、Z n、及びM nからなる群から選ばれるいずれかの金属である金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体とを少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25℃で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量(μm)を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量(μm)を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量(μm)を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量($X_3 - X_4$)とし、前記弾性変位量($X_3 - X_4$)の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[\frac{(X_3 - X_4)}{X_3}] \times 100$: 復元率]を $Z(25)(\%)$ としたときに、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とするマゼンタトナーに関する。

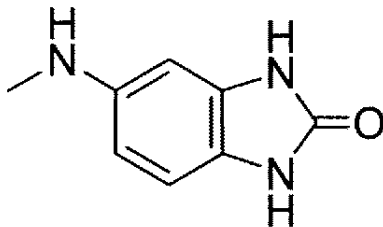
【化1】



式(1)

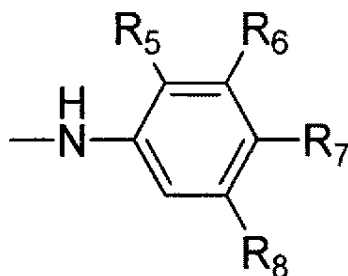
〔前記式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アニリド基、及びスルファモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、 R_4 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、

【化2】



、及び

【化3】



10

20

30

40

50

からなる群より選ばれる置換基を示し、 $R_5 \sim R_8$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【発明の効果】

【0011】

本発明により、低温低湿環境下の中でプリントスピードを高速とした初期の印字においてもクリーニング不良が発生しないマゼンタトナーを得ることができる。更には、長期使用においても部材汚染の抑制されたマゼンタトナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

クリーニングブレードにおいて転写残トナーを良好にクリーニングする為には、ブレードの突き当て部分において転写残トナーによる阻止層が生成され、該阻止層が安定して存在することが重要となる。阻止層とは転写残トナーがブレード突き当て部においてクリーニングブレードをすり抜けることなく堆積し、存在し続けるトナー層であり、該層が形成されることにより次いで行う転写残トナーのクリーニングが良好に行えるようになる。

該阻止層の形成は印字初期の段階で速やかに行われることが必要であり、トナーの帯電量が過剰でないこととトナー表面が適度な変形特性を有することが重要である。トナーの帯電量が過剰である場合にはトナーの表面エネルギーも過剰となり、クリーニングブレードをすり抜け易い。また、トナー表面が適度な変形特性をもたない場合もクリーニングブレードをすり抜け易い。

【0013】

一方、トナーによる部材汚染はトナーの部材への付着が起こり、次いで圧力等の物理的なエネルギーが加わることによってトナーが部材へ融着するものである。部材汚染を抑制する為にはこの前者の段階において該現象を抑制することが重要である。即ち、トナーの現像ローラの如き帯電付与部材への付着は静電力が支配因子となるので、該付着を抑制するためにはトナーに過剰な帯電量を付与させないことが必要である。

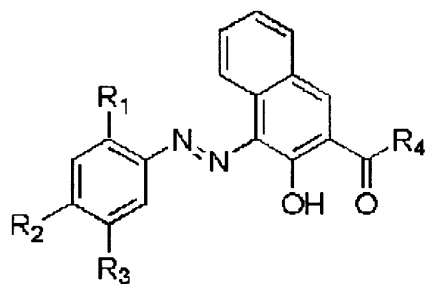
【0014】

そこで、本発明者らはこれらのことについて着目し、特にマゼンタトナーにおいて本発明の課題であるクリーニング不良と部材汚染の改善を鋭意検討した。その結果、特定の金属錯体を含むさせ、且つトナーに適度な変形性を持たせることで前記課題を改善できるマゼンタトナーを得られることが分かった。

【0015】

すなわち、本発明のマゼンタトナー（以下、単に「トナー」ともいう）は、結着樹脂と、離型剤と、下記式（1）の構造を有する着色剤と、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体とを少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25℃で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量（ μm ）を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ μm ）を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量（ μm ）を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）とし、前記弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3 \times 100]$ ：復元率を $Z(25)(\%)$ としたときに、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とする。

【化 4】

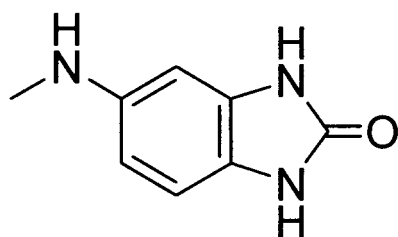


式 (1)

10

〔前記式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アニリド基、及びスルファモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、 R_4 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、

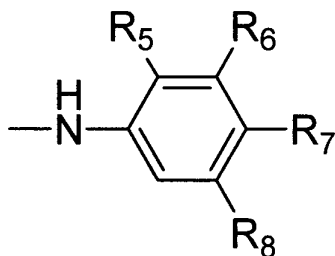
【化 5】



20

、及び

【化 6】



30

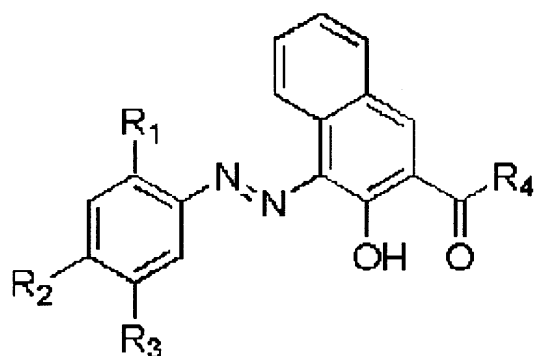
からなる群より選ばれる置換基を示し、 $R_5 \sim R_8$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【0016】

本発明に係るモノアゾ骨格を有する着色剤としては、トナーの耐候(光)性の観点から下記構造式(1)で示される顔料組成物が挙げられ、これらを単独、もしくは併用して用いることができる。

【0017】

【化 7】



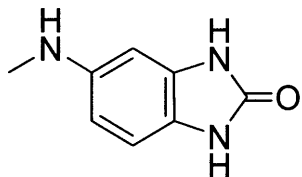
40

構造式 (1)

50

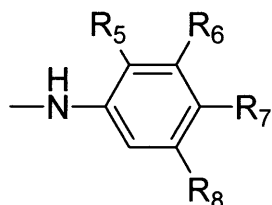
〔前記式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、又はハロゲン原子、もしくはアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アニリド基、及びスルファモイル基からなる群より選ばれる置換基を示し、 R_4 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、

【化8】



、及び

【化9】



からなる群より選ばれる置換基を示し、 $R_5 \sim R_8$ は、水素原子、若しくはハロゲン原子、又はアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基からなる群より選ばれる置換基を示す。]

【0018】

また、本発明において、上記トナー粒子中に、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体を含むことにより、モノアゾ骨格を有する着色剤を用いたトナーにおいてもトナーの過剰帯電を抑制できる。この理由に関して、本発明者等は以下のように考えている。

即ち、本発明で用いられる、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体(以下、これらを「金属フタロシアニン類」と称す)は、化合物であるフタロシアニン環に対し、axial方向に配位子を配位することが可能な5配位構造又は6配位構造をとることが可能である。

【0019】

本発明で用いられる金属フタロシアニン類は、モノアゾ骨格部分と良好な親和性を呈すると共に、電荷的な相互作用を及ぼしモノアゾ骨格を有する着色剤の電荷を緩和させることによりトナーの過剰帯電を抑制する。また該金属フタロシアニン類は結着樹脂や他のトナー構成材料とも親和性を呈するため、トナー粒子中に偏在することなく全体に均一に存在する為、局所的な電荷集中もなく電荷の分布も均一となる。

また、懸濁重合法といった水系媒体中でトナーを製造した場合にはモノアゾ骨格を有する様な着色剤は極性が高いため、該着色剤がトナー粒子表面近傍に偏在する。そしてトナーの摩擦帯電により該トナーの帯電量が過剰になる傾向があるが、金属フタロシアニン類を含むことで上記の効果を得ることができ、該着色剤のトナー粒子表面近傍への偏在を抑制させる。その結果、トナーの帯電量を良好な状態にすることができ、トナーのクリーニング性、更には部材への汚染が抑制される。

【0020】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類は、5配位構造又は6配位構造である必要性から、2価の金属、又は3価若しくは4価の置換金属を中心金属とするものである。具体的には、当該中心金属は、軸配位子の取り込み易さを考慮すると、[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかであることが必須である。そして、これらの中でも、5配位構造をとることが可能な下記構造式〔2〕で示されるZnを中心金

10

20

30

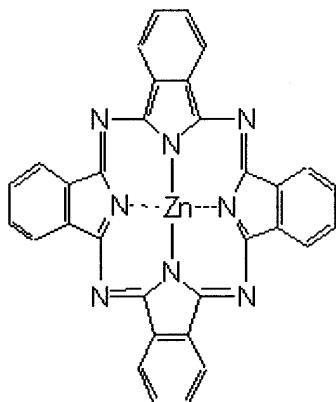
40

50

属にもつZnフタロシアニン（亜鉛フタロシアニン）が特に好ましく選択される。亜鉛フタロシアニンはモノアゾ骨格を有する着色剤への吸着が良好であり、トナー粒子中でモノアゾ骨格を有する着色剤の電荷緩和及びトナー粒子表面近傍への偏在防止を特に良好に行うことができる。

