

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/137150 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) G03G 15/01 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01) G03G 15/08 (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056509
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-057922 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福岡 慎太郎(FUKUOKA, Shintaro). 澤井 正幸(SAWAI, Tadayuki). 椿 頼尚(TSUBAKI, Yoritaka). 三田村 啓吾(MITAMURA, Keigo). 河野 友惟(KAWANO, Yui). 紀川 敬一(KIKAWA, Keiichi).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FULL-COLOR TONER SET, FULL-COLOR DEVELOPER SET, IMAGE-FORMATION METHOD USING SAME, AND IMAGE-FORMATION DEVICE

(54) 発明の名称: フルカラートナーセット、フルカラー現像剤セット、それを用いた画像形成方法および画像形成装置

(57) Abstract: Toners for each color in a full-color toner set have: a binder resin that is a polyester resin; and a release agent dispersant aid that is a styrene/acrylic copolymer resin including at least one of either an α -methyl styrene or a styrene structure. The styrene/acrylic copolymer resin is included in the proportion of 7-14 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polyester resin. The sum of the resistivity of the toners for each color in the set is $410 \times 10^9 - 510 \times 10^9 (\Omega \cdot \text{cm})$.

(57) 要約: フルカラートナーセットの各色のトナーは、結着樹脂がポリエステル樹脂であり、離型剤分散助剤が α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂である。スチレンアクリル共重合体樹脂はポリエステル樹脂 100 重量部に対して 7~14 重量部の割合で含まれている。上記セットにおける各色のトナーの抵抗率の和は $410 \times 10^9 \sim 510 \times 10^9 (\Omega \cdot \text{cm})$ である。

WO 2013/137150 A1

明 細 書

発明の名称：

フルカラートナーセット、フルカラー現像剤セット、それを用いた画像形成方法および画像形成装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式のフルカラー対応の画像形成装置に供されるフルカラートナーセット、フルカラー現像剤セット、およびそれを用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。

背景技術

[0002] フルカラー画像を形成するには、シアン、マゼンタ、イエローの3色のトナーが用いられ、これに加えてブラックトナーが用いられることもある。このようなフルカラー画像の形成には、一般に、着色剤を除く材料が同一であることが好ましく、フルカラートナーセットといった考え方がある。

[0003] 例えば、特許文献1には、シアン、マゼンタ、イエローの各色のトナーが、結着樹脂としてのポリエステル樹脂と着色剤と粉砕助剤とを含有し、粉砕助剤としてスチレン系モノマーとインデン系モノマーを含む共重合体樹脂が用いられているフルカラートナーセットが開示されている。粉砕助剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部、より好ましくは3～15重量部であると記載されている。特許文献1のフルカラートナーセットにおいては、各色のトナーの粉砕性を同一にできる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2000-231219号公報（2000年8月29日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来、フルカラートナーセットにおいて、高温多湿（以下、HH）環境および低温低湿（以下、LL）環境の両環境において帯電特性を満足して、現像特性を安定化させることを目的に開発されたものはない。
- [0006] 上記特許文献1のフルカラートナーセットも、当該目的を持って開発されたものではないため、HHおよびLLの両環境において帯電特性を満足するものではない。例えば、特許文献1のフルカラートナーセットにおいては、各色のトナーが、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いているが、ポリエステル樹脂は、吸湿性が高くHH環境に弱い傾向がある。吸湿したトナーは帯電し難く、HH環境での帯電不足となる。帯電が十分でない場合、カブリが発生する。
- [0007] また、HH環境とLL環境とで帯電量の差が大きくなると、環境の違いで現像特性が変化し、カブリやトナー飛散が発生する。トナー飛散は、帯電が上がりすぎた場合（帯電過多）に発生する。
- [0008] 本発明は、高温多湿および低温低湿の両環境において帯電特性を満足して現像特性が安定化されており、カブリもトナー飛散も発生し難いフルカラートナーセット、フルカラー現像剤セット、それを用いた画像形成方法および画像形成装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記の課題を解決するために、本発明のフルカラートナーセットは、シアントナー、マゼンタトナーおよびイエロートナーを含み、これら各色のトナーがそれぞれ、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤および離型剤分散助剤を含むフルカラートナーセットにおいて、前記各色のトナーの前記結着樹脂は、ポリエステル樹脂であり、前記各色のトナーの前記離型剤分散助剤は、 α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂であり、かつ、前記ポリエステル樹脂100重量部に対して7～14重量部の割合で含まれており、前記各色のトナーの抵抗率の和が、 $4.10 \times 10^9 \sim 5.10 \times 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)であることを特徴としている。

- [0010] このような構成とすることで、HHおよびLLの両環境において帯電特性を満足して現像特性を安定化させることができ、カブリもトナー飛散も発生し難いフルカラートナーセットとなる。
- [0011] 離型剤分散助剤として含有させている α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂が、離型剤を取り囲むように存在することとなる。離型剤とそれを取り囲んだスチレンアクリル共重合体樹脂は、粉砕の際に一体となって大きな粉砕界面になるため、スチレンアクリル共重合体樹脂がトナーの表面に存在しやすくなり、ポリエステル樹脂がトナー表面に存在する割合が低減される。その結果、HH環境下でのトナーの吸湿性が低下し、HH環境においての十分な帯電量を得ることができ、かぶりの発生を抑制する。
- [0012] ただし、このような効果を得るためには、スチレンアクリル共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂100重量部に対して7重量部以上の割合で含まれていることが必要となる。上記範囲を下回ると、トナー表面に存在するスチレンアクリル共重合体樹脂の割合が不十分となり、HH環境において帯電量が低くなり、カブリが発生する。
- [0013] また、スチレンアクリル共重合体樹脂はポリエステル樹脂に比べて抵抗率が高く、含有させる割合を上げるとトナーの抵抗率が上がるため、シアン、マゼンタ、イエローの各トナーの抵抗率の和も上がることとなる。抵抗率の和が上がりすぎると、LL環境において、帯電量が上がりすぎてトナー飛散が発生する不具合がある。また、各トナーの抵抗率は、ポリエステル樹脂の抵抗率によっても変化する。
- [0014] そこで、各色のトナーの抵抗率の和を $410 \times 10^9 \sim 510 \times 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)の範囲とし、かつ、ポリエステル樹脂100重量部に対するスチレンアクリル共重合体樹脂の含有量の上限を14重量部以下に規定している。このような範囲に規定することで、ポリエステル樹脂に対するスチレンアクリル共重合体樹脂の含有量が少なすぎたり多すぎたりせずに、適正な範囲となり、高温多湿および低温低湿の両環境において帯電特性を満足して現像特

