

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4392946号
(P4392946)

(45) 発行日 平成22年1月6日 (2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日 (2009.10.23)

(51) Int.Cl. F I

G O 3 G 9/087 (2006.01)

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 2 5

G O 3 G 9/08 3 8 4

G O 3 G 9/08

G O 3 G 9/08 3 6 5

G O 3 G 9/08 3 7 4

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2000-64061 (P2000-64061)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成12年3月8日 (2000.3.8)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2001-255699 (P2001-255699A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成13年9月21日 (2001.9.21)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成19年2月27日 (2007.2.27)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(72) 発明者	橋本 昭
			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	千葉 建彦
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよび非磁性トナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン系結着樹脂と、着色剤と、ワックス成分とを含む非磁性トナー粒子の表面に無機微粉体を有する乾式非磁性トナーであって、

前記トナー粒子は、スチレンモノマーを含む単量体と、着色剤と、ワックス成分とを含む単量体組成物を、酸に溶解可能な分散安定剤を含有する水系媒体中に分散させ、造粒し、重合開始剤を用いて懸濁重合し、得られた粒子表面の分散安定剤を酸で溶解除去することによって得られたトナー粒子であり、

前記重合開始剤が有機過酸化物であって、該有機過酸化物が t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシマレイックアジド、t - ブチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上であり、

前記トナー中に含有される有機過酸化物の分解物であるカルボン酸の含有量が 2 0 0 0 p p m 未満であり、

前記トナー中の残留スチレンモノマーが 3 0 0 p p m 未満であることを特徴とする乾式非磁性トナー。

【請求項 2】

モード円形度が 0.990 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 3】

前記カルボン酸の含有量がトナー質量に対して 1000 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 4】

前記カルボン酸の含有量がトナー質量に対して 500 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 5】

前記ワックス成分の示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に 40 ~ 110 の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 6】

前記有機過酸化物の 10 時間半減期温度が 30 ~ 100 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子は、懸濁重合後であって酸処理の前に、前記水系媒体にアルカリを加え、水系媒体の pH を 8 ~ 14 に調整した後に、水系媒体から実質的に分離されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 8】

水系媒体の pH を 10 ~ 12 に調整した後に、水系媒体からトナー粒子を分離することを特徴とする請求項 7 に記載の乾式非磁性トナー。

【請求項 9】

スチレンモノマーを含む単量体と、着色剤と、ワックス成分とを含む単量体組成物を、酸に溶解可能な分散安定剤を含有する水系媒体中に分散させ、造粒し、重合開始剤を用いて懸濁重合し、得られた粒子表面の分散安定剤を酸で溶解除去することによって得られた非磁性トナー粒子に、無機微粉体を外部添加する乾式非磁性トナーの製造方法であって、

前記トナーは、スチレン系結着樹脂と、着色剤と、ワックス成分とを含む非磁性トナー粒子の表面に無機微粉体を有し、

前記重合開始剤が、有機過酸化物であって、該有機過酸化物が t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシマレイックアジド、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上であり、

前記トナー中に含有される有機過酸化物の分解物であるカルボン酸の含有量が 2000 ppm 未満であり、

前記トナー中の残留スチレンモノマーが 300 ppm 未満であることを特徴とする乾式非磁性トナーの製造方法。

【請求項 10】

懸濁重合後であって酸処理の前に、前記水系媒体にアルカリを加え、水系媒体の pH を 8 ~ 14 に調整した後に、水系媒体からトナー粒子を実質的に分離することを特徴とする請求項 9 に記載の乾式非磁性トナーの製造方法。

【請求項 11】

水系媒体の pH を 10 ~ 12 に調整した後に、水系媒体からトナー粒子を分離することを特徴とする請求項 10 に記載の乾式非磁性トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録のように画像形成方法において、静電荷荷像を顕像化するためのトナー、および、トナー粒子の製造方法に関するものである。特に、トナーで形成された顕画像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される乾式トナーに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては、米国特許第 2 2 9 7 6 9 1 号明細書、特公昭 4 2 - 2 3 9 1 0 号公報および特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光誘電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的荷像を形成し、次いでこの静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、または溶剤蒸気などにより定着し複写物等を得るものであり、そして感光体上に転写せずに残った未転写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。

10

【 0 0 0 3 】

また、一般的なフルカラー画像を形成する方法の一例について説明すると、感光体ドラムの感光体（静電荷像担持体）を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電荷像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器によりこの静電荷像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。ついで搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的、あるいは間接的手段を用い転写する。

20

【 0 0 0 4 】

一方、前記の静電荷像の現像を行った後の感光体ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の形成を行い、更にイエロー色、ブラック色と順次同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。この4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラーにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【 0 0 0 5 】

近年このような装置は、単なるオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピューターの出力としてのレーザービームプリンター（LBP）、あるいは個人向けのパーソナルコピー（PC）という分野で使われ始めている。

30

また、このようなLBPやPCに代表される分野以外にも、基本的構成を応用した普通紙ファックスへの展開も急激に発展を遂げつつある。

【 0 0 0 6 】

そのため、従来のものより、更に小型で軽量そして高速、高画質であり、且つ高信頼性が求められてきており、画像形成装置は種々の点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、優れた画像形成装置として成り立たなくなっている。また、近年多様な複写のニーズに伴い、カラー複写に対する需要も急増しており、オリジナルカラー画像をより忠実に複写するため、更に一層の高画質、高解像度等が望まれている。さらに、両面のオリジナルカラー原稿の複写に対する要求も高まってきている。

40

【 0 0 0 7 】

これらの観点より、このようなカラーの画像形成方法に使用されるトナーは、トナーを加熱した際の溶融性および混色性が良いことが必要であり、軟化点が低く、かつ溶融粘度の低いシャープメルト性の高いトナーを使用することが好ましい。すなわち、斯かるシャープメルトトナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカラーコピーを得ることができる。

しかしながら、このようなシャープメルト性の高いカラートナーは、一般に定着ローラーとの親和性が高く、定着時に定着ローラーにオフセットしやすい傾向にある。特にカラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタ、シアン、イエロー、ブラッ

50

クと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大から特にオフセットが発生しやすい傾向にある。

【 0 0 0 8 】

従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をシリコンゴムやフッ素系樹脂などのトナーに対して離型性に優れた材料で被覆し、さらにその表面にオフセット防止、および、ローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルのような離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するために装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題を有している。更にこの方法は、このオイル塗布が定着ローラーを構成している層間の剥離を起こし、結果的に定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとうという問題もある。

10

【 0 0 0 9 】

そこで、シリコンオイルの供給装置などを用いなくて、代わりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。

トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば特公昭 5 2 - 3 3 0 4 号公報、特公昭 5 2 - 3 3 0 5 号公報、特開昭 5 7 - 5 2 5 7 4 号公報等に技術が開示されている。