【0021】

【化10】



10

構造式〔2〕

【0022】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類としては公知のものを用いることができる。即ち、フタロシアニン骨格を有するものであれば特に限定されず、例えば、4つあるインドール部分にカルボン酸やスルホン酸等の置換基を導入したものや、芳香族系、脂肪族系、エーテル、アルコール等の置換基を導入したものが用いられる。但し、それ自身が、フタロシアニン環と着色剤の吸着性や軸配位子の取り込み易さに影響を及ぼすものは好ましくない。

20

【0023】

本発明において、金属フタロシアニン類は、後述するアミド基を有する特定の重合性単量体を構成ユニットとして含む重合体を高分子配位子として高分子錯体を形成する。そして、モノアゾ骨格を有する着色剤に対して分散剤として作用するため、該重合体を添加することで本発明の効果を得やすくなる。

30

一方、金属フタロシアニン類の添加量は、金属フタロシアニン類自体が持つ着色力の影響が無視できる範囲である必要がある。具体的な添加量は、同時に用いられるモノアゾ骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン類との含有量の質量比が10乃至500となるように添加することが好ましい。モノアゾ骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン類との含有量の質量比が10未満の場合、マゼンタ色の色相が変化し易い傾向にある。更にはモノアゾ骨格を有する着色剤の電荷緩和が過剰となることによりトナーの帯電量が低下する傾向にある。一方、500を超える場合は、モノアゾ骨格を有する着色剤の電荷緩和が不十分となることがあり、その結果トナーの帯電量が過剰になりやすく、クリーニング不良や部材汚染が生じることがある。

【0024】

40

また、金属フタロシアニン類が、マゼンタトナー粒子中において、結着樹脂100質量部に対して、0.001乃至1.000質量部含有されていることが好ましい。金属フタロシアニン類の添加量が0.001質量部未満の場合、分散性として十分な効果が発現せずクリーニング不良や部材汚染のレベルが低下する傾向にある。一方、1.000質量部を超えると、金属フタロシアニン類の影響により帯電性が低下する傾向にあり、画像濃度の低下やカブリが発生し易くなる傾向にある。

【0025】

また、上記式(1)の構造を有する着色剤の比伝導度は、40~60 μ S/cmであることが好ましい。比伝導度が40 μ S/cm未満では、金属フタロシアニン類と良好に相互作用を及ぼし難く、クリーニング不良や部材汚染が発生し易い傾向にある。

50

また、 $60 \mu S / cm$ を超える場合は、トナーの摩擦帯電特性上不利になりやすく長期使用により帯電量が低下するなどの弊害が起こりやすい傾向にある。

なお、上記式(1)の構造を有する着色剤の比伝導度の調整は、下記の通りに行う。すなわち、該マゼンタ着色剤をカルシウム化合物やマグネシウム化合物の含有する水溶液と混合させ、次いで過・乾燥させることにより該着色剤中のカルシウム量やマグネシウム量を調整すること等が挙げられる。この際、カルシウム化合物やマグネシウム化合物の水溶液濃度や混合時間、或いは過を行った後の洗浄水量や洗浄回数により該着色剤中のカルシウム量やマグネシウム量を調整することができる。

【0026】

また、上記式(1)の構造を有する着色剤の比伝導度の測定は、電気伝導度測定器(東亜ディーケーケー社製 TOA M-2A)を用い、当該測定機器の操作マニュアルに従い、以下の通りに行う。

着色剤5gを三角フラスコに量り取る。次に、5mlのエタノールと5mlの精製水を加えて攪拌し、マゼンタ着色剤を湿潤させる。そして、90mlの精製水を更に加え、30分間振とうし、試料を得る。該試料を濾紙(東洋濾紙 Type No. 6)にてろ過して、得られたる液を上記電気伝導度測定にて測定する。

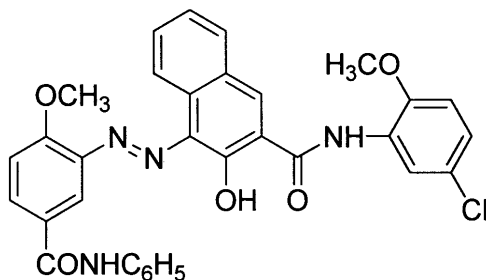
【0027】

上記式(1)の構造を有する着色剤の中でも、金属フタロシアニン類との相互作用が良好であり、トナーの過剰帯電を抑制させることができるモノアゾ骨格を有する着色剤としては、C.I. Pigment Red 31、146、150、185、238、及び269が好適に挙げられる。

なお、この中で、C.I. Pigment Red 238とC.I. Pigment Red 269の構造式は共に下記式(3)の通りであり、その構造は同じであるのでいずれを用いても良い。

【0028】

【化11】



式(3)

【0029】

次にマゼンタトナーの微小圧縮試験について説明する。

本発明のマゼンタトナーにおいて、該トナーの微小圧縮試験における復元率 $Z(25)$ の値を $60 \leq Z(25) \leq 90$ とすることは必須要件である。

本発明における微小圧縮の測定方法は、従来の測定法と比較してトナーに対して $2.94 \times 10^{-4} N$ といった小さな荷重をかけて評価を行うことでトナー表面近傍の硬さ及び復元率を測定するものである。

本発明のトナーにおける復元率 $Z(25)$ の値は、温度 $25^\circ C$ において、トナー1粒子に荷重をかけた後、除荷してどの程度トナー表層がもとの状態に戻ろうとするのかを表す指標である。

【0030】

上記 $Z(25)$ が60未満の場合、現像機装置内で受けるストレスによってトナーが変形しやすくなり、変形したトナーが部材を汚染して画像不良が発生する。一方、 $Z(25)$ の値が90を超えると、トナー粒子表面が変形しにくくなるため、クリーニングブレードの突き当て部において阻止層の形成が困難となり、クリーニング不良が生じる。

この現象について本発明者らは以下のように考えている。すなわち、トナー粒子表面がクリーニングブレードの突き当て部において適度に変形することでトナーのブレードに対する僅かな引っ掛かりが生じる。そして、これによりトナーがブレードをすり抜けることなく突き当て部に留まり、それが速やかな阻止層の形成に繋がるものと考えている。

なお、上記復元率 $Z(25)$ の値は、トナーの結着樹脂の分子量及びガラス転移温度(T_g)、並びにワックスの物性や添加量、更にはトナー表層材料の制御を行うことで、上記範囲に調整することが可能である。

【0031】

また、本発明のトナーに対する微小圧縮試験において、測定温度 50°C で、トナー1粒子に荷重をかけた後、除荷してどの程度トナー表層がもとの状態に戻ろうとするかを表す指標である復元率 $Z(50)$ を、 $10 \leq Z(50) \leq 55$ 、とすることで、部材汚染抑制及びクリーニング性を一層向上させることができるため好ましい。

$Z(50)$ の値が 10 未満の場合、長期使用において部材の汚染が生じやすい傾向にあり、 $Z(50)$ の値が 55 を超えるとクリーニング不良が生じ易くなる傾向にある。

なお、上記復元率 $Z(50)$ の値は、トナー中の結着樹脂の分子量及びガラス転移温度(T_g)、並びにワックスの物性や添加量、更にはトナー表層材料の制御を行うことで、上記範囲に調整することが可能である。

【0032】

次に図1を参照しながら微小圧縮試験の測定方法について説明する。

図1は、本発明のトナーに対する微小圧縮試験で得られたプロファイル(変位曲線)である。図において、横軸はトナーが変形した変位量、縦軸はトナーにかけている荷重量を表している。

本発明における微小圧縮試験は、(株)エリオニクス製 超微小硬度計ENT1100を用い、当該計測機器添付の操作マニュアルに従い、実施する。本試験において、使用した圧子は、 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 四方の平圧子である。図中(1-1)は試験を始める前の最初の状態である。この状態から、最大荷重 $2.94 \times 10^{-4}\text{N}$ に対し、 $9.8 \times 10^{-5}\text{N/sec}$ のスピードで荷重を掛ける。最大荷重に到達直後は(1-2)の状態であり、このときの変位量を $X_2(\mu\text{m})$ とする。(1-2)の状態でも、 0.1sec の間その荷重で放置する。放置終了直後の状態が(1-3)を示しており、このときの最大変位量を $X_3(\mu\text{m})$ とし、さらに最大荷重を経て $9.8 \times 10^{-5}\text{N/sec}$ のスピードで除荷し、荷重が0になったときが(1-4)の状態である。このときの変位量を、 $X_4(\mu\text{m})$ とする。

復元率 $Z(25)$ は $100 \times (X_3 - X_4) / X_3$ として求める。更に復元率 $Z(50)$ の値は温度 50°C で測定することを除いて、上記 $Z(25)$ の測定方法と同様にして測定した値である。

