

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4102385号
(P4102385)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 361
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 381

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-141481 (P2005-141481)	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成17年5月13日(2005.5.13)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-317784 (P2006-317784A)		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(43) 公開日	平成18年11月24日(2006.11.24)	(74) 代理人	100065248
審査請求日	平成18年5月1日(2006.5.1)		弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	紀川 敬一
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	芝井 康博
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	橋 頼尚
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーが、有機顔料と結着樹脂を少なくとも含有し、かつ式(I)：



(Aはトナーを超臨界流体による抽出処理後の上澄み液についての分光透過率曲線を示すグラフ(X軸：可視光領域(380~780nm)、Y軸：透過率(0~100%))の全面積であり、Rは前記グラフにおける分光透過率曲線からレクタングラー法によって求めた面積であり、Cはトナー中の有機顔料の濃度(重量%)である)を満たし、トナー中に分散した有機顔料は、超臨界流体中で抽出処理された精製顔料であり、かつ、その粒径が有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2(但し、イエロー有機顔料においては1/10~4/7)であり、かつ、トナーの曇り値が16以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

超臨界流体が二酸化炭素である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

超臨界流体中で抽出処理された精製顔料である有機顔料と結着樹脂を少なくとも混合した混合物を溶融混練分散処理して混練物を形成する工程(a)と、前記混練物を粉碎し分級し粒度分布を調整してトナー化する工程(b)を備え、

上記工程(a)において、有機顔料の使用量が、上記結着樹脂と有機顔料との合計使用量の8~20重量%であり、

上記工程 (b) において、トナー中に分散させる有機顔料の粒径を有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ (但し、イエロー有機顔料においては $1/10 \sim 4/7$) に、かつ、トナーの曇り価を 16 以下に設定することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

超臨界流体が二酸化炭素である請求項 3 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】

工程 (a) が、結着樹脂のガラス転移温度の 2 倍以下の温度で、かつ、加熱用混練ロールおよびこれとは逆方向に回転する冷却用混練ロールにて剪断力を付与して行なわれる請求項 3 または 4 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは彩度、透明性等のトナー特性が向上した静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真に用いられるトナーは、昨今の高精細画像の要求を満たすべく小粒径化方向にあり、一般に平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度の微粒子として得られる。このような微粒子の製造方法としては、樹脂や顔料等を機械的に混練した後、粉碎するいわゆる粉砕法が一般的である。しかし、粉砕法トナーは、小粒径になる程所望のトナーを得るまでの設備工程が繁雑で、コスト面で割高になるばかりでなく、顔料が粒子表面に露出するため、帯電が不安定であった。小粒径化に対応可能であり、生産性の面でも粉砕法より有利な方法として懸濁重合法や乳化重合凝集法などの重合法がある。しかしながら、重合法によると樹脂がアクリル樹脂に限定されるため、カラー化や低温定着性・耐オフセット性には不向きであった。

【0003】

樹脂を限定せず、生産性の面でも粉砕法より有利な方法として液中乾燥法がある。液中乾燥法で得られるトナーは、小粒径化に有利であり、顔料や樹脂を選択することで顔料の露出もなくすることができる。

しかしながら近年、トナーの消費量を低減させる観点から、トナー中の顔料濃度を高めたトナーが要求されてきており、従来の顔料濃度ではあまり問題とならなかった有色の有機顔料未反応物による透明性の悪化および色相のズレが現れてきた。さらに、有機顔料濃度が高くなると有機顔料粒子同士が近接し、凝集を起こしやすくなり、有機顔料濃度を上げただけの色濃度の増加も難しくなる。これらの問題は、有機顔料や樹脂・ワックスを選択するだけでは限界があった。