また、特開平 3 - 5 0 5 5 9 号公報、特開平 2 - 7 9 8 6 0 号公報、特開平 1 - 1 0 9 3 5 9 号公報、特開昭 6 2 - 1 4 1 6 6 号公報、特開昭 6 1 - 2 7 3 5 5 4 号公報、特開昭 6 1 - 9 4 0 6 2 号公報、特開昭 6 1 - 1 3 8 2 5 9 号公報、特開昭 6 0 - 2 5 2 3 6 1 号公報、特開昭 6 0 - 2 5 2 3 6 0 号公報、特開昭 6 0 - 2 1 7 3 6 6 号公報などにワックス類を含有させる技術が開示されている。

20

【 0 0 1 0 】

ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられているが、反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、複写機等の機内昇温などによって熱にさらされたり、また長時間トナーを放置した際にワックスがトナー表面にマイグレーションして現像性が悪化したりする。

【 0 0 1 1 】

こうした問題に対して、新規トナーの開発にかかる期待は大なるものであった。

上記の課題に対して懸濁重合法トナーが提案されている（特公昭 3 6 - 1 0 2 3 1 号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（さら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させて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

30

【 0 0 1 2 】

この懸濁重合法では、水のように極性の大きい分散媒中で単量体組成物の液滴を生成させるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在しやすく、非極性の成分は表層部に存在しにくい、いわゆるコア/シェル構造を形成することができる。

40

この重合法によるトナーは、離型剤であるワックス成分の内包化により、低温定着性、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能である。

【 0 0 1 3 】

一方、特開平 1 0 - 2 0 5 4 8 号公報には、重合開始剤として分子量 2 5 0 以下の非芳香族系有機過酸化物を用いた重合トナーの製造方法が開示されている。この公報によれば、重合開始剤分解物や残留モノマー量の抑制された、印字中の臭気が比較的少ないトナーが

50

得られる。しかしこの公報では、重合開始剤の分解物を乾燥により除去することが行われており、この公報の実施例に記載されている重合開始剤を用いた場合に副生する開始剤分解物のうち、例えばコハク酸、2-エチルヘキサン酸などの分解物は非常に沸点が高いため、乾燥により除去しようとするとなーが劣化するほどの熱処理を行わなければならない、実質的に分解物の除去は不可能である。従って、 α -ブタノールのように比較的低温の開始剤分解物については、この公報に従えばある程度除去可能であるが、高温の分解物については除去することが不可能である。またこの公報に従って処理すると、残存する分解物が原因で、トナー溶融時（定着時）の臭気のみならず、環境変動に伴うトナーの帯電安定性が低下したり、場合によっては定着性にも問題を生じる。

【0014】

10

さらに、特公平4-73442号公報には、トナー用の樹脂を部分ケン化ポリビニルアルコールを分散剤として用いて懸濁重合した後に、アルカリ金属の水酸化物を重合系に添加、加熱後、引き続いて濾過を行うことにより、原料由来あるいは重合時に副生した酸性不純物の除去を行う方法が開示されている。しかし、この公報に記載されているトナーは粉碎法によるトナーであり、その形状から転写性が不充分であるといった欠点がある。また、このアルカリ処理を重合トナーに適用した時に、どのような効果が発現するかは全く不明である。

【0015】

先にも述べたように、近年は両面のオリジナル原稿の複写あるいは片面のオリジナル原稿の両面への複写に対するユーザーの需要は大きく、そのためにもより高画質、高信頼性のある両面画像が求められている。

20

従来の両面のカラー原稿の複写に関する技術においては様々な弊害がある。これらの中で、最重要課題の一つに、トナーを転写紙の一面を定着した後に発生する紙のカールがある。この紙のカールが大きいと、定着画像の搬送性が著しく劣ることになり、高画質、高信頼性のある画像が得られない。また、トナーに要求される性能としては、例えば、転写材へのトナーの転写量が少ない状態において、いかに画像濃度、色再現性等を満足した高画質な画像を得られるかである。これには、トナー自身の着色力の向上が必要となる。また、両面原稿の複写において、二度定着器を通過する画像が生じることから、耐高温オフセット性のさらなる向上も必要とされている。

【0016】

30

従来、フルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写ベルトを用い、各感光体上に形成された静電荷像をシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックトナーを用いて現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成させる方法や、感光体に対向させた転写体表面に静電気力やグリッパー等の機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を4回実施することで結果的にフルカラー画像を得る方法等が一般的に利用されている。

【0017】

また、近年フルカラー用複写材として、通常の紙やオーバーヘッドプロジェクター用フィルム（OHP）以外に厚紙やカード、葉書等の小サイズ紙等のように多様な材質のものへの複写の必要性が増してきている。上記の4つの感光体を用いる方法においては、転写材がストレートに搬送するため多様な転写材への適用範囲は広いが、複数のトナー像を正確に所定の転写材の位置に重ね合わせる必要がある。このため少しのレジストレーションの相違によっても高画質の画像を再現性よく得ることが困難であり、転写材の搬送機構が複雑化し、信頼性、部品点数の増加を招くという問題がある。また、転写材を転写体表面に吸着させ巻き付ける方法に秤量の大きな厚紙を用いると、転写材のコシの強さで転写材の後端が密着不良を起こし、結果的に転写に基づく画像欠陥を起こし好ましくない。小サイズ紙に対しても同様に画像欠陥が発生する場合がある。

40

【0018】

また、通常のフルカラー複写機に搭載されるトナーとしては、定着工程で各カラートナーが充分混色することが必要であり、この混色による色再現性の向上やOHP画像の透明性

50

が重要である。この点を考慮すると、黒トナーと比べカラートナーは、一般的にシャープメルトで低分子量の樹脂を使用することが好ましい。また、通常の黒トナーには、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためにポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的結晶性の高い離型剤が用いられている。しかしながら、フルカラートナーにおいては、この離型剤の結晶性のためＯＨＰ用紙へのトナー画像は、出力した際に著しく透明性が阻害される。このため通常カラー複写に用いるトナーの構成成分として離型剤を添加せずに、加熱定着ローラーへシリコンオイル等を均一に塗布させることで結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、この様にして得られたトナー定着像を有する転写材は、その表面に余分のシリコンオイル等が付着しているため、ユーザーが使用する際に不快感を生じ好ましくない。このように当接部分の多い中間転写体を用いたフルカラー画像形成には、現状困難な問題が多い。特開昭５９－１５７３９号公報および特開昭５９－５０４６号公報には、この点に関するトナーまたは中間転写体への工夫は提案されていない。

10

【００１９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、定着時に不快な臭気を発生せず、環境変動によらず安定した帯電性を有し、転写性に優れたトナー、および非磁性トナー粒子の製造方法を提供するものである。