【0033】

実際の測定では、セラミックセル上にトナーを塗布し、トナーがセル上に分散するように微小なエアを吹き付ける。そのセルを装置にセットして測定する。

また、測定の際にはセルを温度制御が可能な状態にし、このセルの温度を測定温度とする。すなわち、 $Z(25)$ はセルの温度を 25°C として測定し、 $Z(50)$ はセルの温度を 50°C として測定する。本発明における微小圧縮試験においては、セルの上にトナーを分散させた後、セルを本体に設置する。その後、セルが測定温度に到達してから10分以上放置した後、測定を開始する。

測定は装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用画面(横幅: $160\mu\text{m}$ 縦幅: $120\mu\text{m}$)にトナーが1粒で存在しているものを選択する。変位量の誤差を極力無くするため、トナーの個数平均粒径($D1$)の $\pm 0.2\mu\text{m}$ のものを選択して測定する。なお、測定用画面から任意のトナーを選択するが、測定画面上でのトナー粒子径の測定手段は超微小硬度計ENT1100付帯のソフトを用いてトナー粒子の長径と短径を測定する。そこから求められるアスペクト比 $[(\text{長径} + \text{短径}) / 2]$ の値が $D1$ の $\pm 0.2\mu\text{m}$ となるトナーを選択して測定する。

測定データに関しては、任意の粒子100個を選んで測定し、測定結果として得られたZ(25)及びZ(50)について、最大値、最小値からそれぞれ10個を除いた残り80個をデータとして使用する。そして、その80個の相加平均値としてZ(25)及びZ(50)を求める。

【0034】

また、トナーの個数平均径(D1)の測定方法は以下の通りである。

コールターマルチサイザー(ベックマンコールター製)に、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピューター(NEC製)を接続し、測定に用いる。測定方法の詳細は、以下の通りである。

1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液(電解水溶液)を調整する(ISO TON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン製)を用いてもよい)。前記電解水溶液150mlに、測定試料(トナー)を20mg加える。試料が懸濁された電解水溶液を超音波分散器で3分間分散処理し、測定用試料を調製する。当該測定用試料を、100µmアパーチャーを備えた前記コールターマルチサイザーにより測定し、2.0µm以上のトナー粒子の体積、個数を計測して個数平均粒径(D1)を求める。

【0035】

本発明に用いられる結着樹脂としては、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。上記重合体を形成するための重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0036】

結着樹脂に用いられる重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン；o-(m-, p-)メチルスチレン、m-(p-)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版III-p139乃至192(John Wiley & Sons製)に記載の理論ガラス転移温度(Tg)を参考にして単量体を適宜混合して用いる。

【0037】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーの結着樹脂の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

本発明に用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、以下のものが挙げられる。

ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレー

トをジメタクリレートに代えたもの。

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。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そのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテート。これらの架橋剤の添加量は、前記単量体100質量部に対して、好ましくは0.05乃至10質量部、より好ましくは0.1乃至5質量部である。

【0038】

また、本発明のトナーにおいては極性樹脂を添加することも好ましい形態である。この極性樹脂の示差走査熱量計を用いて測定されたガラス転移温度(T_g)を80乃至120

とすることで耐久性と低温定着性の両立を更に高めることができる。本発明のトナーにおいて、 T_g の値が80未満の場合、トナーの部材汚染が発生し易くなる傾向にあり、 T_g の値が120を超える場合、クリーニング不良が発生し易くなる傾向にある。

【0039】

本発明のトナー粒子を懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加するのが望ましい。これにより、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加された極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層のコアを形成することができる。また、トナー粒子表面では極性樹脂の存在割合が多く、トナー粒子の中心部に行くにしたがい極性樹脂の存在割合が少なくなるように極性樹脂の存在状態を制御することもできる。即ち、極性樹脂を添加することにより、コアシェル構造のシェル部の強度を自由に制御することができる。更にはモノアゾ骨格を有する着色剤のトナー表面近傍への偏在を抑制する効果もあり、トナーのクリーニング特性及び部材汚染性の最適化ができる。コアシェル構造を形成するために本発明では極性樹脂の酸価を5~25mg KOH/gとすることが好ましい。

【0040】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1乃至30質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となりやすく、トナーの摩擦帯電分布がブロードになりやすく、逆に30質量部を超えるとトナー粒子の表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなり定着性が低下する傾向にある。

本発明に用いられる極性樹脂としては、具体的には、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、3,000乃至50,000のピーク分子量を有するスチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体がトナー製造時の添加量を自由に制御できるので好ましい。また、極性樹脂として、スチレン-メタクリル酸共重合体、又はスチレン-アクリル共重合体を用いた場合、トナーの結着樹脂との相溶性が良好になる。その結果、トナー粒子表面では極性樹脂の存在割合が多く、トナー粒子の中心部に行くにしたがい極性樹脂の存在割合が少なくなるように極性樹脂の存在状態を制御することができ、コア層とシェル層との密着性が高まり、トナーの耐久性が向上する。

【0041】

本発明におけるトナー粒子及び極性樹脂のガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計(DSC測定装置;パーキンエルマー社製「DSC-7」)を用い、ASTM D3418-82に準じて測定することによって求めることができる。詳細な測定方法は、モジュレーティッドモードを用い、以下の条件にて測定し、昇温1回目のDSC曲線のピーク位置から中点法で求める。測定サンプルはアルミパン中に2~5mg、好ましくは3mgを精密に秤量して入れ、対照用に空パンをセットし測定する。

<測定条件>

- ・温度20で5分間平衡を保つ。
- ・1.0/minのモジュレーションをかけ、温度140まで1/minで昇温。

- ・温度 140 で 5 分間平衡を保つ。
- ・温度 20 まで降温。

【0042】

一方、本発明における極性樹脂の分子量の測定方法は、測定対象の極性樹脂と THF とを 5 mg / ml の濃度で混合し、室温にて 5 時間放置した後、十分に振とうし、THF と試料を良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に室温にて 24 時間静置して行う。

その後、サンプル処理フィルター（マイシヨリディスク H - 25 - 2 東ソー社製、エキクロディスク 25 CR ゲルマン サイエンスジャパン社製）を通過させたものを GPC の試料とする。

当該試料の分子量分布及びメインピークの分子量（Mp）は、GPC 測定装置（HLC - 8120 GPC 東ソー社製）を用い、該装置の操作マニュアルに従い、下記の測定条件で測定する。

<測定条件>

装置 : 高速 GPC「HLC 8120 GPC」（東ソー社製）
 カラム : Shodex KF - 801、802、803、804、805、8

06、807 の 7 連（昭和電工社製）

溶離液 : THF
 流速 : 1.0 ml / min
 オープン温度 : 40.0
 試料注入量 : 0.10 ml

また、試料の分子量の算出にあたっては、検量線は、標準ポリスチレン樹脂（東ソー社製 TSK スタンダード ポリスチレン F - 850、F - 450、F - 288、F - 128、F - 80、F - 40、F - 20、F - 10、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5000、A - 2500、A - 1000、A - 500）により作成した分子量較正曲線を使用する。

【0043】

本発明における極性樹脂の酸価は下記（1）乃至（5）の操作により求められる。基本操作は JIS K 0070 に従う。

- （1）測定試料を精秤する。このときの試料の質量を W（g）とする。
- （2）300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（トルエンの質量／エタノールの質量 = 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、電位差滴定測定装置を用いて測定する。この滴定には、例えば、京都電子株式会社の電位差滴定測定装置 AT - 400（winworkstation）と ABP - 410 電動ピュレットとを用いての自動滴定が利用できる。
- （4）この時の KOH のエタノール溶液の使用量を S（ml）とする。同時にブランクを測定して、この時の KOH のエタノール溶液の使用量を B（ml）とする。
- （5）下記式により酸価を計算する。なお下記式中の f は KOH のファクターである。

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

【0044】

本発明に用いられる離型剤としては以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム如きの石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体。誘導体としては酸化物や、ピニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物などが挙げられる。さらには、以下のものが挙げられる。高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス。この中で特に、離型性に

優れるという観点からエステルワックス及び炭化水素ワックスが好ましい。更に本発明のトナーにおいてコアシェル構造を制御し易く本発明の効果を発現しやすくするためには炭化水素系ワックスを用いることがより好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記離型剤は、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し、4 乃至 2 5 質量部を含有させることが好ましい。離型剤が、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し 4 乃至 2 5 質量部の場合には、トナーの加熱加圧時に適度な離型剤のブリード性を持てることにより、巻きつき性が向上する。さらに、現像時や転写時のトナーが受けるストレスに対してもトナー表面への離型剤の露出が少なく、トナー個々の均一な摩擦帯電性を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性が安定化され、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

荷電制御剤としては、公知のものを公知の添加量で利用できる。特に摩擦帯電スピードが速く、かつ、一定の摩擦帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

荷電制御剤の例として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が挙げられる。具体的には、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物が挙げられる。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類が挙げられる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4 級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは 2 種類以上組み合わせて含有することができる。