性を安定化させることが可能となる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高温多湿および低温低湿の両環境において帯電特性を満足して現像特性が安定化されており、カブリもトナー飛散も発生し難いフルカラートナーセットを提供できるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施の一形態に係る画像形成装置の一構成例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] <画像形成装置>

図1は、本発明のフルカラートナーセット（以下、トナーセットと略記する）を用いる画像形成装置の一構成例を示す説明図である。

[0018] 画像形成装置100は、電子写真方式のプリンタであり、4つの可視像形成ユニット（イエロー可視像形成ユニット110Y、マゼンタ可視像形成ユニット110M、シアン可視像形成ユニット110Cおよびブラック可視像形成ユニット110B：これらを合わせて「可視像形成ユニット110」ともいう）を記録紙搬送路に沿って配列した所謂タンデム式のプリンタである。

[0019] 具体的には、可視像形成ユニット110に記録紙P（転写媒体、記録媒体）を供給する供給トレイ120と定着装置40との間に形成される記録紙Pの搬送路に沿って4つの可視像形成ユニット110が配設されている。そして、記録紙搬送手段130である無端状の搬送ベルト133によって搬送される記録紙Pに対して各可視像形成ユニット110が各色トナー像を重ねて転写し、その後、定着装置40が記録紙Pに対してトナー像を定着し、これによりフルカラー画像が形成される。

[0020] 搬送ベルト133は、駆動ローラ131とアイドリングローラ132とに架けられており、所定の周速度（150～400mm/秒程度、例えば220mm/秒）に制御されて周回する。記録紙Pは、周回している搬送ベルト

１３０に静電吸着することによって搬送される。

[0021] 各可視像形成ユニット１１０においては、感光体ドラム１１１が備えられ、この感光体ドラム１１１の周囲に、帯電ローラ１１２、露光手段（レーザ光照射手段）１１３、現像器１１４、転写ローラ１１５、クリーナー１１６が配置されている。

[0022] 可視像形成ユニット１１０Ｙの現像器１１４にはトナーセットのイエロートナーを含む現像剤が収容される。可視像形成ユニット１１０Ｍの現像器１１４にはトナーセットのマゼンタトナーを含む現像剤が収容される。可視像形成ユニット１１０Ｃの現像器１１４にはトナーセットのシアントナーを含む現像剤が収容される。可視像形成ユニット１１０Ｂの現像器１１４にはブラックトナーを含む現像剤が収容されている。

[0023] なお、現像剤は、トナーセットを用いたものであれば、一成分現像剤、二成分現像剤のいずれであってもよい。また、一成分現像剤に含まれるトナーは、非磁性、磁性のいずれであってもよく、二成分現像剤に含まれるキャリアは、非磁性、磁性のいずれであってもよい。

[0024] そして、各可視像形成ユニット１１０において、記録紙Ｐ上にトナー像が転写されるが、この転写の手順は以下の通りである。まず、帯電ローラ１１２によって感光体ドラム１１１表面を一様に帯電し、その後、レーザ光照射手段１１３によって画像情報に応じて感光体ドラム１１１表面をレーザで露光して静電潜像を形成する。さらにその後、感光体ドラム１１１表面の静電潜像に対して現像器１１４によってトナーが供給される。これにより、前記静電潜像が現像（顕像化）されてトナー画像が生成される。そして、感光体ドラム１１１表面に生成されたトナー画像は、このトナー画像のトナーとは逆極性のバイアス電圧が印加された転写ローラ１１５によって、搬送ベルト（搬送手段）１３０にて搬送される記録紙Ｐに順次転写されるようになっていく。

[0025] その後、記録紙Ｐは、搬送ベルト１３３の湾曲箇所（駆動ローラ１３１に巻き付いている部分）において搬送ベルト１３３から剥離し、定着装置４０

に搬送される。定着装置40は、加熱ローラ41と、剥離ローラ42と、加熱ローラ41および剥離ローラ42に架けられ、これらローラが回転することによって周回するように駆動する無端状の定着ベルト43と、定着ベルト43を介して加熱ローラ41と圧接される加圧ローラ44とを備えている。記録紙Pは、定着ベルト43と加圧ローラ44との間に搬送され、適度な温度とれると共に、加圧トータと圧力とが与えられる。これにより、記録紙Pのトナーは溶解し、トナーが記録紙Pに定着し、記録紙P上に堅牢な画像が形成される。転写ニップを通過した記録紙Pと転写ニップを通過した定着ベルト63とが成す角 α が、剥離角である。

[0026] <トナー>

以下に、本発明のフルカラートナーセットの各色のトナーの構成成分について説明する。

[0027] 本発明のフルカラートナーセットは、シアントナー、マゼンタトナーおよびイエロートナーを含み、これら各色のトナーがそれぞれ、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤および離型剤分散助剤を含む。各色のトナーの結着樹脂は、ポリエステル樹脂であり、各色のトナーの離型剤分散助剤は、 α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂である。スチレンアクリル共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂100重量部に対して7～14重量部の割合で含まれており、各色のトナーの抵抗率の和が、 $410 \times 10^9 \sim 510 \times 10^9 (\Omega \cdot \text{cm})$ である。