【0004】

また、一般的に顔料は、耐光性や耐水性が高いという利点があるが、その反面、透明性にかけるという欠点を持っていた。

顔料が持っている耐光性と、染料が持っている鮮やかな色調整や透明性をあわせもつカラートナーとして、特開平 4 - 330462 号公報 (特許文献 1) に記載のトナーが提案されている。このトナーでは、反応染料と側鎖にアミノ基およびヒドロキシ基を有する重合体とを反応させて得た着色剤を用いることにより、透明性が高く、耐候性も良い画像を得ているが、該着色剤は水中で作製され、染料および吸湿性の高いポリマーを用いるため、トナー粒子自体も吸湿性が高くなる。着色剤濃度が上がると、なおさらその影響を無視できなくなる。

また、色材の分散性が良好で、透明性、発色性に優れるトナーとして、特開平 11 - 231572 号公報 (特許文献 2) に記載のトナーが提案されている。このトナーは、有機もしくは無機顔料をシナージストと高分子分散剤とによって結着樹脂中に高分散させることで、高い透明性を得ている。しかし、シナージスト自体、顔料と骨格が似ており、芳香

10

20

30

40

50

環および助色団を有して僅かに着色している場合が多い。さらに、該公報中にも記述されているように、シナージストは帯電性に影響を与える（帯電性が低くなる）おそれがあるため多くは使用できない。顔料濃度が高くなると、シナージストもそれに応じて加えなければならないため、その悪影響が大きくなる。

また、彩度および発色性に優れたトナーとして、特開 2000-338722 号公報（特許文献 3）に記載のトナーが提案されている。このトナーでは、結着樹脂中に高いシェアをかけることで、顔料を高分散させ透明性を高めているが、前述の顔料の未反応物がトナー内部に僅かに存在し、さらなる透明化を行うのには（特に高顔料濃度化においては）不十分であった。

【0005】

【特許文献 1】特開平 4-330462 号公報

【特許文献 2】特開平 11-231572 号公報

【特許文献 3】特開 2000-338722 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

すなわち、静電荷像現像用トナーにおいて、有機顔料は、その構造上に吸収波長領域を主に決定する発色団と、そのみでは発色しないが僅かに色相を変化させる助色団を含んでいる。有機顔料製造時に生ずる不純物としての未反応物や副生成物は、最終生成物である有機顔料の構造の一部を有しているが、最終生成物の発色団または助色団が一部欠けた構造である。さらに、有機顔料は、耐候性を持たせるため分子量を大きく設計されており、ベンゼン環などの環状構造を多く含んでおり、不純物も同様である。これら環状構造は、紫外部に吸収領域を持つものが多く、発色団もしくは助色団の一部を有している不純物は、可視領域に吸収波長がずれ込むため、その最大吸収波長は最終生成物である有機顔料の最大吸収波長とは異なることが多い。つまり、トナー中に不純物を含むと、有機顔料全体としての吸収波長域が増えてしまうため、暗色化、不透明化する。ただし、これらの現象は、従来一般的なトナー中の有機顔料の濃度（5 重量%程度）ではあまり顕在化せず問題とされていなかったが、トナー消費量低減のために顔料濃度を 8 重量%程度を越えたときにその影響が顕著となる。

【0007】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、高画質化及び低トナー消費量に対応すべく、トナー中の有機顔料の濃度が高くとも彩度および透明性が高い静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、トナー中の有機顔料の濃度および顔料分散粒径の特定条件を満たすことにより、顔料濃度を高くしても彩度および透明性に優れた静電荷像現像用トナーが得られることを意外にも見出し本発明をするに至った。

【0009】

かくして、本発明によれば、トナーが、有機顔料と結着樹脂を少なくとも含有し、かつ式（I）：

$$1 - R / A \quad 0.014 C \quad (I)$$

（A はトナーを超臨界流体による抽出処理後の上澄み液についての分光透過率曲線を示すグラフ（X 軸：可視光領域（380 ~ 780 nm）、Y 軸：透過率（0 ~ 100%））の全面積であり、R は前記グラフにおける分光透過率曲線からレクタングラー法によって求めた面積であり、C はトナー中の有機顔料の濃度（重量%）である）を満たし、トナー中に分散した有機顔料は、超臨界流体中で抽出処理された精製顔料であり、かつ、その粒径が有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ （但し、イエロー有機顔料においては $1/10 \sim 4/7$ ）であり、かつ、トナーの曇り値が 16 以下である静電荷像現像用トナー