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。

最も好ましい荷電制御剤としては、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

上記荷電制御剤の好ましい配合量は、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 乃至 2 0 質量部、より好ましくは 0 . 3 乃至 1 0 質量部である。しかしながら、本発明のトナーにおいて、荷電制御剤の添加は必須ではない。

【 0 0 4 7 】

また、本発明において、帯電制御や水系媒体中の造粒安定化を主目的として、上記トナー粒子が、スルホン酸基、スルホン酸基塩又はスルホン酸エステル基を有する重合体を含有することも好ましい形態である。本発明のトナーを懸濁重合法にて製造する場合、当該重合体を添加することによって、造粒安定化はもとより重合段階でのトナー粒子のコアシェル構造が促進される。そのためトナーのクリーニング性と部材汚染抑制性を一層高めることができる。

上記重合体を製造するためのスルホン酸基、スルホン酸基塩又はスルホン酸エステル基を有する単量体としては、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸やそれらのアルキルエステルが挙げられる。

この中で、分子中にアミド基を有する単量体は本発明の金属フタロシアニン類と高分子錯体を形成し、モノアゾ骨格を有する着色剤に対して分散剤として作用する為に特に好ましい態様である。

【 0 0 4 8 】

本発明に用いられるスルホン酸基、スルホン酸基塩又はスルホン酸エステル基を含有する重合体は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体が挙げられ、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

上記スルホン酸基、スルホン酸基塩又はスルホン酸エステル基を有する重合体の好ましい配合量は、重合性単量体又は結着樹脂 100 質量部に対して 0.01 乃至 5.0 質量部、より好ましくは 0.1 乃至 3.0 質量部である。

上記スルホン酸基等を有する重合体の配合量が、重合性単量体又は結着樹脂 100 質量部に対して 0.01 乃至 5.0 質量部の場合には、十分な帯電性がとれ均一な転写性を得ることができる。さらに、ポジ成分を有する分散安定剤を用いる水系媒体中での造粒工程においては、電気 2 重層の形成を強めるために、トナー粒子サイズのシャープな分布を得ることが出来る。

【0049】

本発明のトナー粒子には、流動化剤として無機微粉体が外添されていることが好ましい。

本発明のトナー粒子に添加される無機微粉体としては、シリカが好ましく、個数平均一次粒径が 4 乃至 80 nm のシリカ微粉体がより好ましい。本発明において個数平均一次粒径が上記範囲にあることで、トナーの流動性が向上すると共に、トナーの保存安定性も良好になる。

【0050】

上記無機微粉体の個数平均粒径の測定は、走査型電子顕微鏡 (S-4700 (株)日立製作所製) を用いて行う。撮影倍率は 10 万倍とし、さらに撮影された写真を 2 倍に引き伸ばした後、この写真像から無機微粉体を無作為に 300 サンプル抽出する。そして、最大粒径を長径とし、最小粒径を短径とし、長径を基準に個数平均粒径を求める。

【0051】

上記無機微粉体は、シリカと、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物の如き微粉体とを併用することができる。シリカと併用される上記微粉体としては、酸化チタンが好ましい。

上記シリカには、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカの両者が含まれる。本発明に用いられる無機微粉体としては、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、 Na_2O 、 SO_3^{2-} の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカは、製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。上記シリカはそれらも包含する。

【0052】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の摩擦帯電の均一化のために添加されることが好ましい。また、無機微粉体は、疎水化処理することによって、トナーの摩擦帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上等の機能を付与することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることがより好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての摩擦帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなるからである。

無機微粉体の疎水化処理用の処理剤としては、以下のものが挙げられる。未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物。これらの如き処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコー

10

20

30

40

50

ンオイルにより処理した疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナー粒子の摩擦帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【 0 0 5 3 】

本発明のマゼンタトナーの平均円形度は、0.970乃至0.995であることが好ましい。0.970未満ではトナーの部材汚染が発生しやすくなる傾向がある。

本発明のトナーの製造方法は、粉碎法や重合法などを用いることが可能であり、特に限定はされない。しかしながら、本発明のマゼンタトナーの平均円形度を最適な範囲としやすく、またトナー粒子の各材料を最適な配置とするためには重合法によりトナー粒子を製造することが好ましい。

重合法を用いたトナー粒子の製造方法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、及びシード重合法等が挙げられる。ここで、上記マゼンタトナー粒子は、水系媒体中で製造することにより得られたものであることが好ましく、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、懸濁重合法により製造されたものであることがより好ましい。特に、上記マゼンタトナー粒子は、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散、造粒し、重合性単量体を重合することにより得られたトナー粒子であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

この懸濁重合法においては、重合性単量体に着色剤及び離型剤、更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤、を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。その後、この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続層（例えば、水系媒体）中に適当な攪拌器を用いて分散、造粒し、そして重合性単量体の重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。この懸濁重合法でトナー粒子を製造する場合には、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となり現像特性が満足できるトナーが得られやすい。

【 0 0 5 5 】

本発明において重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。

【 0 0 5 6 】

上記分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。

具体的には、無機系の分散安定剤としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。また、有機系の分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム。

本発明のトナーに用いられる上記分散安定剤としては、無機系の難水溶性の分散安定剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散安定剤を用いることがより好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、本発明においては、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、0.2乃至2.0質量部であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100質量部に対して300乃至3,000質量部の水を用いて水系分散媒体を調製すること

が好ましい。

本発明において、上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散安定剤を生成させて水系分散媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

【0058】

また、上記重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤。

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性単量体100質量部に対して3乃至20質量部である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【実施例】

【0059】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明する。なお、実施例中及び比較例中の「部」及び「%」は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

【0060】

本発明のトナーの製造例について述べる。

<スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体の製造例1>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン92.5部、アクリル酸2-エチルヘキシル5部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.5部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.30部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を50分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎した。得られた重合体をスルホン酸基含有重合体1とする。該重合体の重量平均分子量(Mw)は35000であった。

【0061】

<スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体の製造例2>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250部、2-ブタノン150部及び2-プロパノール100部、モノマーとしてスチレン92.5部、アクリル酸2-エチルヘキシル5部、スチレンスルホン酸2.5部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.30部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を50分かけて滴下して5時間攪拌を継続し、更にt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15部を2-ブタノン20部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、更に5時間攪拌して重合を終了した。

重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100 μ m以下に粗粉碎した。得られた重合体をスルホン酸基含有重合体2とする。該重合体の重量平均分子量(Mw)は33000であった。

【0062】

<マゼンタ着色剤の製造1>

C.I.ピグメントレッド31を塩化カルシウム水溶液と混合し、そしてろ過・乾燥し顔料混合物を得た。当該ろ過・乾燥後の顔料混合物のカルシウム量は20ppmであった。また、該顔料混合物の比伝導度は43 μ S/cmであった。該顔料混合物をマゼンタ着色剤1とした。

【0063】

<マゼンタ着色剤の製造2>

マゼンタ着色剤の製造例1において、塩化カルシウムの濃度及び混合時間を調整することにより、ろ過・乾燥後の該顔料混合物のカルシウム量を40ppmとした。また、その時の顔料混合物の比伝導度は57 μ S/cmであった。該顔料混合物をマゼンタ着色剤2とした。

【0064】

<マゼンタ着色剤の製造3>

マゼンタ着色剤の製造例1において、塩化カルシウムの濃度及び混合時間を調整することにより、ろ過・乾燥後の該顔料混合物のカルシウム量を13ppmとした。また、その時の顔料混合物の比伝導度は38 μ S/cmであった。該顔料混合物をマゼンタ着色剤3とした。

【0065】

<マゼンタ着色剤の製造4>

マゼンタ着色剤の製造例1において、塩化カルシウムの濃度及び混合時間を調整することにより、ろ過・乾燥後の該顔料混合物のカルシウム量を50ppmとした。また、その時の顔料混合物の比伝導度は63 μ S/cmであった。該顔料混合物をマゼンタ着色剤4とした。

【0066】

<マゼンタ着色剤の製造5>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31をC.I.ピグメントレッド146にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤5とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は43 μ S/cmであった。

【0067】

<マゼンタ着色剤の製造6>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31をC.I.ピグメントレッド150にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤6とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は43 μ S/cmであった。

【0068】

<マゼンタ着色剤の製造7>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31をC.I.ピグメントレッド185にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤7とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は43 μ S/cmであった。

【0069】

<マゼンタ着色剤の製造8>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31を下記構造式(3)に示すC.I.ピグメントレッド238及び269にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤(8-1)及び(8-2)とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は43 μ S/cmであった。

【0070】

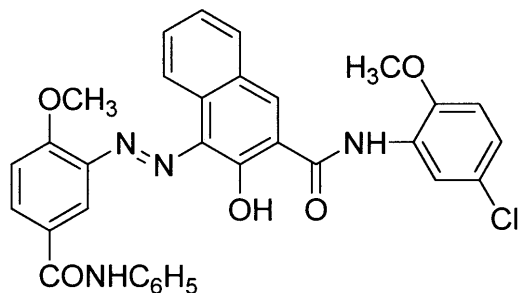
10

20

30

40

【化 1 2】



構造式 (3)