【００２０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の重合開始剤を用い、残留モノマー量および開始剤分解物であるカルボン酸含有量を一定範囲内に収め、トナー粒子を特定の円形度とすることで、定着時に不快な臭気を発生せず、環境変動によらず安定した帯電性を有し、転写性に優れたトナーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【００２１】

すなわち、本発明は、スチレン系結着樹脂と、着色剤と、ワックス成分とを含む非磁性トナー粒子の表面に無機微粉体を有する乾式非磁性トナーであって、前記トナー粒子は、スチレンモノマーを含む単量体と、着色剤と、ワックス成分とを含む単量体組成物を、酸に溶解可能な分散安定剤を含有する水系媒体中に分散させ、造粒し、重合開始剤を用いて懸濁重合し、得られた粒子表面の分散安定剤を酸で溶解除去することによって得られたトナー粒子であり、前記重合開始剤が有機過酸化物であり、前記トナー中に含有される有機過酸化物の分解物であるカルボン酸の含有量が２０００ppm未満であり、前記トナー中の残留スチレンモノマーが３００ppm未満であることを特徴とする乾式非磁性トナーに関する。また本発明は、このような乾式非磁性トナーの製造方法に関するものである。

30

【００２２】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

まず、トナーの円形度について説明する。

円形度が０．９７０以上のトナー（トナー粒子群で構成される粉体）から構成されるトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写率が高く、転写残トナーが非常に低減するため、帯電部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なく、トナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

40

さらに、円形度が０．９７０以上のトナー粒子は表面のエッジ部がほとんど無いため、帯電部材と感光体との圧接部において摩擦が低減され、感光体表面の削れが抑制されることも挙げられる。

これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。

【００２３】

50

以下本発明の現像剤の平均円形度とモード円形度について説明する。

本発明における平均円形度は、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-1000」を用いて測定を行い、測定された粒子の円径度を下式(1)により求め、さらに下式(2)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を、全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【0024】

【数1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

10

【0025】

【数2】

$$\text{平均円形度 (C)} = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{m} \quad (2)$$

また、モード円形度とは、円形度を0.40から1.00までを、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満、...、0.990以上1.000未満及び1.000の如くに、0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度を円形度に応じて各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の下限値である。

20

【0026】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00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う算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出式で算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、

30

上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出式を用いても良い。

【0027】

測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1mg溶解している水10mlに現像剤5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/μlとして前記装置により測定を行い、現像剤の平均円形度及びモード円形度を求める。

本発明における平均円形度とは、現像剤の凹凸の度合いの指標であり、現像剤が完全な球形の場合1.000を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0028】

40

また、平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと効果が不十分な場合もあるため、特にモード円形度が0.990以上であると、円形度が0.990以上の粒子が主として存在することから、上記に効果が顕著に現れるので好ましい。

【0029】

本発明のトナーの構成材料である結着樹脂は、主としてスチレン系結着樹脂を含有しており、このスチレン系結着樹脂は過酸化系重合開始剤を用いて、スチレンを含む単量体を重合させて得られたものである。一般に使用されている重合開始剤としてはアゾ系重合開始剤もあるが、アゾ系重合開始剤のみを用いた場合には本発明の効果は得られない。すなわち、アゾ系重合開始剤は開始剤効率が低く、生成したラジカル種がラジカルカップリングを起こして多量の開始剤分解物を副生し、この分解物は高沸点の液状物または低融点の

50

結晶物であるため製造工程で除去することが非常に困難であり、この分解物はトナー中に多量に残留することになる。この分解物はある程度の極性を有しているため、例えば重合法によりトナーを製造した場合には、トナー粒子の表面近くに存在しやすく、トナー中の顔料やワックス成分の分散不良、定着性の悪化、トナーの帯電性能や耐保存性に大きな問題が生じさせたり、プリントアウト時に分解物の不快な臭気が発生するといった問題がある。また、トナーに残留するスチレンモノマーについても、過酸化物系重合開始剤を使用した場合に比較して非常に多くなり、十分な精製工程を行わないと、プリントアウト時にモノマー臭が発生することがある。その点、過酸化物系重合開始剤を用いた場合には、開始剤分解物の生成量が少なく、また、分解物のトナーからの除去は比較的容易で、残留スチレンも非常に低く抑えることが可能となる。このため過酸化物系重合開始剤を用いた場合には、本発明の効果である環境変動によらず安定した帯電性、優れた定着性が達成され、スチレンモノマーや分解物の臭気が発生することもない。

10

【 0 0 3 0 】

本発明で使用される過酸化物系重合開始剤としては、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイドなどがあり、これらのうちでは、パーオキシエステルが特に残留スチレンの抑制には効果的であり、また、過酸化物の水素引き抜き反応による結着樹脂のゲル化も抑制されるため、低温定着性の観点から有利であり好ましい。パーオキシエステルの中では、*t*-ブタノールのパーオキシエステルが更に好ましい。また、パーオキシエステルとジアシルパーオキサイドとを混合して使用してもよい。

本発明で使用できるパーオキシエステルとしては、例えば、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシラウレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-*t*'-ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルパーオキシマレックアシッド、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、スクシニクパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド、その他として*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。これらのうちでは、残留スチレンの削減、低温定着性(結着樹脂のゲル化の抑制)に好適なものは、パーオキシエステルである。尚、必要に応じてこれら過酸化物を2種以上用いることもできるし、本発明の効果を損なわない範囲で、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等のアゾ系重合開始剤を併用することも可能である。

20

30

40

【 0 0 3 1 】

本発明で使用される過酸化物系重合開始剤は、単量体100質量部に対して0.5~20質量部の添加量で重合反応を行なうと、分子量1万~10万の間に極大を有する重合体を

50

得ることができ、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。

【 0 0 3 2 】

また、本発明で用いられる有機過酸化物系の重合開始剤の理論活性酸素量は 4 . 0 ~ 1 2 . 0 % の範囲にあることが好ましい。この理論活性酸素量が、 4 . 0 % よりも小さいと重合開始剤を多量に使用しなければならない傾向があり経済的に不利であり、 1 2 . 0 % を超えると取り扱いおよび重合反応の制御が困難となる場合がある。

また、本発明に用いる過酸化物系重合開始剤の 1 0 時間半減期温度は 3 0 ~ 1 0 0 が好ましい。この半減期温度が 3 0 より低いと取り扱いが困難となり、 1 0 0 よりも高いと非常に高い温度での重合反応が必要になったり、所望の分子量とすることが困難で、低温定着性の観点から好ましくない。

10

【 0 0 3 3 】

本発明のトナーは、前記有機過酸化物に起因して生成するカルボン酸の含有量が、 2 0 0 0 p p m 未満であることが必須である。これは、本発明者らによる以下の知見によるものである。