10

20

30

40

50

が提供される。

また、本発明は別の観点によれば、超臨界流体中で抽出処理された精製顔料である有機顔料と結着樹脂を少なくとも混合した混合物を溶融混練分散処理して混練物を形成する工程(a)と、前記混練物を粉碎し分級し粒度分布を調整してトナー化する工程(b)を備え、上記工程(a)において、有機顔料の使用量が、上記結着樹脂と有機顔料との合計使用量の8~20重量%であり、上記工程(b)において、トナー中に分散させる有機顔料の粒径を有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2(但し、イエロー有機顔料においては1/10~4/7)に、かつ、トナーの曇り価を16以下に設定する静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

【発明の効果】

10

【0010】

本発明によれば、高画質化及び低トナー消費量に対応でき、トナー中の有機顔料の濃度が高くとも彩度および透明性の高い静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供することができる。しかも、従来技術において着色剤濃度を高くした場合に、吸湿性が高くなる(特許文献1)、シナージストの増加により帯電性が悪化する(特許文献2)および透明化が不十分となる(特許文献3)といった問題も同時に解決することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーが、有機顔料と結着樹脂を少なくとも含有し、かつ式(I)：

20

$$1 - R / A \quad 0.014C \quad (I)$$

(Aはトナーを超臨界流体による抽出処理後の上澄み液についての分光透過率曲線を示すグラフ(X軸：可視光領域(380~780nm)、Y軸：透過率(0~100%))の全面積であり、Rは前記グラフにおける分光透過率曲線からレクタングラー法によって求めた面積であり、Cはトナー中の有機顔料の濃度(重量%)である)を満たし、トナー中に分散した有機顔料の粒径が有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2(但し、イエロー有機顔料においては1/10~4/7)であり、かつ、トナーの曇り価が16以下であることを特徴としている。

【0012】

本発明において、上記分光透過率曲線を示すグラフとは、図1に示すような可視光領域(380~780nm)と透過率(0~100%)の関係を表すグラフであり、このグラフの全面積が上記式(I)中のAを意味する。また、グラフ中の分光透過率曲線を境にして一方側の面積をレクタングラー(Rectangular)法(積分法)で求めた値が式(I)中のRを意味する。そして、グラフ中の分光透過率曲線を境にして他方側の面積はA - R = R' (式1)で求めることができ、このR'の値は0に近づくほど上澄み液が全可視領域において透過率100%に近づくことを意味しているため、不純物が少ないといえる。つまり、面積A(全可視領域で透過率0%であったときの分光透過率曲線からRectangular法で導き出される面積)に対してR'の比率R'/A(式2)が小さいほど、トナーにおける有機顔料中の不純物量が少ないため好ましい。

30

また、上述したように、トナーの暗色化、不透明化はトナー中の有機顔料濃度と関係しているため、上記式2に式1を代入し、さらに、有機顔料濃度Cとの関係が式(I)：1 - R / A = 0.014Cの範囲内であれば、可視領域において、有機顔料本来の分光透過率曲線を良く再現することができ、彩度および透過率が向上する。ここで、式(I)において、0.014は本発明のトナー濃度との積によって表された、該トナーが着色力、彩度および透過率の点において良好であると判断できる係数である。