10

構造式 (3)

【0071】

<マゼンタ着色剤の製造9>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31をC.I.ピグメントレッド22にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤9とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は $43 \mu S/cm$ であった。

【0072】

<マゼンタ着色剤の製造10>

マゼンタ着色剤の製造例1において、C.I.ピグメントレッド31をC.I.ピグメントレッド3にする以外は同様の方法で顔料混合物を得た。該顔料混合物をマゼンタ着色剤10とした。なお、該顔料混合物の比伝導度は $43 \mu S/cm$ であった。

20

【0073】

<トナーの製造>

トナー或いはトナー粒子の各物性値は以下の通りに測定を行った。

【0074】

〔平均円形度〕

(1) トナーの平均円形度

本発明におけるトナーの平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」を用いて測定を行う。測定された各粒子の円形度(C_i)を下式(2)によりそれぞれ求め、さらに下式(3)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数(m)で除した値を平均円形度($\bar{C}$)と定義する。

30

【0075】

【数1】

式(2)

$$\text{円形度}(C_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲}}$$

式(3)

$$\text{平均円形度}(\bar{C}) = \sum_{i=1}^m C_i / m$$

40

【0076】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-3000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及びモード円形度の算出に当たっては次の算出法を用いる。即ち、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400乃至1.000を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行なう算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものである。本発明においては、算出時間の短絡化や算出演算式

50

の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の概念を利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

具体的な測定方法としては、以下の通りである。界面活性剤を約 0.1 mg 溶解している水 10 ml にトナー約 5 mg を分散させて分散液を調製し、超音波 (20 kHz、50 W) を分散液に 5 分間照射し、分散液濃度を 5000 乃至 2 万個 / μ l として、前記装置により測定を行い、平均円形度を求める。本発明における平均円形度とは、トナーの凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合 1.000 を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

【0077】

<トナー製造例 1>

60 に加温したイオン交換水 900 部にリン酸三カルシウム 2.3 部を添加し、TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて 10,000 rpm にて攪拌し、水系媒体を得た。

一方、

スチレン	65 部
n-ブチルアクリレート	35 部
スチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート (極性樹脂)	20 部
(スチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート = 95.85 / 1.65 / 2.50、	
Mp = 15000、Mw = 7900、Tg = 89、酸価 = 10.9 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.17)	

スルホン酸基含有重合体 1	1 部
---------------	-----

サリチル酸アルミニウム化合物 (負荷電制御剤)	1 部
-------------------------	-----

(ボントロン E-88、オリエント化学社製)

マゼンタ着色剤 1	8 部
-----------	-----

Zn フタロシアニン	0.040 部
------------	---------

上記処方をアトライター (三井三池化工機 (株)) を用いて均一に分散混合した。この重合性単量体組成物を温度 60 に加温し、そこにステアリン酸ステアリルを主体とするエステルワックス (DSC 測定における最大吸熱ピーク 65) 14 部を添加混合溶解した。そして、これに重合開始剤ラウロイルパーオキサイド (10 時間半減期温度 62) 10 部を溶解し重合性単量体組成物を調製した。

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 60、N₂ 雰囲気下において TK 式ホモミキサーにて 10,000 rpm で 7 分間攪拌し、造粒した。

その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度 60 で 6 時間反応させた。その後液温を 80 とし更に 4 時間攪拌を続けた。反応終了後、5 / min の冷却速度で懸濁液を冷却した。

室温 (25) まで冷却された懸濁液に塩酸を加えて燐酸カルシウム塩を溶解し、濾過・水洗を行い、湿潤着色粒子を得た。

次に、上記粒子を温度 40 にて 12 時間乾燥後、風力分級を行って粒度を調整しマゼンタトナー粒子 1 を得た。

このトナー粒子 100 部と、外添剤として BET 値が 200 m² / g であり、個数平均一次粒径が 12 nm の疎水性シリカ微粉体 1.6 部をヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合してマゼンタトナー 1 を得た。トナーの物性を表 1 に示す。

【0078】

<トナー製造例 2>

トナー製造例 1 において、重合開始剤ラウロイルパーオキサイドの添加量を 6 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 2 を得た。トナーの物性を表 1 に示す。

【0079】

<トナー製造例 3>

トナー製造例 1 において、Zn フタロシアニンを Cr フタロシアニンにした以外は同様の方法でマゼンタトナー 3 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

< トナー製造例 4 >

トナー製造例 1 において、ZnフタルシアニンをFeフタルシアニンにした以外は同様の方法でマゼンタトナー 4 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

< トナー製造例 5 >

トナー製造例 1 において、ZnフタルシアニンをCoフタルシアニンにした以外は同様の方法でマゼンタトナー 5 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

< トナー製造例 6 >

トナー製造例 1 において、ZnフタルシアニンをMnフタルシアニンにした以外は同様の方法でマゼンタトナー 6 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

< トナー製造例 7 >

トナー製造例 1 においてステアリン酸ステアリルを主体とするワックスの添加部数を 20 部とし、温度 60 で 6 時間反応させたところを温度 75 度で 6 時間反応させることに変更する以外は同様の方法によりマゼンタトナー 7 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

< トナー製造例 8 >

トナー製造例 1 において、重合開始剤ラウロイルパーオキシドの添加量を 4 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 8 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

< トナー製造例 9 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 2 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 9 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

< トナー製造例 10 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 3 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 10 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

< トナー製造例 11 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 4 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 11 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

< トナー製造例 12 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 5 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 12 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

< トナー製造例 13 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 6 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 13 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

< トナー製造例 14 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 7 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 14 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

< トナー製造例 15 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 (8 - 1) とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 15 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

<トナー製造例 16>

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 (8 - 2) とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 15 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0093】

<トナー製造例 17>

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 9 とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 17 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0094】

<トナー製造例 18>

トナー製造例 1 において、スルホン酸基含有重合体 1 を添加しない以外は同様の方法によりマゼンタトナー 18 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0095】

<トナー製造例 19>

トナー製造例 1 において、スルホン酸基含有重合体 1 をスルホン酸基含有重合体 2 に変更する以外は同様の方法によりマゼンタトナー 19 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0096】

<トナー製造例 20>

トナー製造例 1 において、極性樹脂を T_g が 128 の、スチレン - メチルメタクリレート - アクリロイルモルホリン (スチレン / メチルメタクリレート / アクリロイルモルホリン = 3.00 / 30.00 / 67.00、 $M_p = 18,000$ 、 $M_w = 102,000$ 、 $T_g = 128$ 、 $M_w / M_n = 5.66$) に変更すること以外は同様の方法によりマゼンタトナー 20 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0097】

<トナー製造例 21>

トナー製造例 1 において、極性樹脂を T_g が 74 の、スチレン - ブチルアクリレート - メチルメタクリレート - マレイン酸モノブチル (スチレン / ブチルアクリレート / メチルメタクリレート / マレイン酸モノブチル = 82.35 / 13.50 / 2.50 / 1.65、 $M_p = 15,000$ 、 $M_w = 112,000$ 、 $T_g = 74$ 、 $M_w / M_n = 2.87$) に変更すること以外は同様の方法によりマゼンタトナー 21 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0098】

<トナー製造例 22>

トナー製造例 1 において、極性樹脂を T_g が 118 の、スチレン - メチルメタクリレート - アクリロイルモルホリン (スチレン / メチルメタクリレート / アクリロイルモルホリン = 10.00 / 30.00 / 60.00、 $M_p = 16,000$ 、 $M_w = 103,000$ 、 $T_g = 118$ 、 $M_w / M_n = 5.50$) に変更すること以外は同様の方法によりマゼンタトナー 22 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0099】

<トナー製造例 23>

トナー製造例 1 において、Znフタロシアニンの添加量を 0.800 部とし、更にはマゼンタ着色剤 1 の添加量を 10 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 23 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0100】

<トナー製造例 24>

トナー製造例 1 において、Znフタロシアニンの添加量を 0.0008 部とし、更にはマゼンタ着色剤 1 の添加量を 0.4 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 24 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0101】

<トナー製造例 25>

トナー製造例 1 において、Znフタロシアニンの添加量を 1.004 部とし、更にはマ

10

20

30

40

50

ゼンタ着色剤 1 の添加量を 12 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 25 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0102】

<トナー製造例 26>

トナー製造例 1 において、Zn フタロシアニンの添加量を 0.200 部とし、更にはマゼンタ着色剤 1 の添加量を 1.9 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 26 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0103】

<トナー製造例 27>

トナー製造例 1 において、Zn フタロシアニンの添加量を 0.004 部とし、更にはマゼンタ着色剤 1 の添加量を 2.2 部とする以外は同様の方法によりマゼンタトナー 27 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0104】

<トナー製造 28>

・溶液重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体（ガラス転移温度：65、重量平均分子量：12,500、 M_w/M_n ：2.4） 100 部

・懸濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸共重合体（ガラス転移温度：59、重量平均分子量：573,000、 M_w/M_n ：2.0） 100 部

