

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6168873号  
(P6168873)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	361
<b>G03G</b>	<b>15/01</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	375
			G03G	15/01	J

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-129101 (P2013-129101)	(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
(22) 出願日	平成25年6月20日(2013.6.20)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(65) 公開番号	特開2015-4761 (P2015-4761A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成27年1月8日(2015.1.8)	(72) 発明者	阿部 展久 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
審査請求日	平成28年6月13日(2016.6.13)	(72) 発明者	谷内 信也 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】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

転写材上に3色のトナーの重ね合わせで形成された未定着トナー像を形成する工程と、前記転写材上の前記未定着トナー像に接触し、前記未定着トナー像に熱を与える定着器によって、前記未定着トナー像を前記転写材上に定着する定着工程とを有する画像形成方法であって、

前記未定着画像を形成する各色トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

前記トナー粒子は、前記結着樹脂100.0質量部に対し、前記ワックスを3.0質量部以上で含有し、

3色のトナーの重ね合わせで形成されたトナー像の載り量が0.8mg/cm<sup>2</sup>以上である場合において、前記未定着トナー像を形成する3色のトナーのうち、最も定着器側に位置するトナーは、示差走査熱量分析(DSC)で測定される該トナーに対するワックス相溶量が2.0質量%未満であり、最も転写材側に位置するトナーは、該トナーに対するワックス相溶量が2.0質量%以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】

前記転写材上に3色のトナーを重ねた時に、最も定着器側のトナーは、炭化水素ワックスを含有する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】

前記転写材上に3色のトナーを重ねた時に、最も転写材側のトナーは、エステルワック

スを含む請求項 1 または 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】

前記転写材上に 3 色のトナーを重ねた時に、最も転写材側のトナーは、単官能のエステルワックスを含む請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

前記 3 色のトナーが、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシヤントナーである、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真法の如き画像形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法においては光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで静電荷像を、トナーを用いて現像し、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、画像を得る。

【0003】

通常、画像形成に用いられるトナーには、定着性の向上を図るための添加剤として、離型剤が含まれている。そして、定着性を向上させるために、色によってワックス種を変更したトナー、具体的にはブラックトナーに炭化水素ワックス、その他のカラートナーにエステルワックスを用いた画像形成方法が提案されている（特許文献 1 及び 2 参照）。

【0004】

だが、本発明者らの検討によると、高速プリントにおいて、転写材上に複数色のトナー層を形成した時の離型性と低温定着性を満足するためには、まだ改良の余地を有することが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 10 - 97098 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 10377 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、転写材上に複数色のトナー層を形成した時に、離型性と低温定着性に優れる画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、転写材上に 3 色のトナーの重ね合わせで形成された未定着トナー像を形成する工程と、前記転写材上の前記未定着トナー像に接触し、前記未定着トナー像に熱を与える定着器によって、前記未定着トナー像を前記転写材上に定着する定着工程とを有する画像形成方法であって、

前記未定着画像を形成する各色トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを含むトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

前記トナー粒子は、前記結着樹脂 100.0 質量部に対し、前記ワックスを 3.0 質量部以上で含有し、

3 色のトナーの重ね合わせで形成されたトナー像の載り量が 0.8 mg / cm<sup>2</sup> 以上である場合において、前記未定着トナー像を形成する 3 色のトナーのうち、最も定着器側に位置するトナーは、示差走査熱量分析 (DSC) で測定される該トナーに対するワックス相溶量が 2.0 質量% 未満であり、最も転写材側に位置するトナーは、該トナーに対するワックス相溶量が 2.0 質量% 以上であることを特徴とする画像形成方法に関する。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、転写材上に複数色のトナー層を形成した時に、離型性と低温定着性に優れた画像形成方法を得ることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

本発明者らは、上記課題を改善できる画像形成方法について鋭意検討を行った。特に、トナーに含有されるワックスについて検討を重ねた。その結果、転写材上の未定着トナー像を加熱加圧定着する定着工程においてワックスの相溶量を制御することにより、上記効果が極めて有効に発現することを見出し、本発明に至った。

10

## 【0010】

本発明では、転写材上に3色のトナーを重ねた時に、最も定着器側に位置するトナーは、示差走査熱量分析(DSC)において、トナーに対するワックス相溶量が2.0質量%未満であることが必要である。本発明において、転写材上に3色のトナーを重ねた時とは、転写材上のトナーの載り量が $0.8\text{ mg/cm}^2$ 以上である場合に限定する。