40

なお、トナーが上記式1を満たさない場合、彩度および透過率が悪化する傾向にあるため好ましくない。

【0013】

さらに、一般的に有機顔料は、顔料分散粒径が、その最大吸収波長の1/2以下の粒径であるときに透明性を発揮する。但し、イエロー有機顔料に関しては、吸収する光の波長

50

が比較的短く(400nm程度)、この波長の1/2以下に顔料分散粒径を制御することは技術的に困難であるため、イエロー有機顔料に限り顔料分散粒径が、その最大吸収波長の1/10~4/7であるとき透明性を発揮するとする。透明性は、画質向上に貢献しており、特に色重ねにおいて顕著である。一方、トナーの顔料分散粒径が、最大吸収波長の1/10未満では、レイリー散乱領域であり、光の散乱がほとんどなくなるため発色性に乏しくなり、1/2(イエロー有機顔料では4/7)を越えると透明性が悪化する。したがって、トナー中に分散した有機顔料の粒径(顔料分散粒径)が、その有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2程度であるとき、該有機顔料が最も良く発色することができ、かつ、透明性も良好である。そのため、上記式(I): $1 - R/A = 0.014C$ の条件を満たしていても、顔料分散粒径が最適化していなければ、その効果を十分に発揮できない。顔料分散粒径が、その有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2(イエロー有機顔料では1/10~4/7)であるという条件をさらに満たすことで、より効率よく有機顔料本来の発色が生かされると共に良好な透明性を確保することができる。なお、有機顔料の最大吸収波長は、イエロー顔料では414nm程度、マゼンタ顔料では538nm程度、シアン顔料では713nm程度である。

10

【0014】

さらに、本発明のトナーは、有機顔料が上記濃度および粒径であることに加え、曇り価が16以下であることが好ましく、15以下がさらに好ましい。また、トナーに外添剤を添加したものであっても曇り価が16以下であることが好ましい。曇り価が16を越えると透明性が満足のいくものではないため好ましくない。

20

【0015】

つまり、本発明の静電荷像現像用トナーは、式(I): $1 - R/A = 0.014C$ の条件、有機顔料の分散粒径がその有機顔料の最大吸収波長の1/10~1/2であるという条件およびトナーの曇り価が16以下である条件を満たせばよいが、トナーの顔料濃度Cは8~20重量%、好ましくは8~16重量%、さらに好ましくは8~12重量%であり、有機顔料分散粒径は200~330nm、好ましくは208~325nm、さらに好ましくは208~299nmであり、曇り価は16以下、さらに好ましくは15以下である。

【0016】

上記超臨界流体は、拡散係数の高さや粘性の低さが気体並みであるため濃度均衡が早く進行し、密度は液体並みであるため溶解度が高い。したがって、超臨界流体による有機顔料含有トナーの抽出処理(超臨界抽出)および有機顔料の精製処理において、抽出効率および精製効率が高い。超臨界流体としては、例えば二酸化炭素、エチレン、プロパン、トルエン、その他有機ガスが挙げられるが、臨界状態が31.1、7.38MPaと比較的穏やかで、常温・常圧状態で気体であるため取り扱いやすいという点で二酸化炭素が好ましい。なお、水は臨界状態が374.1、22.12MPaと比較的厳しく(臨界点の状態が高温・高圧であり)、超臨界状態では結着樹脂などを分解してしまうおそれがあるため好ましくない。ただし、二酸化炭素などの超臨界流体に混合する抽出助溶媒として用いるのには適している。抽出助溶媒としては、水の他に、低級アルコール(例えば、メタノールやエタノールなど)が挙げられる。

30

40

【0017】

本発明において、有機顔料は、精製処理されていない市販品を用いることができるが、予め超臨界流体による精製処理を施して不純物が除去された精製顔料を用いることが好ましい。つまり、有機顔料を精製処理し、未反応物や副生成物などの不純物(特に、導電性不純物)を予め取り除くことにより、有機顔料を高濃度化したトナーであっても上記式(I)の条件を満たしやすくなり、かつ、トナー自身の帯電特性を高く保つことができる。

以下に、本発明で使用される構成材料について説明する。

【0018】

<結着樹脂>

本発明において用いられる結着樹脂として、特に代表的なもののみを例示するにとどめ

50

れば、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテルポリオール系樹脂などであり、これらの1種単独での使用でも2種以上の併用であっても、あるいはこれらの2種以上の変性物であっても良いことは勿論である。