・サリチル酸アルミニウム化合物

（ボントロン E-88；オリエント化学社製） 4 部

・スルホン酸基含有重合体 1 3 部

・マゼンタ着色剤 1 8 部

・Zn フタロシアニン 0.040 部

・スチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート 20 部

（スチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート = 95.85 / 1.65 / 2.50、 $M_p = 15000$ 、 $M_w = 7900$ 、 $T_g = 89$ 、酸価 = 10.9 mg KOH / g、 $M_w/M_n = 2.17$ ）

上記材料をブレンダーにて混合し、110 に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル（ターボ工業社製）で微粉碎後、風力分級して着色粒子を得た。

このトナー粒子 100 部と、シリコンオイルで処理した BET 値が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、個数平均一次粒径が 12 nm の疎水性シリカ微粉体 1.6 部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、マゼンタトナー 28 を得た。結果を表 1 に示す。

【0105】

<トナー製造例 29>

[樹脂分散液 A の作製]

スチレン 312 部

アクリル酸エチル 64 部

2-エチルヘキシルアクリレート 24 部

ドデシルメルカプタン 10 部

四臭化炭素 3 部

スチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート 80 部

（スチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート = 95.85 / 1.65 / 2.50、 $M_p = 15000$ 、 $M_w = 7900$ 、 $T_g = 89$ 、酸価 = 10.9 mg KOH / g、 $M_w/M_n = 2.17$ ）

前記成分を予め混合して溶解し溶液（a）を調製する。一方、非イオン性界面活性剤（商品名：ノボニール、三洋化成社製）7 部及びアニオン性界面活性剤（商品名：ネオゲン R、第一工業製薬社製）10 部をイオン交換水 520 部に溶解し溶液（b）を調製する。溶液（a）及び（b）をフラスコに投入し、分散させることにより乳化させ 10 分間ゆっくりと混合した。更に、これに過硫酸アンモニウム 2.5 部を溶解したイオン交換水 70

部を添加し、窒素置換を行った。その後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで内容物が 70 になるまで加熱し、6 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却して、体積平均粒径：152 nm、ガラス転移温度：55、ピーク平均分子量：20000 の樹脂分散液 A を得た。

〔着色剤分散液 A の作製〕

マゼンタ着色剤 1	32 部
アニオン界面活性剤（商品名：ネオゲン、第一工業社製）	3 部
Zn フタロシアニン	0.16 部
イオン交換水	400 部

前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタラックス）を用いて分散させ、体積平均粒径 150 nm の着色剤を分散させてなる着色剤分散液 A を得た。 10

〔離型剤分散液 A の作製〕

ポリエチレンワックス（商品名：POLYWAX 655、東洋ペトロライト社製 融点 93）	100 部
アニオン界面活性剤（商品名：パイオニン A-45-D、竹本油脂社製）：	2 部
イオン交換水	500 部

前記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタラックス）を用いて分散させた。次いで、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径 280 nm の離型剤微粒子（ポリエチレンワックス）を分散させてなる離型剤分散液（A）を得た。 20

〔マゼンタトナー 29 の製造〕

樹脂分散液 A	300 部
着色剤分散液 A	200 部
離型剤分散液 A	100 部
ボントロン E-84（オリエント化学社製）	5 部
スルホン酸基含有重合体 1	12 部
ロジン変性マレイン酸（軟化点 139）	60 部（8%）
カチオン性界面活性剤 （商品名：サニゾール B50、花王社製）	3 部
イオン交換水	500 部

前記成分を丸底ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（商品名：ウルトラタラックス T50、IKA 社製）を用いて混合分散し、混合液を調製した後、加熱用オイルバスで 50 まで攪拌しながら加熱し、50 で 30 分保持して凝集粒子を形成した。

この凝集粒子を形成した液に樹脂分散液 A を緩やかに 50 部追加し、更に 50 で 30 分間加熱攪拌し、凝集粒子分散液 A を得た。

次に、前記凝集粒子分散液 A にアニオン性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（商品名：ネオゲン SC、第一工業社製）6 部を追加して 97 まで加熱し、9 時間そのまま保持して凝集粒子を融合させた。その後 1.0 / min の降下速度で、45 まで冷却し、濾過した後にイオン交換水で充分洗浄し、更に 400 メッシュの篩で濾過を行った。これを真空乾燥機で乾燥させマゼンタトナー粒子 29 を得た。 40

このトナー粒子 100 部と、シリコンオイルで処理した BET 値が 200 m² / g であり、個数平均一次粒径が 12 nm の疎水性シリカ微粉体 1.6 部をヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合してマゼンタトナー 29 を得た。結果を表 1 に示す。

【0106】

<トナーの比較製造例 1>

トナー製造例 1 において、Zn フタロシアニンを添加しない以外は同様の方法により比較マゼンタトナー 1 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【0107】

<トナーの比較製造例 2>

トナー製造例 1 において、Zn フタロシアニン を Mg フタロシアニン に変更する以外は同様の方法により比較マゼンタトナー 2 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

< トナーの比較製造例 3 >

トナー製造例 7 において、極性樹脂を添加せず、更には重合開始剤ラウロイルパーオキシドの添加量を 1 3 部に変更する以外は同様の方法により比較マゼンタトナー 3 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

< トナーの比較製造例 4 >

トナー製造例 8 において、極性樹脂の添加量を 3 2 部とし、更には重合開始剤ラウロイルパーオキシドの添加量を 2 部に変更する以外は同様の方法により比較マゼンタトナー 4 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

< トナーの比較製造例 5 >

トナー製造例 1 において、マゼンタ着色剤 1 をマゼンタ着色剤 1 0 に変更する以外は同様の方法により比較マゼンタトナー 5 を得た。トナー物性を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

【表1】		Z(25) (%)	Z(50) (%)	マゼンタ 着色剤	マゼンタ 着色剤の 添加 部数	マゼンタ 着色剤の 比伝導度	極性 樹脂の T _g (°C)	金属 フタロシアニン (懸濁体) 含有量(部)	フタロ シアニン の 中心金属	着色剤 /金属フタロ シアニン (懸濁体) 質量比	平均 円形度	製造方法
	マゼンタトナー1	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー2	82	47	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー3	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Cr	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー4	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Fe	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー5	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Co	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー6	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Mn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー7	61	8	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー8	88	57	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー9	63	14	PR31	8	57	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー10	63	14	PR31	8	38	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー11	63	14	PR31	8	63	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー12	63	14	PR146	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー13	63	14	PR150	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー14	63	14	PR185	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー15	63	14	PR238	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー16	63	14	PR269	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー17	63	14	PR22	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー18	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー19	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー20	63	14	PR31	8	43	128	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー21	63	14	PR31	8	43	74	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー22	63	14	PR31	8	43	118	0.040	Zn	200	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー23	63	14	PR31	10	43	89	0.800	Zn	13	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー24	63	14	PR31	0.4	43	89	0.0008	Zn	500	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー25	63	14	PR31	12	43	89	1.004	Zn	12	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー26	63	14	PR31	1.9	43	89	0.200	Zn	9.5	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー27	63	14	PR31	2.2	43	89	0.004	Zn	550	0.982	懸濁重合法
	マゼンタトナー28	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.965	粉砕法
	マゼンタトナー29	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.973	乳化凝集法
	マゼンタトナー1 比較	63	14	PR31	8	43	89	-	-	-	0.976	懸濁重合法
	マゼンタトナー2 比較	63	14	PR31	8	43	89	0.040	Mg	200	0.976	懸濁重合法
	マゼンタトナー3 比較	58	6	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.976	懸濁重合法
	マゼンタトナー4 比較	93	60	PR31	8	43	89	0.040	Zn	200	0.976	懸濁重合法
	マゼンタトナー5 比較	63	14	PR3	8	43	89	0.040	Zn	200	0.976	懸濁重合法

【0112】

次に本発明のトナーを評価する画像形成装置について図2及び図3を用いて説明する。

該画像形成装置の構成を図2に示す。図2は本発明に係る画像形成方法に用いられる画像形成装置の一例としてタンデム型のカラーLB P（カラーレーザープリンタ）の断面図を示す。又、図3は、当該装置の現像部の拡大図である。

【0113】

図2において、101（101a～101d）は図示矢印方向（反時計方向）に所定のプロセススピードで回転する潜像担持体としてのドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと称する）である。感光ドラム101a，101b，101c，101dは順にカラー画像のイエロー（Y）成分、マゼンタ（M）成分、シアン（C）成分、ブラック（Bk）成分のそれぞれを分担するものである。これらの感光ドラム101a～101dは、不図示のドラムモータ（直流サーボモータ）によって回転駆動されるが、各感光ドラム101a～101dにそれぞれ独立した駆動源を設けても良い。尚、ドラムモータの回転駆動は不図示のDSP（デジタルシグナルプロセッサ）によって制御され、その他の制御は