有機過酸化物であるパーオキシエステルが熱分解を起こすと、対応するアルコールラジカルとカルボン酸ラジカルにまず分解し、その後これらのラジカル、およびカルボン酸ラジカルが脱炭酸して生成するアルキルラジカル等がモノマーへ付加することにより重合反応が進行する。同様に、ジアシルパーオキサイドが熱分解を起こすと、カルボン酸ラジカルにまず分解し、その後これらのラジカル、およびカルボン酸ラジカルが脱炭酸して生成するアルキルラジカルがモノマーへ付加することにより重合反応が進行する。しかし、重合トナーの製造においては、従来ほとんど副生しないと考えられてきたカルボン酸（このものはカルボン酸ラジカルが荷電制御剤、着色剤、モノマー、ポリマー等から水素を引き抜くことにより生成する）が多量に副生することが本発明者らの検討で判明した。また、このカルボン酸は、トナー中の荷電制御剤やワックス成分の分散性を高める傾向があり、安定した帯電性が得られやすく、低温定着性に優れることも本発明者らの検討で判明した。一方で、このカルボン酸は極性基を持つ親水性化合物であり、トナー中に 2 0 0 0 p p m を超えて含有されていると、トナーの環境安定性に影響を与え、高湿下では帯電性の低下、低湿下ではチャージアップを生じるということも本発明者らの検討により判明した。したがって、製造時にはこのようなカルボン酸は存在した方が好ましいが、製造後に除去を行い、 2 0 0 0 p p m 未満とすることで始めて環境変動によらず安定した帯電性を有し、優れた定着性のトナーが得られる。また、このカルボン酸の含有量が少ない方が、定着時の臭気は少なく、また、より安定した帯電性が得られるので、 1 0 0 0 p p m 以下とするのが好ましく、 5 0 0 p p m 以下とすることが更にこのましい。

20

30

【 0 0 3 4 】

過酸化物系重合開始剤の分解により生成するカルボン酸としては様々なものがあり、重合開始剤の酸構成成分の種類により異なるが、 2 - エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ピバリン酸、イソ吉草酸、コハク酸、安息香酸、オクタン酸、ステアリン酸、ラウリン酸などが例示できる。

【 0 0 3 5 】

尚、トナー中の残留スチレンや前記したカルボン酸の定量は、ガスクロマトグラフィーにより次の様にして行うことができる。サンプル瓶にトナー約 2 5 0 m g を精秤し、これに精秤した約 1 0 g のアセトンを加えた後よく混合し、超音波洗浄機にて超音波を 3 0 分間照射する。その後メンブランフィルター（例えばアドバンテック東洋（株）製 ディスパーザブルメンブランフィルター 2 5 J P 0 2 0 A N ）を用いて濾過を行い、濾液 2 μ l をガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予めスチレンやカルボン酸を用いて作成した検量線により、残留スチレンやカルボン酸の残存量を算出する。本願発明では、下記の条件により分析を行った。

40

【 0 0 3 6 】

G C : H P 社 6 8 9 0 G C

カラム : H P 社 I N N O W a x (2 0 0 μ m x 0 . 4 0 μ m x 2 5 m)

50

キャリアーガス：He（コンスタントプレッシャーモード：20 psi）

オープン：50、10 min ホールド、10 / min で 200 まで昇温、200、5 min ホールド。

INJ：200、パルスドスプリットレスモード（20 40 psi、until 0.5 min）

スプリット比：5.0：1.0

DET：250（FID）

本発明においては、トナー中の前記カルボン酸含有量を低く抑えることで、特に定着性が良好で、環境変動によらず安定した帯電性を有したトナーが得られる。トナー中のカルボン酸を除去するためには、トナー粒子を製造した後に真空乾燥や加熱乾燥により除去する方法、トナー粒子を懸濁させた水の蒸留を行い、水とともに留去する方法、トナーを懸濁した水をアルカリ性に調整して（必要により加熱や攪拌処理を行い）トナー粒子と前記カルボン酸の塩を含む水を分離する方法などがある。これらの方法の中では、最も効率が良く容易に実施できるという点で、アルカリ処理による方法を用いるのが好ましい。例えば、重合トナーの場合、重合が実質的に終了した後の水媒体に、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、pH 8～14、好ましくは9～13、さらに好ましくは10～12に調整して加熱攪拌を行う。この操作により、トナー粒子中のカルボン酸に対応する水溶性のカルボン酸塩として水に溶出させることが可能である。この後に、懸濁液を例えば濾過すれば、カルボン酸塩は廃水へと流されてトナー中のカルボン酸は除去可能となる。ここで、pHを10～12の範囲とするとさらに好ましい理由は、カルボン酸の完全な中和を行うためと、結着樹脂中の官能基（例えばアクリル酸のエステル）の加水分解が抑制できるためである。また、アルカリ性とした重合懸濁液を、アルカリ性の状態のままトナー粒子と水媒体とを実質的に分離することが非常に重要である。これは、例えば特開平10-020548号公報に記載されているように、水媒体の分離工程を経ずに水媒体のpHを酸性にしてしまうと、水に溶けていたカルボン酸塩は再び水不溶性のカルボン酸に戻ってしまうため、カルボン酸のトナー粒子からの除去は非常に不完全なものとなるためである。尚、トナー粒子と水媒体との分離は、濾過、遠心分離など従来から公知の方法を適宜選択して行うことができる。

【0037】

また、分散安定剤を用いた場合には、トナー製造後にこの分散剤を除去することが望ましく、分散剤がトナー表面に残存していると帯電性、特に環境安定性に大きな問題が生じる場合が多いので、できるかぎり除去を行うことが好ましい。例えばリン酸三カルシウムを分散剤として用いた場合には、該分散剤が酸性で水に溶解する性質を利用して、重合が終了した懸濁液に酸を添加することによりリン酸三カルシウムをほぼ完全に除去することが可能である。リン酸三カルシウムを溶解する際には、トナー粒子の懸濁している水系媒体のpHを4未満、より好ましくは2未満とすることで短時間にリン酸三カルシウムの除去が可能である。

【0038】

本発明に用いられるワックス成分としては、例えばパラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などが挙げられる。ここで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物等が含まれる。更に、ワックス成分としては、高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族エステル、脂肪族アミドワックス、ケトン、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、鉱物系ワックス、ペトロラクトムなどが挙げられる。

【0039】

これらのワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に40～110の領域に最大吸熱ピークを有するものが好ましい。この領域に最大吸熱ピークを有することにより、低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する