これらの中でも、シャープメルト性を生かした低温定着化が可能で、透明性、二次色再現性も優れ、カラートナーに適しているポリエステル系樹脂の使用が好ましい。ポリエステル系樹脂が、アニオン型のものであれば当該樹脂(共重合体)中の酸基の量、また、カチオン型のものであれば当該樹脂(共重合体)中の塩基の量としては、それぞれ、20~500mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内がよく、50~250mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内が最適である。ポリエステル系樹脂のガラス転移点温度(Tg)としては、トナーの熱定着性、保存安定性などの観点から50~90が好ましく、50~70がさらに好ましい。

10

さらに、ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)としては、3000~10000程度、好ましくは3200~6000である。3000未満である場合には粒子化が困難であり、10000以上の場合には造粒の際に高粘度過ぎて効率が悪く、しかも3次元構造や部分架橋なども行っている可能性が高いので透明性が悪化する。

【0019】

<顔料>

本発明の静電荷像現像用トナーにおける有機顔料は以下のものが挙げられる。

黒色有機顔料としては、アニリン・ブラックが挙げられる。

黄色有機顔料としては、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどが挙げられる。

20

橙色有機顔料としては、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどが挙げられる。

赤色有機顔料としては、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、アマランス、ブリリアントカーミン3B、キナクリドンレッド、ナフトールレッドなどが挙げられる。

紫色有機顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、キナクリドンなどが挙げられる。

30

青色有機顔料としては、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC、アンスラキノンなどが挙げられる。

緑色有機顔料としては、ピクメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG、フタロシアニングリーンなどが挙げられる。

なお、本発明における顔料は主として有機顔料が用いられるが、本発明の効果が損なわれない程度に無機顔料を混合してもよい。無機顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどの黒色無機顔料、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ニッケルチタンイエローなどの黄色無機顔料、赤色黄鉛、モリブデンオレンジなどの橙色無機顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウムなどの赤色無機顔料、マンガン紫といった紫色無機顔料、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキなどの青色無機顔料、クロムグリーン、酸化クロムなどの緑色無機顔料、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などの白色無機顔料が挙げられる。

40

また、負帯電用のトナーに用いる場合の顔料は、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ顔料のようにそれ自体が負帯電性であることが好ましい。

【0020】

<その他のトナー構成材料>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したような結着樹脂および有機顔料以外に

50

も、例えば、磁性粉、剥離剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などの成分を必要に応じて配合することができる。

磁性粉としては、マグネタイト、 α -ヘマタイト、あるいは各種フェライト等が挙げられる。

トナーの定着性向上のために用いられる剥離剤としては、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。

帯電制御剤としては、例えば4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系有機顔料、サリチル酸の金属錯体、カリックスアレン系のものなどが挙げられる。

10

トナーの定着性改良などの目的で用いられるオフセット防止剤としては、一般的にトナー用材料として用いられているものであれば特別の制限は無く、以下に示されるようなものが使用可能である。例えば、パラフィンワックス、酸化パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのような石油ワックス、モンタンワックスなどのような鉱物ワックス、みつろう、カルナバワックスなどのような動植物ワックス、ポリオレフィンワックス（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、酸化ポリオレフィンワックス、フィッシャートロブシュワックスなどのような合成ワックス等が挙げられる。これらのオフセット防止剤（離型剤）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】

（静電荷像現像用トナーの製造方法）

20

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、有機顔料と結着樹脂を少なくとも混合した混合物を熔融混練分散処理して混練物を形成する工程（a）と、前記混練物を粉碎し分級し粒度分布を調整する工程（b）を有し、上記工程（a）において、上記結着樹脂と上記有機顔料とを有機顔料濃度8～20重量%で熔融混練分散し、上記工程（b）において、分散粒径が有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ （但し、イエロー有機顔料においては $1/10 \sim 4/7$ ）となるように有機顔料を微細化して曇り価16以下のトナー粒子を形成することにより、上述の式（I）を満たすトナーを得ることができる。