## 【0011】

定着器側のトナーのワックス相溶量が2.0質量%以上である場合、トナー中には結着樹脂に相溶しやすいワックスが多く存在することを意味する。相溶ワックスが多く存在すると、定着時に結着樹脂を可塑し、必要以上に樹脂が軟化する。その結果、軟化し過ぎた樹脂が多く存在すると、ワックスの離型効果だけでは防げないほど樹脂が定着器に付着するため、オフセットが発生する。

20

## 【0012】

一方、転写材上に3色のトナーを重ねた時に、最も転写材側に位置するトナーは、ワックス相溶量が2.0質量%以上であることが必要である。3色のトナーを重ねて定着する場合、転写材側のトナーには少ない熱量しか与えられないために、トナーが溶け難くなりブリスターが発生する。この現象を防ぐためには、トナーの結着樹脂を可塑する相溶ワックスが多く含まれていることが必要になる。

## 【0013】

本発明のトナーに使用可能なワックスとしては、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、ペトロラタムの如き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、フィッシュア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、ポリプロピレン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、エステルワックス、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、シリコンワックス。これらワックスは単独で、または2種以上を併せて用いられる。

30

## 【0014】

これらの中で本発明においては、転写材上に3色以上のトナーを重ねた時に、定着器側のトナーは炭化水素ワックスを含有することが好ましく、転写材側のトナーはエステルワックスを含有することが好ましい。特に、エステルワックスを用いた場合には、エステルワックスが単官能であると、懸濁法により作製されたトナーにおいて、ワックスがトナー表層に存在し難く、内包化されるため、現像スジ等が良化する。

40

## 【0015】

本発明に用いられるワックスの含有量は、トナー粒子の結着樹脂100.0質量部に対して3.0質量部以上、好ましくは3.0質量部以上20.0質量部以下であり、より好ましくは5.0質量部以上15.0質量部以下である。

## 【0016】

次にトナーの製造方法について説明する。

## 【0017】

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、

50

懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によって製造されることが好ましい。一般的な粉碎法により製造されるトナー粒子の場合、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加することは、技術的難易度が非常に高い。水系媒体中でトナー粒子を造粒する製造法は、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加しても、トナー粒子表面にワックス成分を存在させず、内包化することができる。その結果、長期にわたって、安定かつ高精細な画像を得ることができる。これら製造法の中でも懸濁重合法はワックス成分をトナー粒子中へ内包化し、カプセル構造となるため最適であり、現像スジ等の耐久性や保存性を飛躍的に向上させるのに適している。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で好適な懸濁重合法を例示して、トナー粒子の製造方法を説明する。結着樹脂、着色剤、ワックス及び必要に応じた他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、前記重合性単量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行うことによって、トナー粒子は製造される。なお、前記重合開始剤は、重合性単量体組成物中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

10

【 0 0 1 9 】

本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、スチレン系樹脂及びアクリル系樹脂からなるビニル系共重合体や、ポリエステル樹脂等を使用することが可能であるが、分岐構造の再現性と現像性に特に優れたビニル系共重合体を用いた場合、現像安定性が更に高まるため好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

ビニル系樹脂の中でも、スチレン系樹脂をベースにしたアクリル系樹脂やアクリル酸系樹脂との共重合体が、本発明の分岐構造を精密に制御し易いため好ましい。

【 0 0 2 1 】

結着樹脂を生成するための重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

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。

30

【 0 0 2 3 】

本発明のトナーの製造時には、結着樹脂成分の分子量及び分岐度を制御する手段として、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いても良い。

40

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

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

50

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。

【0026】

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

【0027】

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。

10

【0028】

これらの架橋剤の添加量は、前記重合性単量体100.00質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10.00質量部以下、より好ましくは0.10質量部以上5.00質量部以下である。

【0029】

本発明のトナーに用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。

【0030】

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如きのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、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、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド如きの過酸化物系重合開始剤。

20

【0031】

本発明のトナーにおいては、結着樹脂を構成する重合性単量体の重合度を制御する為に、公知の連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

30

【0032】

本発明のトナーにおいて、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂等の極性樹脂を用いることができる。特に懸濁重合法によりトナー粒子を製造する場合に、重合性単量体組成物中に極性樹脂を添加すると、極性樹脂によってトナー粒子の表面に薄層を形成させることができる。即ち、極性樹脂を添加することは、コアシェル構造のシェル部を強化することができる。