ことができるからである。最大吸熱ピークが40 未満であるとワックス成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化するとともに、グロスが高くなりすぎてしまう。一方、最大吸熱ピークが110 を越えると定着温度が高くなるとともに、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となるため、特にカラートナーに用いた場合には混色性低下の点から好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒/重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、この最大吸熱ピーク温度が高いと主に造粒中にワックス成分が析出する等の問題を生じ好ましくない。従って、吸熱ピークが40~110 の範囲にあるワックスを用いることが、低温定着性と高品位な画像が得られる点で好ましく、この吸熱ピークが45~90 の範囲にあるワックスを用いることが更に好ましい。

【0040】

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10 /minで測定を行う。

本発明においては、これらのワックス成分の添加量は特に限定されないが、一般に結着樹脂に対して0.5~50質量%が好ましい。

【0041】

本発明のトナーの構成材料である結着樹脂は、少なくともスチレン系結着樹脂を含有することが必須である。この際スチレン系結着樹脂は公知の方法を適宜選択して製造すればよく、スチレンモノマーと他の単量体を共重合することにより得ることができる。他の単量体としては、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンのようなスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチルのようなアクリル酸エステル系単量体、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸ベヘニル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルのようなメタアクリル酸エステル系単量体、ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミドのようにエン系単量体が好ましく用いられる。これらは出版物ポリマーハンドブック第2版III-p139~192(John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(Tg)が、40~75 を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75 を超える場合にはトナーの定着点の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては、各色トナーの定着時における混色性が低下して色再現性が乏しくなり、さらにOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0042】

また、前記結着樹脂と併用して他の結着樹脂を用いることもでき、その材料によってはトナー粒子の最表層を他の結着樹脂で覆い、保存安定性や耐久性を向上させることも可能である。但し、他の結着樹脂を併用する場合でも、好ましくはスチレン-アクリル系樹脂の含有量が全結着樹脂に対して50~100質量%、より好ましくは80~100質量%の範囲で使用する。50質量%よりも含有量が少ないと低温定着性と現像性のバランスを取るのが困難になるためである。

【0043】

本発明のトナーを製造する場合には、得られたトナー粒子中の結着樹脂のGPCにおける主たるピークの分子量は3,000~100,000であり、特に好ましくは5,000~50,000である。

【 0 0 4 4 】

本発明に係わるトナーを重合法により製造する場合には、単量体組成物に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等の親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等の重付加重合体の形で使用が可能である。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その重合平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。分子量5,000未満、とくに4,000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起こり易くなり好ましくない。

10

また、材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、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-マレイン酸共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラート、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テンベル樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

20

30

これらの樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1~20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えて添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【 0 0 4 5 】

本発明においては、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるクロマトグラムのピークの分子量は次の条件で測定することができる。

すなわち、40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）に毎分1mlの流速で流し、試料濃度として、0.05~0.1質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co製または東洋ソーダ工業社製の分子量が、 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

40

なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 1500、103、104、105の組み合わせや、KF-802、803、804、805の組み合わせ、または、東ソー社製の

50

T S K g e l G 1 0 0 0 H、G 2 0 0 0 H、G 2 5 0 0 H、G 3 0 0 0 H、G 4 0 0 0 H、G 5 0 0 0 H、G 6 0 0 0 H、G 7 0 0 H、G H M の組み合わせが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明に用いられる着色剤は、以下に示すイエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤が挙げられ、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体または以下に示すイエロー着色剤 / マゼンタ着色剤 / シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、C . I . ピグメントイエロー 1 2、1 3、1 4、1 5、1 7、6 2、7 4、8 3、9 3、9 4、9 5、1 0 9、1 1 0、1 1 1、1 2 8、1 2 9、1 4 7、1 6 8、1 8 0 等が好適に用いられる。

10

【 0 0 4 7 】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、C . I . ピグメントレッド 2、3、5、6、7、2 3、4 8 ; 2、4 8 ; 3、4 8 ; 4、5 7 ; 1、8 1 ; 1、1 4 4、1 4 6、1 6 6、1 6 9、1 7 7、1 8 4、1 8 5、2 0 2、2 0 6、2 2 0、2 2 1、2 5 4 が特に好ましい。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C . I . ピグメントブルー 1、7、1 5、1 5 : 1、1 5 : 2、1 5 : 3、1 5 : 4、6 0、6 2、6 6 等が特に好適に利用できる。

20

【 0 0 4 8 】

これらの着色剤は、単独又は 2 種類以上を混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相、彩度、明度、耐候性、O H P 透明性、分散性の点から選択される。この着色剤の添加量は、樹脂成分 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 2 0 質量部使用することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、本発明のトナーは荷電制御剤を含むものでもよい。本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものを適宜選択して利用することができるが、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤を使用するのが好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法を用いて製造する場合には、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。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のような芳香族カルボン酸の金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン、モノアゾ系の鉄錯体、クロム錯体等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。この荷電制御剤は樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 質量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

30

40

【 0 0 5 0 】

本発明において、トナーの断層面の観察は、具体的には以下のように行う。まず、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーまたはトナー粒子を充分分散させた後、4 0 の雰囲気下で 2 日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施し、その後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出して透過電子顕微鏡を用いトナーの断層面を観察する。本発明においては、

50

用いるワックス成分と外殻を構成する結着樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストをつけるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を示す模式図を図1に示す。以下に説明する実施例1および比較例1で得られたトナーAおよびKを透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断層面観察したところ、トナーAの場合には、ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状および紡錘形の島状に分散されている様子が観察され、トナーKの場合には、ワックス成分が結着樹脂中に微分散されている様子が観察された。したがって、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断層面観察した際に、ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状および紡錘形の島状に分散されている様子が観察されるトナーを使用するのが好ましい。

【0051】

本発明のトナーは、さらに流動性向上剤として非磁性トナー粒子の表面に無機微粉体を有する。無機微粉体としては、例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末、アルミナ微粉末、これらの微粉末の表面を疎水化処理したもの等を単体で、または2種以上を併用して用いることができる。これらの中では、シリカを使用することが好ましい。例えば、ここで使用するシリカは、ケイ素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法により製造される乾式シリカ、及びアルコキシド水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、シリカ表面及びシリカ微粉末の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない点で、乾式シリカを使用するのが更に好ましい。また、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物をシリカ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。そして、上記乾式シリカには、このような複合微粉体も含まれる。トナーに用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、特に $50 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与えることができるため好ましい。シリカ微粉末の配合量は、トナー粒子100質量部に対して、 $0.1 \sim 8$ 質量部であるのが好ましく、 $0.5 \sim 5$ 質量部であるのがさらに好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ 質量部の範囲であるのが特に好ましい。また、本発明で用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化や帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤により、または、種々の処理剤と併用して処理されていることが好ましい。したがって、無機微粉体の中では、シリコンオイルで処理されているもの、特に疎水性シリカが、トナー粒子の摩擦帯電性及び転写性の改良効果が高いため好ましい。

トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状）または、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

