(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3565624号

(P3565624)

(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03G 9/08	G03G	9/08	391
G03C 1/73	G03C	1/73	
G03G 9/09	G03G	15/01	J
G03G 15/01	G03G	9/08	361

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-184059
(22)出願日　平成7年7月20日(1995.7.20)
(65)公開番号　特開平9-34161
(43)公開日　平成9年2月7日(1997.2.7)
審査請求日　平成14年7月10日(2002.7.10)

(73)特許権者　000237558
富士通アイソテック株式会社
福島県伊達郡保原町字東野崎１３５番地
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　杉江　優
東京都稲城市大字大丸１４０５番地　富士通アイソテック株式会社内
(72)発明者　関岡　千秋
東京都稲城市大字大丸１４０５番地　富士通アイソテック株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真法によるカラー印刷用トナーおよび印刷法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

３種以上の異なる色の消色性染料と、前記各染料に対応する消色剤とが隣接して含まれた、３種以上の異なる色の染料成分の粒子を含む、電子写真法による印刷用の光反応性一元カラートナーであって、前記各消色剤の吸収波長領域の波長の光を照射することによって、照射部分の消色性染料が消色してフルカラー画像を形成するトナー。

【請求項２】

前記消色性染料、前記消色剤および熱可塑性樹脂形成性モノマーを含む混合物を重合することにより前記染料成分粒子をそれぞれ調製し、その後、前記熱可塑性樹脂と同一であるかまたは異なる熱可塑性樹脂中で各染料成分粒子を合わせて混練し、そして粉砕することにより製造されている請求項１記載のトナー。

【請求項３】

帯電制御剤を更に含んでいる請求項１記載のトナー。

【請求項４】

白色の隠蔽作用のある色材を更に含んでいる請求項１記載のトナー。

【請求項５】

前記色材が酸化チタン、炭酸カルシウムおよび石英からなる群より選ばれ、且つ、０．１～２重量％の量で含まれている請求項４記載のトナー。

【請求項６】

電子写真法でフルカラー印刷を行う方法であって、

感光体を帯電させる工程、前記感光体を露光して静電潜像を形成させる工程、請求項１記載のカラートナーを前記感光体に静電付着させて現像させる工程、現像された画像を受像基材に転写する工程、および前記カラートナー中の各染料に対応した各消色剤の吸収波長領域の光を照射することによりカラー画像を形成させる工程を含む方法。
【請求項７】
カラー画像読み込み装置および消色剤の吸収波長に対応する光線を照射する光源を有した、請求項６記載の方法を使用したフルカラー印刷装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は消色性カラートナー、その印刷方法およびそのための印刷装置に関する。より詳細には、本発明は、１種の消色性染料と１種の消色剤とが含まれる電子写真法による印刷用の光反応性カラートナーであって、前記消色剤の吸収波長領域の波長の光を照射することにより、照射部分の消色性染料が消色して単色画像を形成することができるトナーを提供する。更に、３種以上のこのような消色性カラートナーを染料成分粒子として含む、光反応性の一元消色性カラートナーであって、各消色剤の吸収波長領域の波長の光を照射することにより、照射部分の消色性染料が消色してフルカラー画像を形成することができるトナーを提供する。更に、このようなトナーを使用した印刷方法およびそのための印刷装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来のカラープリンター装置は、カラー記録に必要な三原色のイエロー、マゼンタ、シアンを含む３～４種類の異なる色のトナーをそれぞれ別個に用いて現像を行い、フルカラー印刷を行っていた。例えば、マルチドラム型カラープリンターでは、各３～４種類の異なる色のトナーについて、それぞれ現像ユニットが配置され、帯電、露光、現像および転写の工程を行った後に定着工程を行っていたため、工程が煩雑であり、且つ、装置は大型であった。各色に関して別個に繰り返して画像を形成するために各画像の位置合わせを必要があったが、色ずれが生じたり、または、この色ずれを回避するために装置の精度が要求された。このため、コストの高い装置となっていた。その後、１個の感光体ドラムを使用したシングルドラム型カラープリンターにより、小型化したが、色ずれの問題はこれらの方式では回避できない。
【０００３】
これらの欠点を解決する手段として、特開昭第６０－１４４７６６号は、加色混色法に基づく三原色のうち一色を選択的に透過する染料と、これを加熱により消色する消色助剤と、前記着色染料と補色の関係に発色する無色染料と、これを加熱することにより発色する発色助剤とを含有するトナー粒子を使用したカラー電子写真法を開示している。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
特開昭第６０－１４４７６６号に開示のトナーでは、無色性染料が電子受容体と反応して発色し、着色染料が電子供与体と反応して消色する作用に基づくものである。このため、（１）電子供与体である消色助剤と電子受容体である発色助剤とが直接反応すること、（２）無色染料と消色助剤との接触、または（３）着色染料と発色助剤との接触があると、発色および消色の効果が低下し、または無くなる。そのため、これらの成分を隔離するために、多核カプセルまたは多層カプセル構造を製造する必要性を述べている。この明細書の実施例では多層カプセル構造を形成させるために、着色染料および消色剤を水溶性ポリマー中で分散させて粒子化し、この粒子の外皮層として無色染料および発色剤を分散した高抵抗樹脂層を設けた多層タイプのトナー粒子を開示している。ポリマー中での分散で得られる染料成分粒子の粒径はモノマーと染料の混合物を重合させて得られる粒子の粒径と比較して粗くなる。更に、着色染料の消色および無色染料の発色はそれぞれ加熱工程により行っている。このため、あまり高い解像度の画像が得られないものと考えられる。更に