[0028] このような構成とすることで、HHおよびLLの両環境において帯電特性を満足して現像特性を安定化させることができ、かつ、カブリもトナー飛散も発生し難いフルカラートナーセットとなる。

[0029] 離型剤分散助剤として含有させている α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂と、ポリエステル樹脂、および離型剤の3つを混合すると、各々の化学構造からスチレンアクリル共重合体樹脂は離型剤を取り囲むような状態で、ポリエステル樹脂中に存在する。このことは、TEM写真においても確認している。

- [0030] 離型剤とそれを取り囲んだスチレンアクリル共重合体樹脂は、粉碎の際に一体となって大きな粉碎界面になるため、スチレンアクリル共重合体樹脂がトナーの表面に存在しやすくなる。そのため、吸湿性のあるポリエステル樹脂がトナー表面に存在する割合が低減されてトナーの吸湿性が低下し、HH環境においての十分な帯電量を得ることができ、かぶりの発生を抑制する。
- [0031] ただし、このような効果を得るためには、スチレンアクリル共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂100重量部に対して7重量部以上の割合で含まれていることが必要となる。上記範囲を下回ると、トナー表面に存在するスチレンアクリル共重合体樹脂の割合が不十分となり、HH環境において帯電量が低くなり、カブリが発生する。
- [0032] また、このような効果を得るスチレンアクリル共重合体樹脂であるが、ポリエステル樹脂に比べて抵抗率が高く、含有させる割合を上げるとトナーの抵抗率が上がる。各トナーの抵抗率が上がると、シアン、マゼンタ、イエローの各トナーの抵抗率の和も当然上がることとなるが、抵抗率の和が上がりすぎると、今度はLL環境において、帯電量が上がりすぎて、トナー飛散が発生してしまう。さらに、各トナーの抵抗率は、結着樹脂であるポリエステル樹脂の抵抗率によっても変化し、ポリエステル樹脂も分子量、分子量分布、モノマーの種類、添加剤の種類と量、酸化によって抵抗率は異なる。
- [0033] そこで、スチレンアクリル共重合体樹脂を含有させる構成においては、各色のトナーの抵抗率の和を $410 \times 10^9 \sim 510 \times 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) の範囲とし、かつ、ポリエステル樹脂100重量部に対するスチレンアクリル共重合体樹脂の含有量の上限を14重量部以下に規定している。このような範囲に規定することで、ポリエステル樹脂に対するスチレンアクリル共重合体樹脂の含有量が少なすぎたり多すぎたりせずに、適正な範囲となり、高温多湿および低温低湿の両環境において帯電特性を満足して現像特性を安定化させることが可能となる。
- [0034] 各色のトナー抵抗率の調整は、主に結着樹脂として用いるポリエステル樹脂の物性を換えることで行うことができる。抵抗率の異なるポリエステル樹脂

脂を組み合わせてもよい。また、ポリエステル樹脂の抵抗を所望の範囲に調整されたものを使用してもよい。

[0035] なお、本発明のフルカレートナーセットを構成する各色のトナーには、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤および離型剤分散助剤の他に、導電性調整剤、体質顔料、酸化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、必要に応じて適宜含有されていてもよい。

[0036] (結着樹脂)

本発明のフルカレートナーセットを構成する各色のトナーにおいて、結着樹脂は、ポリエステル樹脂である。ポリエステル樹脂は、通常、2価のアルコール成分および3価以上の多価アルコール成分から選ばれる1種以上と、2価のカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸から選ばれる1種以上とを、公知の方法により縮重合反応もしくはエステル化、エステル交換反応により得られる。

[0037] 縮重合反応における条件は、モノマー成分の反応性により適宜設定すればよく、また重合体が好適な物性になった時点で反応を終了させればよい。例えば、反応温度は170～250℃程度、反応圧力は5 mmHg～常圧程度である。

[0038] 2価のアルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)ーポリオキシエチレン(2.0)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンなどのビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2ープロピレングリコール、1,3ープロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4ーブテンジオール、1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘ

キサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのジオール類；ビスフェノールA；ビスフェノールAのプロピレン付加物；ビスフェノールAのエチレン付加物；水素添加ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0039] 3価以上の多価アルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、スクロース（蔗糖）、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

[0040] 前記各色のトナーにおいては、上記の2価のアルコール成分および3価以上の多価アルコール成分の1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0041] 2価のカルボン酸として、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチニルコハク酸、イソオクチルコハク酸およびこれらの酸無水物もしくは低級アルキルエステルなどが挙げられる。

[0042] 3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポー

ル三量体酸およびこれらの酸無水物もしくは低級アルキルエステルなどが挙げられる。

[0043] 前記各色のトナーにおいては、上記の2価のカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸の1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0044] (着色剤)

本発明のフルカラートナーセットを構成する各色のトナーにおいて、シアン、マゼンタおよびイエローの各着色剤としては、特に限定されるものではなく、電子写真分野で常用されるトナー用の顔料および染料を用いることができる。このような顔料としては、例えば、アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体系顔料等の有機系顔料、カーボンブラック、モリブデンレッド、クロムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ベルリンブルー等の無機系顔料等を挙げることができる。また、染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キレート染料、スクアリリウム染料等を挙げることができる。

[0045] これらの着色剤は、1種を単独で用いてもよく、同色系の複数の着色剤を2種以上併用することもできる。着色剤の含有量は、特に制限されるものではないが、通常、結着樹脂100重量部に対して、3.0～9.0重量部である。

[0046] (帯電制御剤)

本発明のフルカラートナーセットを構成する各色のトナーにおいて、帯電制御剤としては、トナーを帯電させるまたはその帯電をコントロールできるものであれば特に制限されるものではなく、電子写真分野で常用される帯電制御剤を使用することができる。一般的には、例えば、ホウ素化合物、ニグロシン染料、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン誘導体、サリチル酸