【0052】

本発明のトナーの製造法としては、懸濁重合法、分散重合法、乳化会合重合法等の各種の重合方法を使用することができるが、懸濁重合法を使用するのが好ましい。この際、分散安定剤を使用することもできる。

トナーの製造法として分散安定剤を用いた懸濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、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、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、アルミナ等が挙げられ、特にリン酸三カルシウムを用いると粒度のシャープなトナーが得られるので好ましい。これらの分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して $0.2 \sim 20$ 質量部を使用することが好ましい。

【0053】

分散安定剤は市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体

10

20

30

40

50

中にて微粒子を生成させて用いても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、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すると良い。

微細な分散のために、0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0054】

本発明で使用するトナーの製造方法として重合法を用いる場合においては、以下のような製造方法が可能である。

重合性単量体中に、ワックス成分、着色剤、重合開始剤、必要により荷電制御剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解または分散した単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散させる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整して造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、かつ、粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えばよい。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのがよい。重合反応の後半に昇温をしてもよく、さらに、本発明における画像形成方法では耐久性の向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するための、反応後半または反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0055】

また、分散安定剤を用いた場合には、トナー製造後にこの分散剤を除去することが望ましく、分散剤がトナー表面に残存していると帯電性、特に環境安定性に大きな問題が生じる場合が多いので、できるかぎり除去を行うことが好ましい。例えばリン酸三カルシウムを分散剤として用いた場合には、該分散剤が酸性で水に溶解する性質を利用して、重合が終了した懸濁液に酸を添加することによりリン酸三カルシウムをほぼ完全に除去することが可能である。リン酸三カルシウムを溶解する際には、トナー粒子の懸濁している水系媒体のpHを4未満、より好ましくは2未満とすることで短時間にリン酸三カルシウムの除去が可能である。

【0056】

また、本発明の非磁性重合法トナー粒子の製造方法は、単量体と、着色剤と、ワックス成分とを含む単量体組成物を水系媒体中に懸濁し、少なくとも重合開始剤として有機過酸化物を用いて重合し、懸濁重合後にトナー粒子とアルカリ性の水系媒体を実質的に分離することを特徴とする。すなわち、単量体組成物を水系媒体中に懸濁させる工程、重合開始剤として有機過酸化物を用いて重合させる工程、そしてトナー粒子とアルカリ性の水系媒体を分離する工程を含むことを特徴とするものである。

【0057】

【実施例】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明する。

以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【0058】

<実施例1>

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を備えた21用4つ口セパブルフラスコ中にイオン交換水325質量部と0.1mol/l- Na_3PO_4 水溶液250質量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、80℃に加温した。ここに1.0mol/l- CaCl_2 水溶液35質量部を徐々に添加し、微少な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系連続相を調製した。

【 0 0 5 9 】

一方、分散質として、

・ スチレン	8 3 質量部
・ n - ブチルアクリレート	1 7 質量部
・ ジビニルベンゼン (純度 5 5 %)	0 . 1 質量部
・ カーボンブラック (B E T 比表面積 = $9 6 \text{ m}^2 / \text{g}$)	5 質量部
・ 最大吸熱ピーク 7 5 のエステルワックス	5 質量部
・ 負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系の F e 化合物)	2 質量部
・ t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート	6 質量部

を均一に混合した。

10

【 0 0 6 0 】

次いで、前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80、N₂ 雰囲気下においてTK式ホモミキサー (特殊機化工業 (株)) にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した後、さらに2時間反応を継続した (反応終了後の懸濁液のpHは10.5であった) 。反応終了後、懸濁液を冷却し、連続式ベルトフィルター (住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」) を用いて以下のような操作を行った。

【 0 0 6 1 】

まず、アルカリ性の懸濁液の脱水をベルト上で行い、次いで合計量1000質量部の水をシャワーリングして水洗を行い、懸濁液中に含まれる2 - エチルヘキサン酸ナトリウム (これは重合開始剤であるt - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの分解により副生した2 - エチルヘキサン酸が、炭酸ナトリウムにより中和されたものである) の除去を行った。さらに、ベルト上で1000質量部の希塩酸 (pH 1 . 0) での洗浄、1000質量部の水での水洗、そして脱水を行なうことで、2 - エチルヘキサン酸および分散剤として使用したリン酸カルシウムが実質的に除去されたトナー粒子を得た。

20

【 0 0 6 2 】

その後、この含水トナー粒子を40、48時間熱風乾燥して質量平均粒径6.8μmのトナー粒子を得た。この乾燥トナー粒子を熱天秤で120にて恒量となるまで加熱して揮発分を測定したところ、0.2%であった。

30

次にトナー粒子100質量部と、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後シリコーンオイルで処理し、処理後のBET値が200m²/gの疎水性シリカ微粉体2.0質量部とをヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合して、トナーAを調製した。

【 0 0 6 3 】

< 実施例 2 >

希塩酸洗浄前の水洗浄に用いた水の量を、1000質量部から100質量部に減らした以外は実施例1と同様にしてトナーBを得た。

< 実施例 3 >

無水炭酸ナトリウムの量を4質量部から0.4質量部に減らした以外は実施例1と同様にしてトナーCを得た。尚、反応終了後のpHは9.2であった。

40

< 実施例 4 >

希塩酸洗浄の前に水洗浄を行わない以外は実施例1と同様にしてトナーDを得た。

< 実施例 5 >

エステルワックスの使用量を51質量部とする以外は製造例1と同様にして、トナーEを得た。

< 実施例 6 >

エステルワックスの使用量を0.4質量部とする以外は製造例1と同様にして、トナーFを得た。

< 実施例 7 >

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエートに代えてt - ブチルパーオキシネオデ

50

カノエート 8 質量部を用いる他は実施例 1 と同様にして、トナー G を得た。

【 0 0 6 4 】

< 参考例 8 >

高速攪拌装置 T K 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を備えた 2 l 用 4 つ口セパラブル
フラスコ中にイオン交換水 3 2 5 質量部と 0 . 1 m o l / l - N a ₃ P O ₄ 水溶液 2 5 0
質量部を投入し、回転数を 1 2 0 0 0 r p m に調整し、8 0 ° に加温した。ここに 1 . 0
m o l / l - C a C l ₂ 水溶液 3 5 質量部を徐々に添加し、微少な難水溶性分散安定剤 C
a ₃ (P O ₄) ₂ を含む水系連続相を調製した。

【 0 0 6 5 】

一方、分散質として、

・ スチレン	8 3 質量部
・ n - ブチルアクリレート	1 7 質量部
・ ジビニルベンゼン（純度 5 5 % ）	0 . 1 質量部
・ カーボンブラック（B E T 比表面積 = 9 6 m ² / g ）	5 質量部
・ 最大吸熱ピーク 1 2 0 ° の低分子量ポリプロピレン	2 質量部
・ C r 系染料（保土ヶ谷化学社、商品名 T R H ）	1 質量部
・ サクシニックアシッドパーオキシド	6 質量部