【0022】

また、熔融混練分散処理する工程においては、結着樹脂のガラス転移温度の2倍以下の温度で混合物を熔融混練分散処理することが、熔融時の樹脂粘度が下がりすぎないよう有機顔料や添加剤等を効率よく分散させることができる観点から好ましい。さらにこの工程において、混合物が、加熱用混練ロールとこれとは逆方向に回転する冷却用混練ロールとで剪断力を付与されて熔融混練分散処理されるようにすれば、高い剪断力を与えることができ、その結果、有機顔料の分散粒径がその有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ （例えば200～330nm程度）であるという条件（但し、イエロー有機顔料では最大吸収波長の $1/10 \sim 4/7$ ）を容易に満たせるだけ有機顔料を十分に微細化でき、かつ、トナー中に高分散させることができ、有機顔料を高濃度化した分の着色力を発揮することができる。

30

なお、上記の熔融混練分散処理する工程に替えて、水溶液中あるいは溶剤中で粒子を生成する懸濁法、乳化凝集法、液中乾燥法等のいわゆる重合法によってトナーを得ることも可能であるが、顔料、ワックス、電荷制御剤などを樹脂中に高分散させ、しかも帯電性に影響するであろう分散剤や水がトナー粒子内部に存在しない観点から熔融混練分散処理することが好ましい。

40

【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、工程（a）の前に、有機顔料を精製処理して有機顔料不純物を除去する工程をさらに含むことができる。精製有機顔料を用いることにより、上述のごとく有機顔料を高濃度化したトナーであっても上記式（I）の条件を満たしやすくなり、かつ、トナー自身の帯電特性を高く保つことができるため好ましい。

有機顔料を精製処理する工程においては、有機顔料製造時に生じた有機顔料不純物としての未反応物および/または副生成物を、上述の有機顔料不純物抽出用流体の超臨界状態

50

において除去することが好ましい。

以下、各工程について詳しく説明する。

【0024】

<有機顔料精製工程>

有機顔料精製工程は、例えば図2に示す精製処理装置を用いて行うことができる。まず、ポンプ1内に有機顔料不純物抽出用流体（例えば二酸化炭素ガス：図2中の印）を満たし、かつ、抽出管3に有機顔料（図2中の印）と親水性の抽出助溶剤（水もしくは低級アルコール）を入れ、その後、弁2を開いて高圧に圧縮されて超臨界状態となった有機顔料不純物抽出用流体（超臨界流体）を抽出管3に満たす。所定温度、所定時間で抽出を行った後、弁4を開いて圧力を抜き、抽出管3内から有機顔料を含む内容物を採取器5

10

に取り出す。その後、内容物から有機顔料を分離し、洗浄乾燥することによって、有機顔料未反応物や副生成物等の不純物が除去された精製有機顔料が得られる。

【0025】

<溶融混練分散工程>

この工程では、まず、結着樹脂と、有機顔料あるいは精製有機顔料または予め結着樹脂中に有機顔料あるいは精製有機顔料を予備分散させたマスターバッチ組成物と、必要に応じた添加剤（帯電制御剤、ワックス類、分散剤）とを混合機で乾式混合した後、熱溶融混練して均一に分散させる。

20

混合機はヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）、スーパーミキサー（川田社製）、メカノミル（岡田精工社製）などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル（ホソカワミクロン社製）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、コスモシステム（川崎重工業社製）等の装置などを、混練機はTEM-100B（東芝機械製）、PCM-65/87（池貝製）等の1軸もしくは2軸のエクストルuder、あるいはニーディックス（三井鉱山社製）などのオープンロール方式のものを用いることができる。特に、溶融混練操作においては、添加剤を効率よく分散させるために溶融時の樹脂粘度が下がりすぎないように低温度での高シェア混練が望ましく、特にオープンロール方式の混練機を用いることが望ましい。

30

【0026】

（粉碎分級工程）

この工程では、例えばジェット気流を用いた衝突式気流粉碎機、機械式粉碎機等を用いて粉碎し、風力等による分級を施して所定粒度に調整することができる。

粉碎分級工程を経て製造されたトナー粒子は、体積平均粒径が3～10 μm で、かつ、粒度分布はよりシャープな分布を有するものが好ましいが、通常の粉碎法で得られうる粒度のものでも使用できる。具体的には、体積平均粒径D50に対し、0.5 \times D50以下の粒子が20体積%以下、2 \times D50以上の粒子が2体積%以下であるように調整することが望ましい。