亜鉛錯体、ナフトール酸亜鉛錯体、ベンジル酸誘導体の金属酸化物等が挙げられる。これらの帯電制御剤は、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0047] 電荷制御剤の含有量は、特に制限されるものではないが、通常、結着樹脂100重量部に対して、0.5～2.0重量部である。

[0048] (離型剤)

本発明のフルカラートナーセットを構成する各色のトナーにおいて、離型剤としては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンーポリプロピレンワックス、フィッシュートロプシュワックス、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素系ワックス、アルコール変性炭化水素ワックス、エステルワックス、カルナウバワックス、アミド系ワックス等のいずれでもよい。しかしながら、低温定着性の確保の観点から融点が50～100℃、好ましくは60～90℃のものがよく、結着樹脂との相溶性および離型性の観点から、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックス、エステルワックス、カルナウバワックスが好ましい。離型剤は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用して使用してもよい。

[0049] (離型剤分散助剤)

本発明のフルカラートナーセットを構成する各色のトナーにおいて、離型剤分散助剤は、 α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体の樹脂である。

[0050] 具体的には、 α スチレンー $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_m$ ーやスチレンと、N含有ビニルモノマー（ニトリル）、カルボキシル基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー（例えば、アクリル酸ブチル）、メタクリル酸エステルモノマー（例えば、メタクリル酸ブチル）、メタクリル酸などから選ばれる1種または2種とを組み合わせた共重合体である。共重合体は交互共重合に限るものではない。

[0051] 離型剤分散助剤は、結着樹脂であるポリエステル樹脂100重量部に対し

て7～14重量部の割合で含まれている。

[0052] <トナーの製造方法>

本発明のトナーは、湿式などに比較して工程が少なく設備投資額も少なく済むなどの点で好ましい粉砕法により作製することができる。

[0053] 以下、本実施形態である粉砕法によるトナー作製方法を説明する。粉砕法によるトナーの作製では、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤および帯電制御剤を含むトナー材料を混合・溶融混練して混練物を得、次いで混練物を冷却固化・粉砕し、その後必要に応じて分級などの粒度調整を行い、トナー粒子を得る。

[0054] 混合は乾式が好ましく、混合機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、ヘンシェルミキサ（商品名、三井鉱山株式会社製）、スーパーミキサ（商品名、株式会社カワタ製）、メカノミル（商品名、岡田精工株式会社製）などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル（商品名、ホソカワミクロン株式会社製）、ハイブリダイゼーションシステム（商品名、株式会社奈良機械製作所製）、コスモシステム（商品名、川崎重工業株式会社製）などの混合装置が挙げられる。

[0055] 混練機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、二軸押出機、三本ロール、ラボブラストミルなどの一般的な混練機が挙げられる。具体的には、例えば、TEM-100B（商品名、東芝機械株式会社製）、PCM-65/87、PCM-30（以上いずれも商品名、株式会社池貝製）などの1軸または2軸のエクストルーダ、ニーディックス（商品名、三井鉱山株式会社製）などのオープンロール方式の混練機が挙げられ、これらの中でも、オープンロール方式の混練機は、混練時のシェアが強く顔料などの色材および離型剤などを高分散できる点で好ましい。

[0056] 粉砕機としては、当該技術分野で常用される公知の装置を使用でき、例えば、超音速ジェット気流を利用して粉砕するジェット式粉砕機、高速で回転する回転子（ロータ）と固定子（ライナ）との間に形成される空間に固化物を導入して粉砕する衝撃式粉砕機が挙げられる。

[0057] 分級には、当該技術分野で常用される公知の装置、特に旋回式風力分級機（ロータリー式風力分級機）のような遠心力および風力により過粉碎トナー母粒子を除去できる分級機を使用できる。なお、外添剤を添加する前のトナーを、特に着色樹脂粒子と称する。

[0058] （外添剤）

本発明のトナーには、その搬送性および帯電性ならびにトナーを二成分現像剤にする場合のキャリアとの攪拌性などを向上させるために外添剤が添加される。着色樹脂粒子とは、外添剤が添加されていないものをさす。

[0059] 外添剤としては、当該技術分野で常用される外添剤を用いることができ、例えば、シリカ、酸化チタンなどが挙げられ、シリコーン樹脂、シランカップリング剤などにより表面処理（疎水化处理）されているものが好ましい。

[0060] 外添剤の配合量は、着色樹脂粒子 100 重量部に対して 1～10 重量部が好ましく、2～5 重量部がより好ましい。

[0061] （キャリア）

本発明のトナーは、一成分現像剤、二成分現像剤のいずれの形態でも使用することができる。

[0062] 二成分現像剤として使用する場合、トナーにさらにキャリアを配合する。本発明のフルカラートナーセットは、各色の着色微粒子にそれぞれ外添剤を加えることで一成分現像剤のフルカラー現像剤セットを構成し、外添剤と樹脂で被覆されたフェライトキャリアとを加えて二成分現像剤のフルカラー現像剤セットを構成する。

[0063] 上記「キャリア」としては、公知のものを使用できる。例えば、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム等からなる単独または複合フェライトおよびキャリアコア粒子を被覆物質で表面被覆した樹脂被覆キャリア、または樹脂に磁性を有する粒子を分散させた樹脂分散型キャリア等を挙げることができる。

[0064] 上記「被覆物質」としては、公知のものを使用できる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化

ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料、塩基性染料のレーキ物、シリカ微粉末、アルミナ微粉末等を挙げることができる。また、樹脂分散型キャリアに用いられる樹脂としては特に制限されないが、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、およびフェノール樹脂等を挙げることができる。いずれも、トナー成分に応じて選択することが好ましく、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0065] キャリアの形状は、球形または扁平形状が好ましい。また、キャリアの体積平均粒子径は特に制限されないが、高画質化を考慮すると、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である。さらに、キャリアの体積抵抗率は、 $10^8\Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましい。