【0033】

極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、より好ましくは2質量部以上20質量部以下である。

40

【0034】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤を添加することも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、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。

【0035】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、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が好ましい。さらに、トナー粒子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。

【0036】

50

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。

【0037】

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。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。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。

【0038】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0039】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

【0040】

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る含有しても良い。

【0041】

荷電制御剤の配合量は、結着樹脂100.0質量部に対して0.1質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10.0質量部以下である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナー規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

【0042】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分として含有する。本発明のトナーに使用される着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる。

【0043】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。

【0044】

C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー66。

【0045】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、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、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。

【0046】

C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメント

10

20

30

40

50

バイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド48:4、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド282。

【0047】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。

【0048】

C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー62、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー111、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー127、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー147、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー174、C.I.ピグメントイエロー175、C.I.ピグメントイエロー176、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー181、C.I.ピグメントイエロー191、C.I.ピグメントイエロー194。

【0049】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤/マゼンタ系着色剤/シアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0050】

これらの着色剤は、単独または混合して用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

【0051】

前記着色剤は、結着樹脂100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下添加して用いられることが好ましい。

【0052】

本発明に用いられるトナー粒子を水系媒体中で造粒する際、水系媒体調製時に使用する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、その中でも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好ましい。

【0053】

具体的には、無機系の分散安定剤の例としては、以下のものが挙げられる。

【0054】

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。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。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

10

20

30

40

50

ローズ、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

【0055】

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。

【0056】

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。

【0057】

上記のような分散安定剤が分散された水系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の粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、分散安定剤を生成させて水系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】

本発明のトナーは、トナー粒子と、無機微粉体等の外添剤とを有するトナーであることが好ましい。

【0059】

前記無機微粉体としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体が挙げられる。前記無機微粉体の中でもシリカ微粉体及び酸化チタン微粉体が好ましい。また、無機微粉体以外の外添剤として、各種樹脂粒子、脂肪酸金属塩などが挙げられる。これらを単独で、あるいは複数を併用して用いることが好ましい。

【0060】

前記シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化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、及び水ガラスから製造される湿式シリカ、ゾル-ゲル法により製造されるゾルゲルシリカなどが挙げられる。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、また  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  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、塩化アルミニウム、塩化チタン他の如き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製造された、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体であっても良い。

【0061】

前記無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上を達成できるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿してしまうと、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなり、耐久性が低下する傾向にある。

【0062】

無機微粉体の疎水化処理剤としては、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、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

【0063】

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、シリコンオイルにより処理した疎水化処理無機微粉体が、環境特性に優れるため好ましい。

【0064】

以下、本発明に係るワックス相溶量の測定方法について説明する。

【0065】

<ワックス相溶量測定>

10

20

30

40

50



ワックス相溶量は、示差走査熱量分析(DSC)で測定されるトナー及びワックスの吸熱量から求める。分析装置としては「Q1000」(TA Instruments社製)を用い、ASTM D3418-82に準じて測定する。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。

【0066】

具体的には、トナーまたはワックス約10mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、第1昇温過程では測定温度範囲20 から140 の間で、昇温速度10 /minで測定を行う。その後、140 で10分間保持した後に140 から20 まで10 /minで冷却し、20 で10分間保持した後に、第2昇温過程では再び20 から140 まで昇温速度10 /minで測定を行う。吸熱量は、融解ピーク前の外挿基線からピークが立ち上がる点と、融解ピーク終了後の外挿基線とピークが接する点とを結んだ直線と融解ピークとで囲まれる面積より求める。またワックス相溶量は、下記式(1)より求める。

$$\text{ワックス相溶量(質量\%)} = A - C \times 100 / B \quad \text{式(1)}$$

[Aはトナー中のワックス添加量(質量%)、BはワックスをDSCで測定した時の第1昇温過程での吸熱量(J/g)、CはトナーをDSCで測定した時の第2昇温過程でのワックス由来の吸熱量(J/g)を表す]

【実施例】

【0067】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。しかし、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、実施例中及び比較例中の部は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0068】

<ポリエステル樹脂の製造例>

- |                            |        |
|----------------------------|--------|
| ・テレフタル酸                    | 15.00部 |
| ・イソフタル酸                    | 15.00部 |
| ・ビスフェノールA-プロピレンオキサイド2モル付加物 | 70.00部 |
| ・シュウ酸チタン酸カリウム              | 0.03部  |