10

20

30

40

50

不図示のCPUによって行われる。

また、静電吸着搬送ベルト109aは、駆動ローラ109bと固定ローラ109c、109e及びテンションローラ109dに張架されており、駆動ローラ109bによって図示矢印方向に回転駆動され、記録媒体Sを吸着して搬送する。

【0114】

以下、4色のうち、イエロー(Y)を例として説明する。

感光ドラム101aはその回転過程で1次帯電手段102aにより所定の極性及び電位に一樣に1次帯電処理される。そして、感光ドラム101aに対してレーザービーム露光手段(以下、スキャナーと称する)103aにより光像露光がなされ、該感光ドラム101a上に画像情報の静電潜像が形成される。

10

次に、現像部104aによってトナー像が感光ドラム101a上に形成され、静電潜像が可視化される。同様な工程が他の3色(マゼンタ(B)、シアン(C)及びブラック(Bk))についてもそれぞれ実施される。

而して、4色のトナー像は、所定のタイミングで給紙ローラ108bにより搬送されてきた記録媒体Sを停止、再搬送するレジストローラ108cにより同期される。そして、感光ドラム101a~101dと静電吸着搬送ベルト109aとのニップ部において記録媒体Sにトナー像が順次転写される。また、これと同時に記録媒体Sへのトナー像転写後の感光ドラム101a~101dはクリーニング手段106a、106b、106c、106dによって転写残トナー等の残存付着物が除去され、繰り返し作像に供される。

4つの感光ドラム101a~101dからトナー像が転写された記録媒体Sは、駆動ローラ109b部において静電吸着搬送ベルト109a面から分離されて定着器110に送り込まれる。そして、定着器110においてトナー像が定着された後、排出口ローラ110cによって排出トレイ113に排出される。

20

【0115】

次に現像部の拡大図(図3)を用いて、本発明として適用される非磁性一成分接触現像方式での画像形成方法の具体例を説明する。図3において、現像ユニット13は、一成分現像剤としての非磁性トナー17を収容した現像剤容器23と、現像剤容器23内の長手方向に延在する開口部に位置し潜像担持体(感光ドラム)10と、対向設置されたトナー担持体14とを備える。そして、潜像担持体10上の静電潜像を現像して可視化している。潜像担持体接触帯電部材11は潜像担持体10に当接している。潜像担持体接触帯電部材11のバイアスは電源12により印加されている。

30

トナー担持体14は、上記開口部にて図に示す右略半周面を現像剤容器23内に突入し、左略半周面を現像剤容器23外に露出して横設されている。この現像剤容器23外へ露出した面は、図3のように現像ユニット13の図中左方に位置する潜像担持体10に当接している。

トナー担持体14は矢印B方向に回転駆動され、潜像担持体10の周速は50~170mm/s、トナー担持体14の周速は潜像担持体10の周速に対して1~2倍の周速で回転させている。

トナー担持体14の上方位置には、SUS等の金属板や、ウレタン、シリコン等のゴム材料、バネ弾性を有するSUS又はリン青銅の金属薄板を基体とし、トナー担持体14への当接面側にゴム材料を接着したもの等からなる規制部材16がある。これは、規制部材支持板金24に支持され、自由端側の先端近傍をトナー担持体14の外周面に面接触にて当接するように設けられている。そして、その当接方向としては、当接部に対して先端側がトナー担持体14の回転方向上流側に位置するいわゆるカウンター方向になっている。規制部材16の一例としては、厚さ1.0mmの板状のウレタンゴムを規制部材支持板金24に接着した構成で、トナー担持体14に対する当接圧(線圧)を、適宜設定したものである。当接圧は、との接点におけるトナー担持体の接線に対する規制部材の当接角を40度以下になるよう設定するとトナーの層規制の点で更に望ましい。

40

トナー供給ローラ15は、規制部材16のトナー担持体14表面との当接部に対しトナー担持体14の回転方向上流側に当接され、かつ回転可能に支持されている。このトナー

50

供給ローラ 15 のトナー担持体 14 に対する当接幅としては、1 ~ 8 mm が有効で、またトナー担持体 14 に対してその当接部において相対速度を持たせることが好ましい。

帯電ローラ 29 は本発明の画像形成方法に必須のものではないが、設置されているとより好ましい。帯電ローラ 29 は NBR、シリコンゴム等の弾性体であり、抑圧部材 30 に取り付けられている。そしてこの抑圧部材 30 による帯電ローラ 29 のトナー担持体 14 への当接荷重は 0.49 ~ 4.9 N に設定する。帯電ローラ 29 の当接により、トナー担持体 14 上のトナー層は細密充填され均一コートされる。規制部材 16 と帯電ローラ 29 の長手位置関係は、帯電ローラ 29 がトナー担持体 14 上の規制部材 16 当接全域を確実に覆うことができるように配置されるのが好ましい。

また、帯電ローラ 29 の駆動については、トナー担持体 14 との間は従動又は同周速が必須であり、帯電ローラ 29 とトナー担持体 14 間に周速差が生じるとトナーコートが不均一になり、画像上にムラが発生するため好ましくない。

帯電ローラ 29 のバイアスは、電源 27 によってトナー担持体 14 と潜像担持体 10 の両者間に直流で (図 3 の 27) 印加されており、トナー担持体 14 上の非磁性トナー 17 は帯電ローラ 29 より、放電によって電荷付与を受ける。

帯電ローラ 29 のバイアスは、非磁性トナーと同極性の放電開始電圧以上のバイアスであり、トナー担持体 14 に対して 1000 ~ 2000 V の電位差が生じるように設定される。

帯電ローラ 29 による帯電付与を受けた後、トナー担持体 14 上に薄層形成されたトナー層は、一様に潜像担持体 10 との対向部である現像部へ搬送される。

この現像部において、トナー担持体 14 上に薄層形成されたトナー層は、図 3 に示す電源 27 によってトナー担持体 14 と潜像担持体 10 の両者間に印加された直流バイアスによって、潜像担持体 10 上の静電潜像にトナー像として現像される。

【0116】

<実施例 1>

マゼンタトナー 1 を非磁性一成分系現像剤とし、当該現像剤を図 2 に示す画像形成装置を用い、極低温低湿度環境下 (温度 0、湿度 5% RH) において画像評価を行った。更にクリーニング性の評価については低温低湿度環境下 (温度 15、湿度 10% RH) においても評価を行った。画像形成装置について、以下に説明する。

図 2 は、非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、600 dpi レーザービームプリンタ (HEWLETT PACKARD 製: Color Laser Jet CP4005) 改造機の概略図である。本実施例では、下記 (a) ~ (g) の条件を追加改造した装置を使用した。

(a) 該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し 160% となるように駆動した。

(b) 本発明における画像形成装置のプロセススピードは 250 mm/sec であり、これに対する、トナー担持体の周速は 400 mm/sec である。

(c) トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像器内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラには、約 -550 V の電圧を印加する。

(d) 該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレードを用いた。

(e) 現像時の印加電圧を DC 成分 (-450 V) のみとした。

該画像形成装置に用いられるトナー担持体と同径、同硬度、同抵抗を有するゴムローラ表面に市販の塗料をごく薄く塗布し、画像形成装置を仮組みしたあと該ゴムローラを取り外し、光学顕微鏡によりステンレスブレード表面を観察し、NE 長を測定した。NE 長は 1.30 mm とした。

(f) クリーニングブレードの当接圧を初期設定の 75% にした。

(g) 4 色のカートリッジステーションの中でカートリッジが入っていないステーションがあってもマシンが正常に作動するように調整した。

これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に以下のように改造及びプロセス条件設定を行った。

改造された装置はローラ帯電器（直流のみを印加）を用い像担持体を一様に帯電する。帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナーにより可視画像とした後に、電圧を + 7 0 0 V 印加したローラによりトナー像を転写材に転写するプロセスを持つ。

感光体帯電電位は、暗部電位を - 6 0 0 V とし、明部電位を - 1 5 0 V とした。

以上の条件で、極低温低湿環境下（0 、 5 % R H ）の環境下にて、0 . 5 % の印字比率の画像を 1 0 , 0 0 0 枚までプリントアウトするに際して、初期と 1 0 , 0 0 0 枚耐久後、下記に示す画像評価を行った。

10

更には、クリーニング性の評価については低温低湿度環境下（温度 1 5 、湿度 1 0 % R H ）においても評価を行った。

なお、評価する際には、本発明のマゼンタトナー及び比較マゼンタトナーが入ったカートリッジは画像形成装置のマゼンタステーションにに入れて行った。

【 0 1 1 7 】

（ 1 ）画像濃度

通常の複写機用普通紙（ 7 5 g / m ² ）の転写材を用いて、ベタ画像を出力し、その濃度を測定（右上、右下、中心、左上、左下の 5 点平均）することにより評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計 R D 9 1 8」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が 0 . 0 0 の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。