[0066] キャリアの体積抵抗率は、キャリア粒子を断面積 0.50cm^2 の容器に入れてタッピングした後、容器内に詰められた粒子に $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の荷重を掛け、荷重と底面電極との間に $1000\text{V}/\text{cm}$ の電界が生ずる電圧を印加したときの電流値から得られる値である。抵抗率が低いと、現像スリーブにバイアス電圧を印加した場合にキャリアが帯電し、感光体にキャリア粒子が付着し易くなる。またバイアス電圧のブレイクダウンが起こり易くなる。キャリアの飽和磁化は、 $40\text{emu}/\text{g}$ 以上 $80\text{emu}/\text{g}$ 以下が好ましい。

[0067] 二成分現像剤におけるトナーとキャリアとの使用割合は特に制限されず、トナーおよびキャリアの種類に応じて適宜選択できる。例えば、樹脂被覆キャリア（密度 $5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 8\text{g}/\text{cm}^3$ ）と混合する場合、トナーが全現像剤量の $2 \sim 30$ 重量%、好ましくは $2 \sim 20$ 重量%含まれるようにすればよい。また、トナーによるキャリアの被覆率は、 $40 \sim 80\%$ であることが好ましい。

[0068] また、本発明のフルカラー現像剤セットは、本発明のフルカラートナーセ

ットの各色のトナーに、樹脂で被覆されたフェライトキャリアが混合される。

[0069] また、本発明の画像形成方法は、感光体上にシアン、マゼンタおよびイエローの各色に応じた静電潜像を形成し、これら静電潜像をシアン、マゼンタおよびイエローのうちの対応する色のトナーで顕像化し、得られた前記各色のトナー像を転写媒体に重ねて転写した後、定着装置を用いて前記各色のトナー像を定着する画像形成方法であって、請求項 1 に記載のフルカラートナーセット、或いは請求項 2 に記載のフルカラー現像剤セットを用いることを特徴としている。

[0070] 本発明の画像形成装置は、感光体上にシアン、マゼンタおよびイエローの各色に応じた静電潜像を形成し、これら静電潜像をシアン、マゼンタおよびイエローのうちの対応する色のトナーで顕像化し、得られた前記各色のトナー像を転写媒体に重ねて転写した後、定着装置を用いて前記各色のトナー像を定着する画像形成装置であって、請求項 1 に記載のフルカラートナーセット、或いは請求項 2 に記載のフルカラー現像剤セットを用いることを特徴としている。

[0071] 本発明は、上記した本発明のフルカラートナーセット、フルカラー現像剤セット、それを用いた画像形成方法および画像形成装置も、発明の範疇としている。

[0072] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0073] 以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

[0074] 実施例および比較例において、各物性値を以下に示す方法により測定した。

[0075] [結着樹脂、離型剤分散助剤樹脂の重量平均分子量M_w]

以下の方法により得られる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布を示すチャートから、数平均分子量および重量平均分子量を求める。

[0076] (1)試料溶液の調製

濃度が0.5 g / 100 ml になるように樹脂をテトラヒドロフラン中に溶解する。次いで、この溶液をポアサイズ2 μmのフッ素樹脂フィルター（住友電気工業社製、FP-200）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

[0077] (2)分子量分布測定

下記の測定装置と分析カラムとを用い、溶解液としてテトラヒドロフランを毎分1 mlの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定化させる。そこに試料溶液100 μlを注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものを用いる。

[0078] 測定装置：CO-8010（東ソー社製）

分析カラム：GMHXL+G3000HXL（東ソー社製）

[結着樹脂、離型剤分散助剤樹脂の軟化点T_m]

流動特性評価装置（株式会社島津製作所製、フローテスター、型番：CFT-100C）を用いて、試料1 gを昇温速度6℃/分で加熱しながら、荷重20 kgf / cm²（9.8 × 10⁵ Pa）を与え、ダイ（ノズル口径1 mm、長さ1 mm）から試料を流出させる。試料の半分量が流出したときの温度を軟化点T_mとする。

[0079] [結着樹脂、離型剤分散助剤樹脂のガラス転移温度T_g]

示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、（現 セイコーインスツル株式会社）製、型番：DSC220）を用いて、日本工業規格（JIS）K7121-1987に準じて、試料1 gを昇温速度10℃/分で加熱してDSC曲線を測定する。得られたDSC曲線において、ガラス転移に相当す

る吸熱ピークの高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ピークの立ち上がり部分から頂点までの曲線に対して勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度 T_g とする。

[0080] [離型剤の融点]

示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、（現 セイコーインスツル株式会社）製、型番：DSC220）を用いて、試料 1 g を温度 20℃ から昇温速度 10℃/分 で 200℃ まで加熱し、次いで 200℃ から 20℃ に急冷させる操作を 2 回繰返し、DSC 曲線を測定する。2 回目の操作で測定した DSC 曲線の融解に相当する吸熱ピークの温度を離型剤の融点とする。

[0081] [結着樹脂、離型剤分散助剤、トナーの抵抗率]

プレス器を用いて試料をペレット状に成型し、25℃、湿度 50% の環境下で測定を行った。測定には安藤電機株式会社製 TR-10C 型誘電体損測定器、同 TO-19 形恒温槽、同 BDA-9 形平衡点検出器、同 WBG-9 形発振器を用いた。

[0082] （実施例 1）

結着樹脂：ポリエステル樹脂 A (T_g 63℃、 T_m 122℃、 M_w 5.8 × 10⁴、抵抗率 265 ($\Omega \cdot \text{cm}$)) 各 100 重量部

着色剤：シアン；C. I. Pigment Blue 15:3 マゼンタ；PR-269 イエロー；PY-74 各 4 重量部

離型剤：離型剤（融点 79℃、日油社製、商品名：WEP-9） 各 5 重量部

帯電制御剤：ホウ素化合物（日本カーリット社製、商品名：LR-147） 各 2 重量部

離型剤分散剤：スチレンアクリル共重合体樹脂 (T_m 140℃、 T_g 60℃、 M_w 49000、三井化学製、商品名：SA800) 各 9 重量部

ヘンシェルミキサを用いて、上記のトナー原料の 1 色分、例えば、シアン分を 10 分間前混合した後、混練分散処理装置（三井鉱山株式会社製、ニーディックス MOS 100-800）を用いて溶融混練分散処理して混練物を