、この系では一般的に保存性の悪い無色染料を使用しているため、トナーおよび生成した画像の保存性があまり良好でないと考えられる。そこで、本発明はかかる問題を解決することができる一元カラートナー、その印刷方法およびそれによる印刷装置を提供することを目的とする。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一態様において、１種の消色性染料と１種の消色剤とが含まれる光反応性の消色性カラートナーであって、前記消色剤の吸収波長領域の波長の光を照射することにより、照射部分が消色して単色画像を形成するトナーである。別の態様において、３種以上のこのような光反応性カラートナーを染料成分粒子として含む、光反応性の消色性一元カラートナーであって、各消色剤の吸収波長領域の波長の光を照射することにより、照射部分の消色性染料が消色してフルカラー画像を形成することができるトナーである。ここで用いられるトナーで印字された印刷物は各消色剤の吸収波長に対応する光線、例えば、紫外線を照射することにより消色させ、消色部分を再度使用することができる。

【０００６】

消色性トナーは、好ましくは、以下のように製造することができる。まず、消色性染料、消色剤、バインダーとして樹脂形成性モノマー、および必要に応じて帯電制御剤を含む混合物を重合させ、生成した粒子を回収し、そして乾燥することにより、単色画像を形成することができるトナーを製造する。更に、その後、他の消色性染料および対応した他の消色剤を使用してカラートナーを各々製造する。これらのトナー製造で使用した樹脂中または他の樹脂中でこれらのトナーを染料成分粒子として混合し、これを粒状化することによりフルカラー印刷用一元カラートナー粒子を製造することができる。

【０００７】

染料成分粒子の製造のための重合温度および重合時間は、所望の粒径によって変わるが、重合温度は一般的には５０～９０℃であり、そして重合時間は一般に４～６時間である。これらの重合条件を使用すると、望ましい粒径の染料成分粒子を製造することができる。