減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置、攪拌装置を備えたオートクレーブ中に、上記各成分を仕込み、窒素雰囲気下、220 で17時間反応を行い、更に10乃至20mmHgの減圧下で0.5時間反応させた。その後、180 に降温し、無水トリメリット酸を0.10部添加して、175 で2.0時間反応させ、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は9,500、ガラス転移温度(Tg)は73、酸価(Av)は8.0mgKOH/gであった。

【0069】

<イエロートナー1の製造例>

スチレン60.0部に対して、C.I.ピグメントイエロー155を5.0部、荷電制御剤(ボントロンE88;オリエン化学工業社製)を1.0部用意した。これらを、アトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径1.25mmのジルコニアビーズを用いて2000rpmにて25 で180分間攪拌を行い、顔料分散組成物を調製した。

【0070】

一方、別容器に60 に加温したイオン交換水900部、リン酸三カルシウム2.5部を添加し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて10000rpmにて攪拌し、水系媒体を得た。

また、下記材料をTK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5000rpmにて混合・分散した。

- |              |       |
|--------------|-------|
| ・顔料分散組成物     | 66.0部 |
| ・スチレン        | 15.0部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 25.0部 |
| ・ポリエステル樹脂    | 5.0部  |

## 【0071】

更に、60 に加温した後、炭化水素ワックス（HNP-9；日本精鐵社製）8.0部を投入し、30分間分散・混合を行い、重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10.0部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

## 【0072】

上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、窒素雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度70 に昇温した。5時間反応させた後、更に85 に昇温し、2時間反応させた。冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、2時間攪拌した。トナー粒子を濾別し、水洗を行った後、温度40 にて48時間乾燥し、イエロートナー粒子1を得た。得られたイエロートナー粒子1の重量平均粒径（D4）をコールター・カウンターMultisizer3（ベックマン・コールター社製）で測定したところ、6.2μmであった。

10

## 【0073】

このイエロートナー粒子1を100.0部に対し、ジメチルシリコンオイルで表面処理された疎水性シリカ微粉体1.0部（数平均一次粒径：7nm）をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で10分間乾式混合して、イエロートナー1を得た。イエロートナー1のワックス相溶量は1.4質量%であった。

## 【0074】

<マゼンタトナー1の製造例>

イエロートナー1の製造例において、添加する顔料をC.I.ピグメントレッド122を3.0部及びC.I.ピグメントレッド150を2.0部に変更することを除いて、イエロートナー1の製造例と同様にしてマゼンタトナー1を製造した。

20

## 【0075】

<シアントナー1の製造例>

イエロートナー1の製造例において、添加する顔料をC.I.ピグメントブルー15:3を5.0部に変更することを除いて、イエロートナー1の製造例と同様にしてシアントナー1を製造した。

## 【0076】

<イエロートナー2乃至8、マゼンタトナー2乃至8、シアントナー2乃至8の製造例>

30

イエロートナー1、マゼンタトナー1、シアントナー1の製造例において、添加するワックスの種類や添加量を表1に示す組成に変更することを除いて、イエロートナー1、マゼンタトナー1、シアントナー1の製造例と同様にしてイエロートナー2乃至8、マゼンタトナー2乃至8、シアントナー2乃至8を製造した。得られたトナーの物性を表1に示す。

## 【0077】

【表 1】

	ワックス		ワックス相溶量 (質量%)
	ワックス種	添加量 (部)	
イエロートナー1	HNP-9	8.0	1.4
マゼンタトナー1			
シアントナー1			
イエロートナー2	ヘン酸ヘニル	8.0	2.7
マゼンタトナー2			
シアントナー2			
イエロートナー3	ヘン酸ヘニル HNP-9	6.0	2.8
マゼンタトナー3		2.0	
シアントナー3			
イエロートナー4	HNP-9 ヘン酸ヘニル	7.5	1.9
マゼンタトナー4		0.5	
シアントナー4			
イエロートナー5	HNP-9 ヘン酸ヘニル	7.3	2.0
マゼンタトナー5		0.7	
シアントナー5			
イエロートナー6	HNP-9	3.0	1.4
マゼンタトナー6			
シアントナー6			
イエロートナー7	ヘン酸ヘニル	3.0	2.7
マゼンタトナー7			
シアントナー7			
イエロートナー8	ヘン酸エリスリトールトラスアレート	8.0	3.6
マゼンタトナー8			
シアントナー8			