を均一に混合した。

【 0 0 6 6 】

次いで、前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、8 0 ° 、N₂雰囲気下において T
K 式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて 1 0 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌し、造
粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、8 0 ° で 4 時間反応させ、無水炭酸ナトリウ
ム 4 質量部を系内に添加した後、さらに 2 時間反応を継続した（反応終了後の懸濁液の p
H は 1 0 . 5 であった）。反応終了後、懸濁液を冷却し、フィルタープレス（栗田機械製
作所製）を用いて以下のような操作を行った。

【 0 0 6 7 】

まず、アルカリ性の懸濁液をフィルタープレス内に導入してトナー粒子の濾過を行う。
次いでトータル量 1 0 0 0 質量部の水を濾枠内に流し、懸濁液中のコハク酸ナトリウム（
これは重合開始剤であるサクシニックアシッドパーオキシドの分解により副生したコハ
ク酸が、炭酸ナトリウムにより中和されたものである）を洗浄除去する。さらに、p H 1
. 0 の希塩酸を濾枠内に流し、トナー粒子表面に付着しているリン酸カルシウムを溶解除
去する。その後、濾枠内に水を流し、十分に洗浄を行う。そして圧搾、エアブローを行
なうことで、コハク酸および分散剤として使用したリン酸カルシウムが実質的に除去され
たトナー粒子を得た。その後、実施例 1 と同様にしてトナー H を得た。

< 参考例 9 >

サクシニックアシッドパーオキシドの代わりにベンゾイルパーオキシド 8 質量部を
用いる以外は参考例 8 と同様にしてトナー I を得た。

< 参考例 1 0 >

サクシニックアシッドパーオキシドの代わりに 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチ
ルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 6 質量部を用いる以外は参考例 8 と同様にして
トナー J を得た。

【 0 0 6 8 】

< 比較例 1 >

反応容器にキシレン 2 0 0 質量部を入れ還流温度まで昇温した。これにスチレン 8 3 質量
部、アクリル酸 - n - ブチル 1 7 質量部、及び、ジ t e r t ブチルパーオキシド 2
. 0 質量部の混合液を滴下後、キシレン還流下、7 時間で溶液重合を完了し、低分子量樹
脂溶液を得た。

一方、スチレン 6 7 質量部、アクリル酸ブチル 2 5 質量部、マレイン酸モノブチル 8 質量
部、ポリビニルアルコール 0 . 2 質量部、脱気水 2 0 0 質量部、過酸化ベンゾイル 0 . 3
質量部を混合懸濁分散させた。上記懸濁分散溶液を加熱し、窒素雰囲気下において 8 5

10

20

30

40

50

に24時間保持して重合を完結させ、高分子量樹脂を得た。

【0069】

この高分子量樹脂25質量部を前記の低分子量樹脂75質量部を含有する溶液重合終了時の溶液中に投入し、溶媒中に完全に溶解せしめ混合を行い、その後、溶媒を留去して結着樹脂(1)を得た。

次に、下記の各材料をブレンダーにて混合し、これを150 に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎した後、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎した。

【0070】

- ・結着樹脂(1) 100質量部
- ・カーボンブラック(BET比表面積=96m²/g) 5質量部
- ・最大吸熱ピーク115 の低分子量ポリエチレン 2質量部

その後分級し、分級粉100質量部と疎水性シリカ微粉体(BET:160m²/g)2質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、比較用トナーKとした。

【0071】

<比較例2>

高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を備えた21用4つ口セパラルフラスコ中にイオン交換水325質量部と0.1mol/l-Na₃PO₄水溶液250質量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、80 に加温した。ここに1.0mol/l-CaCl₂水溶液35質量部を徐々に添加し、微少な難水溶性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系連続相を調製した。

一方、分散質として、

- ・スチレン 83質量部
- ・n-ブチルアクリレート 17質量部
- ・ジビニルベンゼン(純度55%) 0.1質量部
- ・カーボンブラック(BET比表面積=96m²/g) 5質量部
- ・最大吸熱ピーク75℃のエステルワックス 5質量部
- ・負荷電性制御剤(実施例1で使用したモノアゾ染料系のFe化合物) 2質量部
- ・t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 6質量部

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80、N₂雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80 で6時間反応させた(反応終了後の懸濁液のpHは9.1であった)。反応終了後、懸濁液を冷却し、希塩酸を加えてpH1.0として1時間攪拌した。その後、懸濁液を連続ベルトフィルターにより濾過、水洗し、乾燥して質量平均粒径6.6μmのトナー粒子を得た。

このトナー粒子100質量部と、製造例1で使用した疎水性シリカ微粉体1.1質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合して、トナーLを調製した。

【0072】

<比較例3>

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートのかわりにスクシニクアシッドパーオキサイド6質量部を用いる以外は比較例2と同様にしてトナーMを得た。

上記のトナーA~J、および比較用トナーK~Mについての分析値を下記の表1に示す。

【0073】

【表1】

10

20

30

40

	トナー	トナー粒子の製造法	トナー粒子の円形度	モノ分散度	使用した開始剤の種類と使用量	トナー粒子中の残留スチレン量	開始剤分解物であるカルボン酸の量	融加工程の通過工程	乾燥後1粒子の120℃での体積分	ワグスの吸熱ピーク温度と使用量	ワグスの分散状態
実施例1	A	重合法	0.995	1.000	トナールハート 2-エチルヘキサノール (8部)	80ppm	2-エチルヘキサノール 32ppm	有り(連続ベルト方式)	0.2%	75℃/5部	海島精造
2	B	↑	0.996	1.000	↑	80ppm	2-エチルヘキサノール 600ppm	↑	0.3%	↑	↑
3	C	↑	0.995	1.000	↑	82ppm	2-エチルヘキサノール 840ppm	↑	0.3%	↑	↑
4	D	↑	0.997	1.000	↑	80ppm	2-エチルヘキサノール 1900ppm	↑	0.4%	↑	↑
5	E	↑	0.985	1.000	↑	90ppm	2-エチルヘキサノール 40ppm	↑	0.5%	75℃/51部	↑
6	F	↑	0.997	1.000	↑	79ppm	2-エチルヘキサノール 45ppm	↑	0.2%	75℃/0.4部	↑
7	G	↑	0.996	1.000	トナールハート オキサイド(8部)	97ppm	オキサイド 23ppm	↑	0.2%	75℃/5部	↑
参考例8	H	↑	0.989	0.990	サリニツアジド オキサイド(8部)	290ppm	コハク酸 400ppm	有り(ベルト方式)	0.2%	120℃/2部	微分散
参考例9	I	↑	0.978	0.980	ベンゾイルハート オキサイド(8部)	280ppm	安息香酸 450ppm	↑	0.2%	↑	↑
参考例10	J	↑	0.995	1.000	1-ノニルヘキサノール オキサイド(8部)	280ppm	2-エチルヘキサノール 50ppm	↑	0.8%	↑	↑
比較例1	K	粉碎法	0.941	0.960	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
2	L	重合法	0.985	1.000	トナールハート 2-エチルヘキサノール (8部)	90ppm	2-エチルヘキサノール 7000ppm	無し	1.1%	75℃/5部	海島精造
3	M	↑	0.987	0.990	サリニツアジド オキサイド(8部)	380ppm	コハク酸 1.2%	無し	1.2%	↑	↑