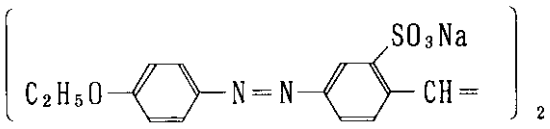
【０００８】

本発明のフルカラー印刷用カラートナーのトナー成分粒子で使用される消色性染料は、通常のアゾ系染料を含む。例えば、

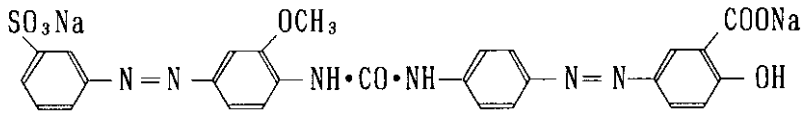
【０００９】

【表１】

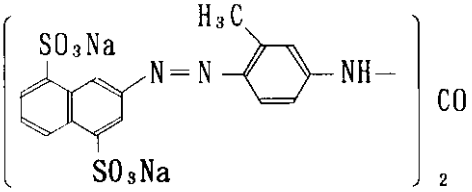
番号	C.I.Name (C.I.Direct)	染料一般名
1	Yellow 12	Chrysophenine G
2	Yellow 44	Direct Fast Yellow GC
3	Yellow 50	Direct Fast Yellow R
4	Orange 26	Direct Fast Orange S
6	Red 2	Benzopurpurine 4B
7	Red 23	Direct Fast Scarlet 4BS



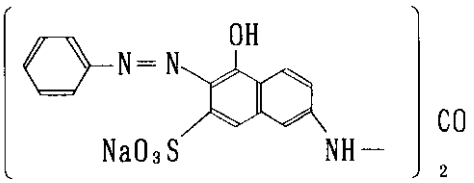
（1）24895



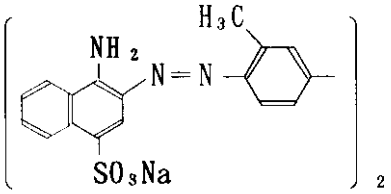
（2）29000



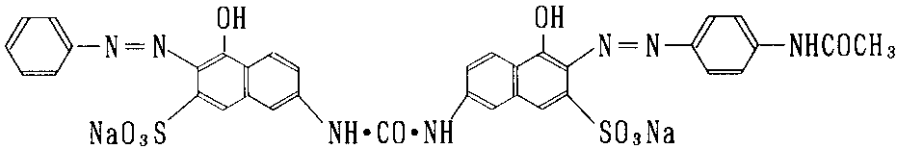
（3）29025



（4）29150



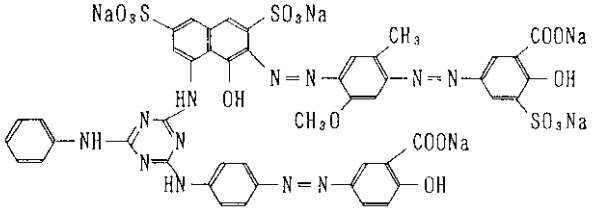
（6）23500



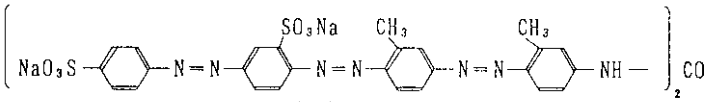
（7）29160

【表２】

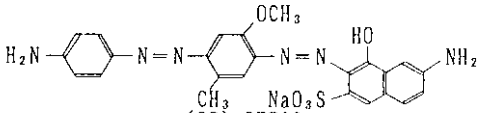
番号	C.I.Name (C.I.Direct)	染料一般名
20	Green 59	Coprantine Green G
21	Brown 106	Sirius Supra Brown G
22	Black 17	Direct Fast Black D
23	Black 22	Direct Fast Black B



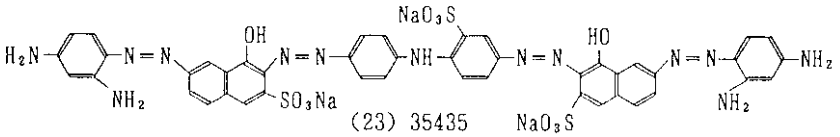
(20) 34040



(21) 362100

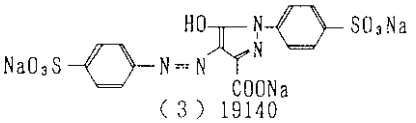


(22) 27700

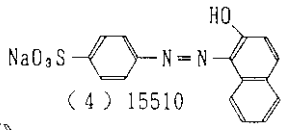


(23) 35435

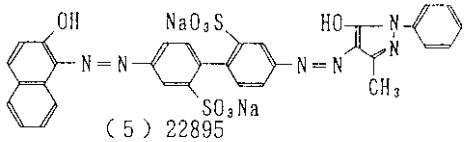
番号	C.I.Name (C.I.Acid)	染料一般名
3	Yellow 23	Tartrazine
4	Orange 7	Orange II
5	Orange 56	Acid Fast Orange SG
6	Red 18	Brilliant Scarlet 3R
7	Red 27	Amaranth