10

20

## 【0078】

## 〔実施例1〕

評価機としてLBP9600C(キヤノン社製)を使用し、イエローカートリッジにイエロートナー1を、マゼンタカートリッジにマゼンタトナー1を、シアンカートリッジにシアントナー2詰め替えた。常温常湿環境下(25、50%RH)において耐ホットオフセット性、耐ブリスト性、耐久性の評価を行った。前記評価機では、転写材上にイエロー、マゼンタ及びシアンの3色のトナーを重ねた時に、最も定着器側のトナーはイエロートナーになり、最も転写材側のトナーはシアントナーになる。評価結果を表2に示す。なお、上記評価機のプリント速度はA4:30枚/分である。

30

## 【0079】

## (1) 耐ホットオフセット性

評価紙にはキヤノン社製Office70(坪量70g/m<sup>2</sup>)を用い、トナーの載り量0.80mg/cm<sup>2</sup>(イエロー0.40mg/cm<sup>2</sup>、マゼンタ0.20mg/cm<sup>2</sup>、シアン0.20mg/cm<sup>2</sup>)で、2cm×2cm面積の画像を出力した。定着温調を変化させながら、定着器通過時の評価紙の通紙方向後端部に、ホットオフセットが生じた時点の定着温度を確認し、以下の評価基準に基づいて評価した。

- A: 発生温度が210 以上
- B: 発生温度が200 以上210 未満
- C: 発生温度が190 以上200 未満
- D: 発生温度が190 未満

40

## 【0080】

50

## (2) 耐プリスター性

評価紙にはXerox社製Business 4200(坪量105g/m<sup>2</sup>)を用いた。トナーの載り量を0.90mg/cm<sup>2</sup>(イエロー0.40mg/cm<sup>2</sup>、マゼンタ0.10mg/cm<sup>2</sup>、シアン0.40mg/cm<sup>2</sup>)とし、5cm×5cm面積の画像を出力した。定着温調を変化させながら、各温度で出力した画像を目視によりプリスター発生の有無を確認し、以下の評価基準に基づいて評価した。

- A：発生温度が160 未満
- B：発生温度が160 以上170 未満
- C：発生温度が170 以上180 未満
- D：発生温度が180 以上

10

## 【0081】

## (3) 耐久性(現像スジ)

評価紙にはキヤノン社製Office 70(坪量70g/m<sup>2</sup>)を用い、5%の印字比率の画像を7,000枚印字した。印字後、評価紙の上部にイエロー、中央にマゼンタ、下部にシアンが印刷され、各トナーの載り量が0.20mg/cm<sup>2</sup>であるハーフトーン画像を作成し、画像上及び現像ローラを目視で確認し、以下の評価基準に基づいて評価した。

- A：現像ローラ上にも、画像上にも、縦スジは見られない。
- B：現像ローラ上に細かいスジが数本あるものの、画像上には、縦スジは見られない。
- C：現像ローラ上にスジが数本あり、画像上にも細かいスジが数本見られる。
- D：現像ローラ上及びハーフトーン画像上に多数本のスジが見られる。

20

## 【0082】

〔実施例2乃至7、比較例1及び2〕

表2に示すトナー用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表2に示す。

## 【0083】

【表 2】

		耐ホットオフセット性	耐フタリスター性	耐久性(現像スジ)
実施例1	イエロトナー1	A	A	A
	マゼンタトナー1			A
	シアントナー2			A
実施例2	イエロトナー1	A	A	A
	マゼンタトナー2			A
	シアントナー2			A
実施例3	イエロトナー1	A	A	A
	マゼンタトナー1			A
	シアントナー3			A
実施例4	イエロトナー4	B	A	A
	マゼンタトナー4			A
	シアントナー2			A
実施例5	イエロトナー1	A	B	A
	マゼンタトナー2			A
	シアントナー5			A
実施例6	イエロトナー6	B	A	A
	マゼンタトナー6			A
	シアントナー7			A
実施例7	イエロトナー1	A	A	A
	マゼンタトナー1			A
	シアントナー8			B
比較例1	イエロトナー2	D	A	A
	マゼンタトナー2			A
	シアントナー2			A
比較例2	イエロトナー1	A	D	A
	マゼンタトナー1			A
	シアントナー1			A

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉 崎 和巳  
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 鎗木 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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2006-098651(JP,A)  
特開2012-053196(JP,A)  
特開平09-106105(JP,A)  
特開2008-129308(JP,A)  
特開2011-039503(JP,A)  
特開2012-063574(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |              |
|------|--------------|
| G03G | 9/08 - 9/097 |
| G03G | 15/20        |