20

A ; 画像濃度が 1 . 4 5 以上

B ; 画像濃度が 1 . 3 0 以上 1 . 4 5 未満

C ; 画像濃度が 1 . 1 5 以上 1 . 3 0 未満

D ; 画像濃度が 1 . 1 5 未満

評価上、A が最もよく、D が最も悪い。

【 0 1 1 8 】

（ 2 ）カブリ

カブリの測定については、東京電色社製の反射濃度計、R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S を使用して、標準紙及びプリントアウト画像の非画像部の反射率を測定した。測定で用いられるフィルターには、グリーンフィルターを用いた。測定結果から下記の式よりカブリを算出し、以下の基準で評価した。

30

カブリ（反射率：％）＝標準紙上の反射率（％）－サンプル非画像部の反射率（％）

A ; カブリ（反射率）が 0 . 5 % 未満

B ; カブリ（反射率）が 0 . 5 % 以上、1 . 0 % 未満

C ; カブリ（反射率）が 1 . 0 % 以上、2 . 0 % 未満

D ; カブリ（反射率）が 2 . 0 以上

評価上、A が最もよく、D が最も悪い。

【 0 1 1 9 】

（ 3 ）クリーニング性評価

クリーニング性評価は、上記低温低湿度環境下及び極低温低湿度環境下においてトナー及び評価マシンを 8 時間以上放置後に行った。評価方法は、初期に全ベタ画像を一枚とハーフトーン画像を連続で印字後、得られたハーフトーン画像からクリーニング不良に起因する画像欠陥を目視にて評価を行った。またクリーニング部材の観察も行い評価を行った。評価は下記基準に従い行った。

40

A : 画像上のクリーニング性は良好。クリーニング部材裏面も非常に綺麗である。

B : 画像上のクリーニング性は良好。クリーニング部材裏面に若干のトナー汚れが確認される。

C : 画像上のクリーニング性は実用上問題ないレベル。クリーニング部材裏面に多量のトナー汚れが確認される。

D : 画像上のクリーニング性は悪く、実用上問題あるレベル。クリーニング部材裏面に多

50

量のトナー汚れが確認される。

【 0 1 2 0 】

(4) 現像剤担持体汚染

10, 000枚のプリントアウト試験終了後、現像剤担持体表面へのトナーの固着の様子と、得られた画像への影響を目視で観察して、以下の基準で評価した。

A : 未発生 (固着なし)

B : 固着がやや発生しているものの、画像への影響は少ない

C : トナー固着があり、これによる画像ムラが僅かに生じているが実用上は問題が少ない。

D : トナー固着が多量にあり、これによる画像ムラが生じている。実用上にも問題がある。 10

【 0 1 2 1 】

上記条件でマゼンタトナー 1 を評価したところ、濃度も高く且つカブリも無く良好であった。また、クリーニング性や現像剤担持体汚染も良好であった。詳細な結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

< 実施例 2 ~ 29 >

実施例 1 と同条件で、マゼンタトナー 2 ~ マゼンタトナー 29 を評価した。詳細の結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

< 比較例 1 ~ 5 >

実施例 1 と同条件で、比較マゼンタトナー 1 ~ 5 を評価したところ、濃度の低下が見られ、またカブリのレベルも悪いものとなった。更には現像剤担持体汚染も悪い結果となった。詳細な結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 2】

【表2】

実施例 /比較例	トナー	クリーニング性		画像特性 (極低温低湿度環境下)				現像剤 担持体汚染 (極低温 低湿度 環境下)
		耐久初期		耐久初期		10000枚後		10000枚後
		極低温 低湿度 環境下	低温 低湿度 環境下	濃度	カブリ	濃度	カブリ	現像剤 担持体 汚染
実施例1	マゼンタトナー1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	マゼンタトナー2	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	マゼンタトナー3	B	A	A	A	A	A	B
実施例4	マゼンタトナー4	B	A	A	A	A	A	B
実施例5	マゼンタトナー5	B	A	A	A	A	A	B
実施例6	マゼンタトナー6	B	A	A	A	A	A	B
実施例7	マゼンタトナー7	A	A	A	A	A	A	B
実施例8	マゼンタトナー8	B	A	A	A	A	A	A
実施例9	マゼンタトナー9	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	マゼンタトナー10	B	A	A	A	A	A	B
実施例11	マゼンタトナー11	A	A	A	A	B	B	A
実施例12	マゼンタトナー12	A	A	A	A	A	A	A
実施例13	マゼンタトナー13	A	A	A	A	A	A	A
実施例14	マゼンタトナー14	A	A	A	A	A	A	A
実施例15	マゼンタトナー15	A	A	A	A	A	A	A
実施例16	マゼンタトナー16	A	A	A	A	A	A	A
実施例17	マゼンタトナー17	B	A	A	A	A	A	B
実施例18	マゼンタトナー18	B	B	B	B	B	B	A
実施例19	マゼンタトナー19	B	A	A	A	A	A	A
実施例20	マゼンタトナー20	B	A	A	A	A	A	A
実施例21	マゼンタトナー21	A	A	A	A	A	A	B
実施例22	マゼンタトナー22	A	A	A	A	A	A	A
実施例23	マゼンタトナー23	A	A	A	A	A	A	A
実施例24	マゼンタトナー24	B	A	A	A	A	A	B
実施例25	マゼンタトナー25	A	A	B	B	B	B	A
実施例26	マゼンタトナー26	A	A	B	B	B	B	A
実施例27	マゼンタトナー27	B	A	A	A	A	A	B
実施例28	マゼンタトナー28	A	A	B	B	B	B	A
実施例29	マゼンタトナー29	A	A	A	A	B	B	A
比較例1	比較 マゼンタトナー1	C	C	B	B	B	B	C
比較例2	比較 マゼンタトナー2	C	C	B	B	B	B	C
比較例3	比較 マゼンタトナー3	B	B	B	B	C	C	C
比較例4	比較 マゼンタトナー4	C	C	B	B	B	B	C
比較例5	比較 マゼンタトナー5	C	C	B	B	B	B	C

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】トナーの微小圧縮試験における荷重 - 変位曲線である。

【図2】本発明のトナーを評価するのに用いた電子写真装置の断面図である。

【図3】電子写真装置の現像部の拡大図である。

【符号の説明】

【0126】

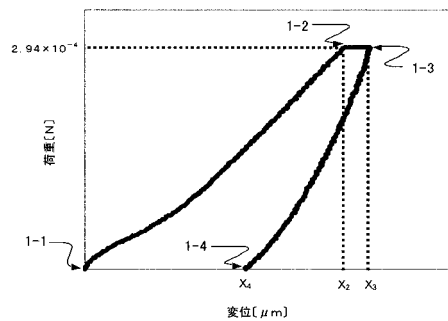
- 10 潜像担持体
- 11 潜像担持体接触帯電部材
- 12 電源
- 13 現像ユニット
- 14 トナー担持体
- 15 トナー供給ローラ

1 6	規制部材
1 7	非磁性トナー
2 3	現像剤容器
2 4	規制部材支持板金
2 9	帯電ローラ
3 0	抑圧部材
1 0 1 a ~ d	感光ドラム
1 0 2 a ~ d	一次帯電手段
1 0 3 a ~ d	レーザービーム露光手段
1 0 4 a ~ d	現像部
1 0 6 a ~ d	クリーニング手段
1 0 8 b	給紙ローラ
1 0 8 c	レジストローラ
1 0 9 a	静電吸着搬送ベルト
1 0 9 b	駆動ローラ
1 0 9 c、e	固定ローラ
1 0 9 d	テンションローラ
1 1 0	定着器
1 1 0 c	排出口ローラ
1 1 3	排出トレー
S	記録媒体

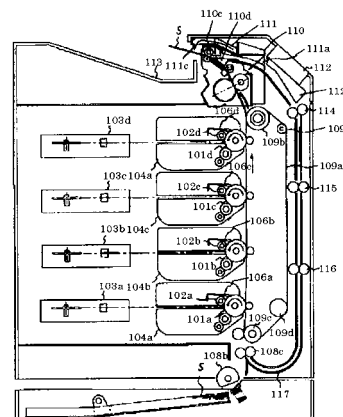
10

20

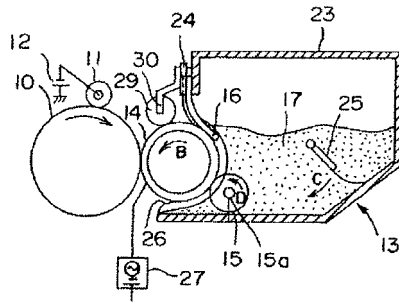
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 鎚木 武志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 森木 裕二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 中山 憲一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 上倉 健太
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開平04-337743(JP,A)
特開平07-175268(JP,A)
特開2006-003499(JP,A)
特開2008-145950(JP,A)
特開2006-184698(JP,A)
特開2005-300937(JP,A)
特開平06-324526(JP,A)
特開2003-202706(JP,A)
特開2002-156795(JP,A)
特開2007-155926(JP,A)
特開2007-003694(JP,A)
特開2006-178329(JP,A)
特開2003-277643(JP,A)
国際公開第2009/088034(WO,A1)
国際公開第2009/044726(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/113; 9/16