得た。

[0083] 得られた溶融混練物を、カッティングミルを用いて粗粉碎した後、ジェット式粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製、IDS-2型）を用いて微粉碎し、さらに風力分級機（日本ニューマチック工業株式会社製、MP-250型）を用いて分級して、シアンの着色樹脂粒子を得た。

[0084] 着色剤を変更した以外は上記と同様の手法にて、マゼンタとイエローの着色樹脂粒子を得た。

[0085] 次に、得られたシアン、マゼンタおよびイエローの各着色樹脂粒子100重量部に、外添剤としてシリカを1.9重量部添加し、攪拌羽根の先端速度を15m/秒に設定した気流混合機（三井鉱山社製：ヘンシェルミキサ）で2分間攪拌することによって実施例1のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 440×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C:M:Y=37:206:197)。

[0086] (実施例2)

離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を12重量部とした以外は、実施例1と同様にして、実施例2のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 460×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C:M:Y=40:207:213)。

[0087] (実施例3)

結着樹脂として、ポリエステル樹脂Aに換えてポリエステル樹脂Aよりも抵抗率の高いポリエステル樹脂B (T_g62℃、T_m122℃、M_w6.2 $\times 10^4$ 、抵抗率297 ($\Omega \cdot \text{cm}$))を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例3のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 472×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C:M:Y=42:216:214)。

[0088] (実施例4)

結着樹脂として、実施例3と同様のポリエステル樹脂Bを用い、かつ、離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を12重量部とした以

外は、実施例1と同様にして、実施例4のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 498×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C : M : Y = 44 : 224 : 230)

(比較例1)

結着樹脂として離型剤分散剤と同じスチレンアクリル共重合体樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例1のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 1316×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C : M : Y = 110 : 619 : 587)。

[0089] (比較例2)

離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例2のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 390×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C : M : Y = 35 : 175 : 180)。

[0090] (比較例3)

離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を2重量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較例3のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 401×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C : M : Y = 33 : 192 : 176)。

[0091] (比較例4)

結着樹脂として、ポリエステル樹脂Aに換えてポリエステル樹脂C (T_g 67°C、 T_m 125°C、 M_w 5.8×10^4 、抵抗率490 ($\Omega \cdot \text{cm}$))を用い、かつ、離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を12重量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較例4のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 648×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$)であった (C : M : Y = 55 : 291 : 302)。

[0092] (比較例5)

離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を5重量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較例5のトナーセットを作製した。得ら

れたトナーセットの抵抗率の和は 423×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった (C : M : Y = 36 : 203 : 184)。

[0093] (比較例6)

離型剤分散剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の量を17重量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較例6のトナーセットを作製した。得られたトナーセットの抵抗率の和は 500×10^9 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった (C : M : Y = 43 : 235 : 222)。

[0094] (二成分現像剤の作成)

このようにして作製した実施例1～4、比較例1～6のトナーセットの各トナーとキャリアとを混合することで二成分現像剤のフルカラー現像剤セットを作成した。キャリアはフェライト系のコアを使用し、表面に熱硬化ストレートシリコン樹脂の被覆層を設けた $40 \mu\text{m}$ の体積平均粒子径のものを使用した。各色のトナー12重量部に対して、キャリアを100重量部加えて、V型混合機(トクジュ社製、WELL MIX BLENDER)に投入し、40分間攪拌混合することにより各色の二成分現像剤を作製し、現像剤セットとした。

[0095] 表1に、各トナーセットの帯電特性、各現像剤セットのトナー飛散、カブリの発生の有無を評価した結果を、総合評価と共に示す。帯電特性、トナー飛散、カブリ、および総合評価は、以下のようにして評価した。各評価を行い、全ての項目で可(○)あるものを総合評価で○(可)とした。

[0096] [帯電特性]

HH(温度30℃、湿度85%)の環境下で実施例1～4、比較例1～6のトナーセットの各色トナーとキャリアとを24時間以上調湿した後、50mlの容器にトナー濃度が7.5%になるようにトナーとキャリアを計量し、その容器を回転数128rpmで回転させながら摩擦帯電させた。1時間回転させた後、次の方法で帯電量を計測した。

[0097] 攪拌した電磁シールドした金属筐体中に現像剤を入れ、金属メッシュを上に乗せてから、メッシュからトナーを吸引する方法で、 $Q = CV$ を求めた。 $Q = CV$ より、既知のC(測定機中の静電容量C)の両端の起電圧Vを測定

することによって、 Q/M [$\mu\text{C}/\text{g}$] を算出した。LL [温度 5°C 、湿度 10%] 環境下でも同様に行い、トナー帯電量の評価は [LL の帯電量] - [HH の帯電量] が $10\mu\text{C}/\text{g}$ 未満の場合は可、 $10\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の場合には不可とした。

○ : $10\mu\text{C}/\text{g}$ 未満

× : $10\mu\text{C}/\text{g}$ 以上。

[0098] [トナー飛散]

作製した二成分現像剤について、画像形成装置（デジタルフルカラー複合機：MX5001FN、シャープ株式会社製）を用いて、耐久試験を行った。画像形成装置の現像条件として、感光体の周速を $400\text{mm}/\text{s}$ 、現像ローラの周速を $560\text{mm}/\text{s}$ 、感光体と現像ローラとのギャップを 0.5mm に設定し、ベタ画像（ 100% 濃度）における紙上のトナー付着量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 非画像部におけるトナー付着量が最も少なくなる条件に、感光体の表面電位及び現像バイアスをそれぞれ調整した。試験は、温度 5°C 、湿度 10% の環境（LL 環境）下で行った。試験紙として、A4 サイズ電子写真用紙（マルチレシーバー：シャープドキュメントシステム株式会社製）を使用した。