【0074】

ここで用いる感光体としては、直径30mm、254mmのA1シリンダーを基体としたもので、これに、以下に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作成した。

(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15μm。

(2) 下引き層：変性ナイロン、及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6μm。

10

20

30

40

50

(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ 。

(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン 化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量 2 万）に 8 : 10 の質量比で溶解したものを主体とする。膜厚 $40 \mu\text{m}$ 。

【0075】

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、この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。さらに、この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、トナー担持体との接触圧が線圧約 20 g/cm となるように取付けた。また、現像時の印加電圧を DC 成分 (-450 V) のみとした。

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ー帯電器（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 $+700 \text{ V}$ 印加したローラーによりトナー像を転写材に転写するプロセスを持つ。また、感光体帯電電位は、暗部電位を -580 V とし、明部電位を -150 V とした。

【0076】

次に現像器内にトナー A ~ J、および比較用トナー K ~ M の各々を充填し、現像器を画像形成装置にセットした。常温常湿 (25°C 、 $60\% \text{ RH}$) 環境下、 14 枚/分 (A4 サイズ) のプリントアウト速度で、「電驚」文字パターンを連続 100 枚 、ベタ黒画像、ベタ白画像を各 2 枚 、その後再び「電驚」文字パターンを連続 100 枚 プリントアウトした。その後、画像形成装置ごと低温低湿 (15°C 、 $15\% \text{ RH}$) 環境下でベタ白画像を 5 枚 、ベタ黒画像を 1 枚 プリントアウトした。さらに、画像形成装置ごと高温高湿 (33°C 、 $90\% \text{ RH}$) 環境下にセットし、ベタ黒画像 100 枚 、ベタ白画像を 1 枚 をプリントアウトした。そして、得られたプリントアウト画像等について、後述の項目について評価した。以上の評価結果を以下の表 2 に示す。

【0077】

【表 2】

トナー	画像濃度	帯電安定性	転写性	カブリ	定着性	感光体との マッチング	定着器との マッチング
A	A	A	A	A	A	A	A
B	A	B	A	B	A	A	A
C	A	B	A	B	A	A	A
D	A	C	A	C	B	A	A
E	A	A	A	A	A	B	A
F	A	A	A	A	C	A	B
G	A	A	A	A	A	A	A
H	A	A	B	A	C	B	B
I	A	A	B	A	C	B	B
J	A	B	A	B	A	A	A
K	B	B	D	C	C	D	B
L	B	D	A	D	D	B	D
M	B	D	B	D	C	B	D

本発明の実施例、並びに比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

1) 画像濃度

常温常湿環境下におけるベタ黒画像について、マクベス反射濃度計 RD918（マクベス社製）により、原稿濃度が 0.00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を

測定した。

【 0 0 7 8 】

- A : 非常に良好 (1 . 4 0 以上)
 B : 良好 (1 . 3 5 以上、 1 . 4 0 未満)
 C : 普通 (1 . 0 0 以上、 1 . 3 5 未満)
 D : 悪い (1 . 0 0 未満)

2) 帯電安定性

低温低湿下および高温高湿下でのベタ黒画像の画像濃度差をトナーの帯電安定性の指標とした。

【 0 0 7 9 】

10

- A : 非常に良好 (0 . 0 5 未満)
 B : 良好 (0 . 0 5 以上、 0 . 1 0 未満)
 C : 普通 (0 . 1 0 以上、 0 . 2 0 未満)
 D : 悪い (0 . 2 0 以上)

3) 転写性

常温常湿下でのベタ黒画像形成時の感光体上の転写残トナーを、マイラーテープによりテープニングしてはぎ取り、はぎ取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。

【 0 0 8 0 】

20

- A : 非常に良好 (0 . 0 5 未満)
 B : 良好 (0 . 0 5 以上、 0 . 1 未満)
 C : 普通 (0 . 1 以上、 0 . 2 未満)
 D : 悪い (0 . 2 以上)

4) カブリ

高温高湿下でのベタ白画像について、「リフレクトメーター」(東京電色社製)により測定した白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。

【 0 0 8 1 】

30

- A : 非常に良好 (1 . 5 % 未満)
 B : 良好 (1 . 5 % 以上、 3 . 0 % 未満)
 C : 普通 (3 . 0 % 以上、 5 . 0 % 未満)
 D : 悪い (5 . 0 % 以上)

5) 定着性

低温低湿下でのベタ黒画像について、50 g / c m²の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

【 0 0 8 2 】

- A : 非常に良好 (5 % 未満)
 B : 良好 (5 % 以上、 1 0 % 未満)
 C : 普通 (1 0 % 以上、 2 0 % 未満)
 D : 悪い (2 0 % 以上)

40

また、画像形成装置とのマッチング評価は以下の評価基準により行った。

1) 感光体とのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【 0 0 8 3 】

- A : 未発生
 B : わずかに傷の発生が見られる
 C : 固着や傷がある
 D : 固着が多い

50

2) 定着器とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0084】

A： 未発生

B： わずかに固着が見られる

C： 固着や傷がある

D： 固着が多い

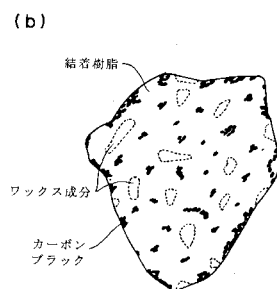
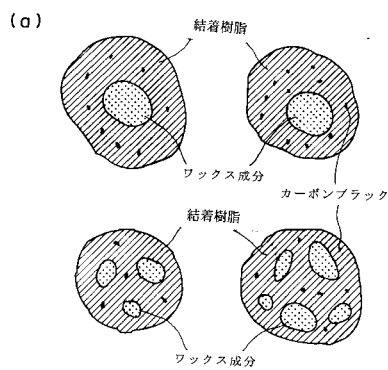
【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) トナーAのTEMによる断層面観察写真の模式図。

10

(b) トナーKのTEMによる断層面観察写真の模式図。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 河本 恵司
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 馬籠 道久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開平10-207122(JP,A)
特開平08-030023(JP,A)
特開平09-258478(JP,A)
特開昭61-176603(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08