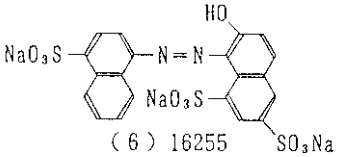
(3) 19140



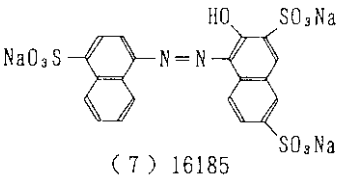
(4) 15510



(5) 22895



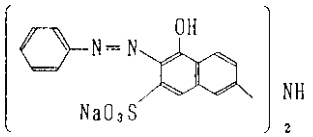
(6) 16255



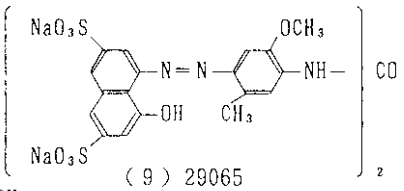
(7) 16185

【表３】

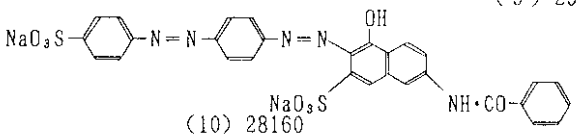
番号	C.I.Name (C.I.Direct)	染料一般名
8	Red 31	Direct Rhoduline Red B
9	Red 79	Chlorantine Fast Red 6 BLL
10	Red 81	Sirius Red 4B
11	Violet 47	Sirius Supra Red Violet RL
12	Violet 48	Sirius Supra Violet BL
13	Blue 1	Direct Sky Blue 6B
14	Blue 15	Direct Sky Blue 5B
15	Blue 71	Sirius Supra Blue BRR
16	Blue 78	Direct Fast Blue G
19	Blue 168	Direct Copper Blue 2B （硫酸銅処理）



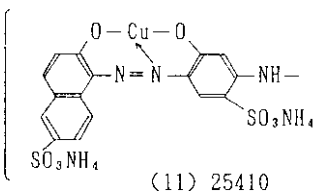
（8）29100



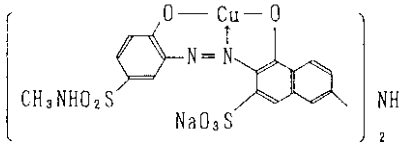
（9）29065



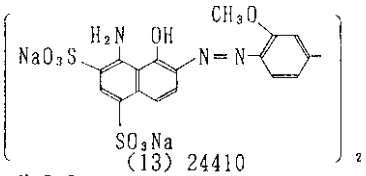
(10) 28160



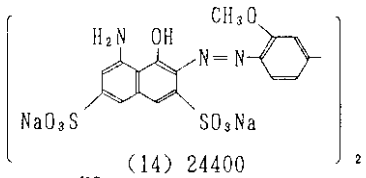
(11) 25410



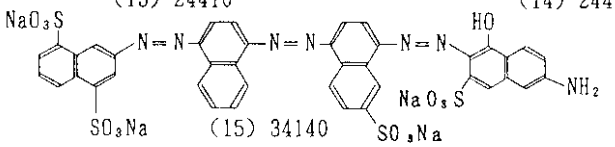
(12) 29125



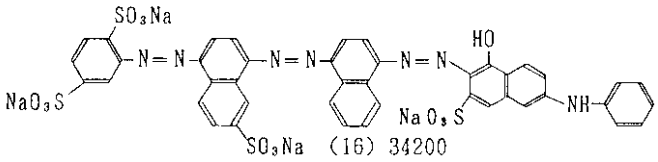
(13) 24410



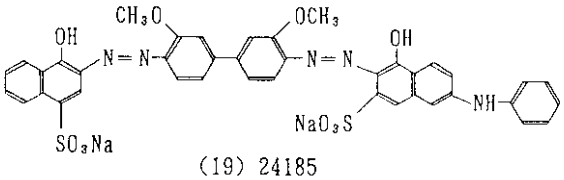
(14) 24400



(15) 34140



(16) 34200



(19) 24185

等が挙げられる。

【００１０】

本発明のカラートナーのトナー成分粒子に用いる消色剤は通常に光重合開始剤として使用されている化合物であり、例えば、ベンジルジメチルケタール、２，４－ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（ピル－１－イル）チタニウム等が挙げられる。この消色剤は吸収波長領域のの光