[0099] 紙上に 5% 印字となるよう画像を 50K （5 万枚）印刷し、 50K 印刷終了後に現像槽カバー上に飛散したトナーを目視で評価した。

○ : トナー飛散は見られるが限定的である。

△ : トナー飛散は見られ、限定的ではあるが、飛散量が多い。

× : 現像槽全体にトナーが飛散している。

[0100] [カブリ]

作製した二成分現像剤について、画像形成装置（デジタルフルカラー複合機：MX5001FN、シャープ株式会社製）を用いて、耐久試験を行った。画像形成装置の現像条件として、感光体の周速を $400\text{mm}/\text{s}$ 、現像ローラの周速を $560\text{mm}/\text{s}$ 、感光体と現像ローラとのギャップを 0.5mm に設定し、ベタ画像（ 100% 濃度）における紙上のトナー付着量が 0.5m

g/cm^2 非画像部におけるトナー付着量が最も少なくなる条件に、感光体の表面電位及び現像バイアスをそれぞれ調整した。試験は、温度 $30^{\circ}C$ 、湿度 85% の環境（HH環境）下で行った。試験紙として、A4サイズ電子写真用紙（マルチレシーバー：シャープドキュメントシステム株式会社製）を使用した。

[0101] 紙上に 5% 印字となるよう画像を $50K$ （5万枚）印刷し、 $50K$ 印刷終了後にカラー画像を印刷し、非画像部（ 0% 濃度）の濃度を次の手順により測定し、カブリとして算出した。測定は日光電色工業株式会社製のカラーメーターを用いて行い、印刷前の紙の白色度 $W1$ 及び印刷後の紙の非画像部における白色度 $W2$ を測定し、両者の白色度の差（ $W1-W2$ ）をカブリとした。カブリはカラーモードで 1.5 未満を可、それ以上を不可とした。

○： 1.5 未満

×： 1.5 以上

[0102] [表1]

	結着樹脂 (100重量部)	スチレンアクリル 共重合体樹脂	抵抗率の和 ($\Omega \cdot cm$)	帯電特性	トナー飛散	カブリ	総合評価
実施例 1	ポリエステル樹脂 A	9 重量部	440×10^9	○	○	○	○
実施例 2	ポリエステル樹脂 A	12 重量部	460×10^9	○	○	○	○
実施例 3	ポリエステル樹脂 B	9 重量部	472×10^9	○	○	○	○
実施例 4	ポリエステル樹脂 B	12 重量部	498×10^9	○	○	○	○
比較例 1	スチレンアクリル 共重合体樹脂	9 重量部	1316×10^9	×	×	○	×
比較例 2	ポリエステル樹脂 A		390×10^9	×	△	×	×
比較例 3	ポリエステル樹脂 A		401×10^9	×	△	×	×
比較例 4	ポリエステル樹脂 C	12 重量部	648×10^9	×	×	○	×
比較例 5	ポリエステル樹脂 A	5 重量部	423×10^9	×	○	×	×
比較例 6	ポリエステル樹脂 A	17 重量部	500×10^9	○	△	○	×

[0103] 実施例 1～4 のトナーセットは、帯電特性、トナー飛散、カブリの何れの項目においても問題なく、良好な結果を得た。

[0104] これに対し、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いず、結着樹脂をスチレンアクリル共重合体樹脂とした比較例 1 は、抵抗率の和が規定した範囲を

超えて非常に高くなる。そのため、帯電特性も悪く、また、ＬＬ環境で帯電し過ぎて過帯電となり、トナー飛散も発生した。

[0105] 一方、離型剤分散助剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂を含有させなかった比較例２は、ポリエステル樹脂の吸湿性が高くＨＨ環境に弱い傾向が顕著に現れ、ＨＨ環境で低帯電となり、帯電特性も悪く、カブリも発生した。また、ＬＬ環境において、限定的ではあるが、飛散量の多いトナー飛散も見られた。

[0106] 離型剤分散助剤であるスチレンアクリル共重合体樹脂の含有量が規定値に満たない比較例３においては、スチレンアクリル共重合体樹脂を含まない比較例２と同様の結果であった。

[0107] スチレンアクリル共重合体樹脂の含有量は実施例１と同じであるが、結着樹脂として、実施例１のポリエステル樹脂Ａよりも抵抗率が高いポリエステル樹脂Ｃを用いた比較例４においては、抵抗率の和が規定した範囲を超えて高くなる。そのため、比較例１と同様に、帯電特性も悪く、ＬＬ環境で帯電し過ぎて過帯電となり、トナー飛散も発生した。

[0108] 比較例５においては、抵抗率は規定の範囲内だが、スチレンアクリルの添加量が少ないため、吸湿性が改善されず、ＨＨ環境でカブリが発生した。比較例６においては、抵抗は規定の範囲内だが、スチレンアクリルの添加量が多いため、帯電が高くなり、飛散が発生した。