を照射すると、光を吸収し、そして活性化し、上記のアゾ系染料のアゾ結合（－Ｎ＝Ｎ－）と反応してアゾ基を消失して消色させると考えられる。このため、消色剤の吸収波長領域とアゾ染料の吸収波長領域が同一であると、消色剤が吸収すべき波長の光をアゾ染料が吸収してしまうため、消色作用が低下する。それ故、アゾ染料の吸収波長領域と異なる吸収波長領域の消色剤が選定されるべきである。使用されるべき消色剤とアゾ染料のモル比は良好な画像の印刷を得るために０．５～１．５とすべきであり、好ましくは０．８～１．２である。

【００１１】

有用な帯電制御剤はクロム錯塩型アゾ化合物が好ましく、例えば、Ｋａｙａｃｈａｒｇｅ Ｔ２ およびＫａｙａｃｈａｒｇｅ Ｔ３ （ 日本化薬製） が挙げられる。

【００１２】

各染料成分粒子を製造するためのバインダーとしては熱可塑性樹脂が適切であり、例えば、ポリエステル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、スチレンメタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。成分粒子は、これらのバインダーをポリマーとして染料等の他の成分と混練することにより製造されるか、または、モノマーとして他の成分と混合して現場で重合させることにより製造されうる。しかし、一元カラートナーを製造するときに混合される各成分粒子中の染料と対応する消色剤との組み合わせが一元カラートナー中で分散して他の成分粒子中の染料および消色剤と混合せず、各成分粒子の一体性を確保し、且つ、所望の粒径の染料成分粒子を得るためには、上記熱可塑性樹脂は、染料および消色剤にモノマー状態で加えられて、重合されることが好ましい。

【００１３】

各成分粒子の平均粒子径は光照射後の画像の解像度を高めるために小さい程よいが、各染料粒子成分が互いに混合しないように通常には０．１～０．６μｍである。平均粒子径は０．４μｍ以下であると、各成分粒子の染料による減色混合により、一元カラートナーは黒となるが、これ以上の粒子径では、それぞれの染料成分粒子の色が分離してしまう。このため、粒子径は好ましくは０．４μｍ以下であり、更に好ましくは０．２μｍ以下である。色の分離が生じる粒子径では、三原色成分を含む染料に加えて、ブラックの染料成分粒子を含める必要がある。更に、全色が消色されたときに発生する白色が良好でないときには、画像の品質を向上させるために、白色の隠蔽作用のある色材を含有させることもできる。このような白色色材は一元カラートナーの重量基準で０．１～２重量％の量で含有することができる。このような白色材の例としては、酸化チタン（TiO_2 ）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$ ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）および石英（SiO_2 ）が挙げられる。

【００１４】

一元カラートナー粒子は上記の各成分粒子を混合することにより形成される。ここで、各成分粒子を含む一元カラートナー粒子は粒子内で、各成分粒子として分離されている。一元カラートナーの一体性を維持するために各成分粒子は更なるバインダーとともに混合される。ここで使用されるバインダーは、上記に記載の熱可塑性樹脂を使用することができる。一元トナー粒子の粒子径は、通常、９００ドット／インチ（ｄｐｉ）（３５４ドット／ｃｍ）以上の解像度を得るために６～８μｍである。

【００１５】

本発明の第二の態様は、電子写真法でフルカラー印刷を行う方法であって、感光体を帯電させる工程（１）、前記感光体を露光して静電潜像を形成させる工程（２）、請求項１記載の一元カラートナーを前記感光体に静電付着させて現像させる工程（３）、現像された画像を受像基材に転写する工程（４）、および前記カラートナー中の各染料に対応した各消色剤の吸収波長領域の光を照射することによりカラー画像を形成させる工程（５）を含む方法である。

【００１６】

本発明の原理を説明するために図１を参照する。帯電工程（１）～転写工程（４）までは通常の電子写真法におけるモノクロ画像製造で使用される工程と同様である。工程（５）

において、画像データを有する各消色剤の吸収波長領域に対応した光線を照射することにより、消色性染料を消色し、それにより、消色されなかった色を創出し、フルカラー画像が形成される。その後、トナーを加熱して融着させることにより永久定着させることができる。

【００１７】

工程（５）において、照射される光の波長は消色剤の光吸収領域の波長に依存する。例えば、消色剤がＫａｒａｃｕｒｅ　ＢＤＭＫ　（日本化薬製）であれば、光波長は最大吸収波長である２００ｎｍ、Ｋａｒａｃｕｒｅ　ＤＥＴＸ－Ｓ　（日本化薬製）では２７０ｎｍ、そしてＣＧＩ－７８４　（　チバガイギー製）　では５５０ｎｍが好ましい。照射強度は照射時間に依存する。実用的な照射時間の０．５～１．０秒で消色させるためには照射強度は２，０００～３，０００ｍＪ／ｃｍ^2　である。

【００１８】

本発明の装置は通常のモノクロ画像を形成するための電子写真式印刷装置と略同様であるが、カラー画像読み取り装置および各消色剤の吸収波長領域に対応した光線を照射することができる光照射装置を含む。

【００１９】

【実施例】

１．一元カラートナー粒子の各染料成分粒子の製造

（１）青色染料成分粒子の製造

消色性染料ＵＶ　Ｂｌｕｅ　１８　（三井東圧製、Ｍｗ＝３３５、λｍａｘ　＝５６７ｎｍ）３３．５ｇ、消色剤　Ｋａｒａｃｕｒｅ　ＢＤＭＫ（　日本化薬製、ベンジルメチルケタール）（Ｍｗ＝２４０、λｍａｘ　＝２００ｎｍ）２４ｇ、帯電制御剤（Ｋａｙａｃｈａｒｇｅ　Ｔ２）　３０ｇ、スチレンモノマー４００ｇおよびｎ－ブチルアクリレートモノマー４００ｇの混合物を、ボールミルを用いて、室温において２４時間分散させ、そして混合した。これに重合開始剤（　アゾビスイソブチロニトリル）　を７ｇ加えた。これに懸濁剤としてポリビニルアルコール３％水溶液２０００ｇを加え、高速ミキサーを使用して９０００ｒｐｍで１０分間攪拌した。この懸濁液を４つ口セラブルフラスコに移し、窒素雰囲気下で、ミキサーの回転数を２０００ｒｐｍとして、温度７０℃で７時間重合させた。この重合によって得られた粒子を脱イオン水で洗浄し、回収し、そして乾燥した。この粒子の平均粒径は０．２μｍであり、Ｔｇは８９℃であり、そして流動開始点は１８０℃であった。

【００２０】

（２）赤色染料成分粒子の製造

消色性染料ＵＶ　Ｒｅｄ　１０１（　三井東圧製、Ｍｗ＝４３２、λｍａｘ　＝５０３ｎｍ）４３．２ｇ、消色剤　Ｋａｒａｃｕｒｅ　ＤＥＴＸ－Ｓ　（日本化薬製、２，４－ジエチルチオキサントン）（Ｍｗ＝２６８、λｍａｘ　＝２７０ｎｍ）２６．８ｇ、帯電制御剤（Ｋａｙａｃｈａｒｇｅ　Ｔ２）　３０ｇ、スチレンモノマー４００ｇおよびｎ－ブチルアクリレートモノマー４００ｇの混合物を、ボールミルを用いて、室温において２４時間分散させ、そして混合した。これに重合開始剤（　アゾビスイソブチロニトリル）　を７ｇ加えた。これに懸濁剤としてポリビニルアルコール３％水溶液２０００ｇを加え、高速ミキサーを使用して９０００ｒｐｍで１０分間攪拌した。この懸濁液を４つ口セラブルフラスコに移し、窒素雰囲気下で、ミキサーの回転数を２０００ｒｐｍとして、温度７０℃で７時間重合させた。この重合によって得られた粒子を脱イオン水で洗浄し、回収し、そして乾燥した。この粒子の平均粒径は０．２μｍであり、Ｔｇは８９℃であり、そして流動開始点は１８０℃であった。