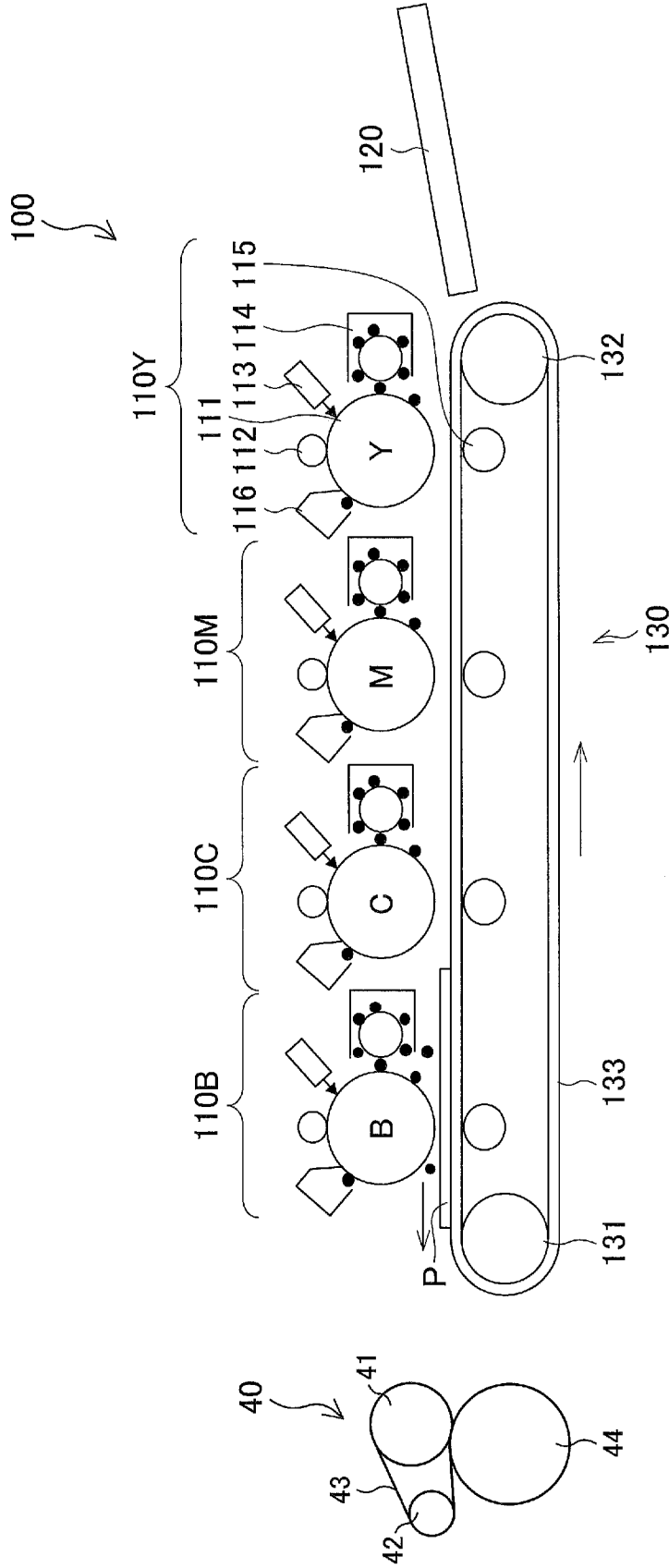
符号の説明

[0109] １００ 画像形成装置
１１４ 現像装置

請求の範囲

- [請求項1] シアントナー、マゼンタトナーおよびイエロートナーを含み、これら各色のトナーがそれぞれ、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤および離型剤分散助剤を含むフルカラートナーセットにおいて、
- 前記各色のトナーの前記結着樹脂は、ポリエステル樹脂であり、
- 前記各色のトナーの前記離型剤分散助剤は、 α -メチルスチレン又はスチレン構造の少なくとも一方を含むスチレンアクリル共重合体樹脂であり、かつ、前記ポリエステル樹脂100重量部に対して7～14重量部の割合で含まれており、
- 前記各色のトナーの抵抗率の和が、 $410 \times 10^9 \sim 510 \times 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)であることを特徴とするフルカラートナーセット。
- [請求項2] 請求項1に記載のフルカラートナーセットの各色のトナーに、樹脂で被覆されたフェライトキャリアが混合されてなることを特徴とするフルカラー現像剤セット。
- [請求項3] 感光体上にシアン、マゼンタおよびイエローの各色に応じた静電潜像を形成し、これら静電潜像をシアン、マゼンタおよびイエローのうちの対応する色のトナーで顕像化し、得られた前記各色のトナー像を転写媒体に重ねて転写した後、定着装置を用いて前記各色のトナー像を定着する画像形成方法であって、
- 請求項1に記載のフルカラートナーセット、或いは請求項2に記載のフルカラー現像剤セットを用いることを特徴とする画像形成方法。
- [請求項4] 感光体上にシアン、マゼンタおよびイエローの各色に応じた静電潜像を形成し、これら静電潜像をシアン、マゼンタおよびイエローのうちの対応する色のトナーで顕像化し、得られた前記各色のトナー像を転写媒体に重ねて転写した後、定着装置を用いて前記各色のトナー像を定着する画像形成装置であって、
- 請求項1に記載のフルカラートナーセット、或いは請求項2に記載のフルカラー現像剤セットを用いることを特徴とする画像形成装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i, G03G15/01
(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09, G03G15/01, G03G15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-278157 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 September 2002 (27.09.2002), claims; paragraphs [0014] to [0030]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-5432 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 January 2003 (08.01.2003), claims; paragraphs [0015] to [0036]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-229788 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claim 1; paragraph [0023]; examples (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2013 (29.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-241436 A (Sharp Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claim 5; paragraphs [0017], [0039]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-241435 A (Sharp Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claim 5; paragraphs [0017], [0038]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-241434 A (Sharp Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claim 5; paragraphs [0017], [0038]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2007-52071 A (Sharp Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claim 1; paragraphs [0011], [0026], [0047]; fig. 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i, G03G15/01(2006.01)i,
G03G15/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09, G03G15/01, G03G15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-278157 A (株式会社リコー) 2002.09.27, 【特許請求の範囲】, 段落【0014】～【0030】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2003-5432 A (株式会社リコー) 2003.01.08, 【特許請求の範囲】, 段落【0015】～【0036】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2009-229788 A (株式会社リコー) 2009.10.08, 【請求項1】, 段落【0023】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2 H

5 2 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-241436 A (シャープ株式会社) 2003.08.27, 【請求項5】, 段落【0017】, 【0039】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2003-241435 A (シャープ株式会社) 2003.08.27, 【請求項5】, 段落【0017】, 【0038】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2003-241434 A (シャープ株式会社) 2003.08.27, 【請求項5】, 段落【0017】, 【0038】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2007-52071 A (シャープ株式会社) 2007.03.01, 【請求項1】, 段落【0011】, 【0026】, 【0047】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-4