【００２１】

（３）黄色染料成分粒子の製造

消色性染料ＵＶ　Ｙｅｌｌｏｗ　１５４９（　三井東圧製、Ｍｗ＝２９２、λｍａｘ　＝４２５ｎｍ）２９．２ｇ、消色剤ＣＧＩ－７８４　（チバガイギー製、ビス（　シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（ピル－１－イル）チタニウム）（Ｍ

ｗ＝５３４、λｍａｘ　＝＜５５０ｎｍ）５３．４ｇ、帯電制御剤（Ｋａｙａｃｈａｒｇｅ　Ｔ２）　３０ｇ、スチレンモノマー４００ｇおよびｎ－ブチルアクリレートモノマー４００ｇの混合物を、ボールミルを用いて、室温において２４時間分散させ、そして混合した。これに重合開始剤（　アゾビスイソブチロニトリル）　を７ｇ加えた。これに懸濁剤としてポリビニルアルコール３％水溶液２０００ｇを加え、高速ミキサーを使用して９０００ｒｐｍで１０分間攪拌した。この懸濁液を４つ口セラブルフラスコに移し、窒素雰囲気下で、ミキサーの回転数を２０００ｒｐｍとして、温度７０℃で７時間重合させた。この重合によって得られた粒子を脱イオン水で洗浄し、回収し、そして乾燥した。この粒子の平均粒径は０．２μｍであり、Ｔｇは８９℃であり、そして流動開始点は１８０℃であった。

【００２２】

２．一元カラートナー粒子の製造

１．（１）～（３）で製造した各々の染料成分粒子を混合し、その後、これに１２００ｇのスチレン／アクリル樹脂（ＳＢ　３０５）（三洋化成製）を加えて、ニーダー（中央理科製）に入れて８０℃で１時間攪拌する。これにより得られた塊状物を粉砕機で粉砕し、約８μｍの粒子として一元カラートナー粒子を製造した。このトナーは減色混合されて黒色となった。

【００２３】

製造したトナー粒子を通常の電子写真法でモノクロ画像製造する。各染料成分を消色させる波長（青：２００ｎｍ、赤：２７０ｎｍおよび黄：５５０ｎｍ）の光画像データをこのモノクロ画像に照射することによりフルカラー印刷を行う。

【００２４】

【発明の効果】

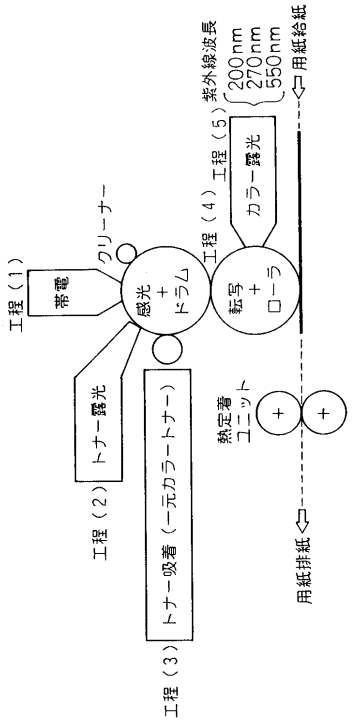
１．従来技術よりも簡易的なプロセスで、且つ、小型の装置でフルカラー印刷が行える。

２．従来技術よりも高い解像度で、且つ、保存性の高い画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のフルカラー印刷工程の模式図である。

【図１】


工程（１）
帯電
クリーナー
感光
＋
ドラム
工程（４）
転写
＋
ローラ
工程（５）
紫外線波長
200nm
270nm
550nm
カラー露光
用紙給紙
工程（２）
トナー露光
工程（３）
トナー吸着（一元カラートナー）
熱定着
ユニット
用紙排紙

フロントページの続き

(72)発明者　大山　博之
東京都稲城市大字大丸１４０５番地　富士通アイソテック株式会社内

審査官　淺野　美奈

(56)参考文献　特開平０６－１４８９３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６００３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１５７７６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９４９２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03G　9/08 - 9/09
G03G 15/01