【0027】

なお、粉碎分級工程後、トナーに流動化剤、帯電調整・表面抵抗調整剤等の用途に応じた外添剤を添加してもよい。これらに使用する無機微粉体としては、例えばシリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体等が挙げられる。また無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール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、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されていることも好ましい。処理剤は2種類以上使用してもよい。

40

他の添加剤としては、例えばテフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン、シリコンオイル粒子（約40%のシリカ含有）の如き滑剤が好適に用いられる。またトナー粒子と逆極性の白色微粒子を現像性向上剤として少量用いても良い。

50

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0028】

(精製有機顔料の作製)

実施例の幾つかおよび比較例の幾つかに使用する精製有機顔料を、以下の方法で作製した。

【0029】

[精製有機顔料 s c Y]

市販のイエロー有機顔料 (FAST YELLOW FGOK [山陽色素株式会社製] : C.I.ピグメントイエロー74) を以下の条件で精製処理を行なったものを精製有機顔料 s c Y とした。

被精製物 : イエロー有機顔料 (FAST YELLOW FGOK [山陽色素株式会社製]) 50 g

抽出溶媒 (有機顔料不純物抽出用流体) : 二酸化炭素 130 g

親水性助溶剤 : メタノール 20 g

抽出管容量 : 200 ml

抽出圧力 : 200 atm

抽出温度 : 50

抽出時間 : 30分

【0030】

[精製有機顔料 s c M]

市販のマゼンタ有機顔料 (Toner Magenta E-02 [クラリアントジャパン株式会社製] : C.I.ピグメントレッド122) を以下の条件で精製処理をおこなったものを精製有機顔料 s c M とした。

被精製物 : マゼンタ有機顔料 (Toner Magenta E-02 [クラリアントジャパン株式会社製]) 50 g

抽出溶媒 : 二酸化炭素 130 g

親水性助溶剤 : メタノール 20 g

抽出管容量 : 200 ml

抽出圧力 : 200 atm

抽出温度 : 50

抽出時間 : 30分

【0031】

[精製有機顔料 s c C]

市販のシアン有機顔料 (Hostaperm Blue B2G [クラリアントジャパン株式会社製] : C.I.ピグメントブルー15:3) を以下の条件で精製処理をおこなったものを精製有機顔料 s c C とした。

被精製物 : シアン有機顔料 (Hostaperm Blue B2G [クラリアントジャパン株式会社製]) 50 g

抽出溶媒 : 二酸化炭素 130 g

親水性助溶剤 : メタノール 20 g

抽出管容量 : 200 ml

抽出圧力 : 250 atm

抽出温度 : 60

抽出時間 : 30分

【0032】

(実施例1 (参考例1))

ガラス転移温度 $T_g = 60$ 、1/2フロー軟化温度 $T_m = 110$ の結着樹脂、予め結着樹脂中に40重量%の濃度で精製処理されていない市販のシアン有機顔料 (Hostaperm Blue B2G [クラリアントジャパン株式会社製] : C.I.ピグメントブルー15:3) を予備混練分散させた有機顔料混練物 (マスターバッチ組成物) および帯電制御剤をヘンシェ

10

20

30

40

50

ルミキサーに投入し10分間混合して、原材料混合物を得た。得ようとするトナーの有機顔料濃度に応じて、各構成材料は下記に示す条件を満たす量をそれぞれ投入した。

トナー中有機顔料濃度C重量%のトナーを製造する場合の原材料投入量は、

結着樹脂（ポリエステル樹脂）：（98 - Y）重量部

有機顔料混練物：Y重量部

帯電制御剤（アルキルサリチル酸金属塩）：2重量部

但し、 $C / 100 = 0.4 \times Y / 100$ を満たす。本実施例1では、 $C = 8$ で行った。

【0033】

次に、得られた原材料混合物を三井鉱山（株）製ニーディックスMOS140-800で溶融混練分散させた。本実施例1における混練条件は、フロントロールの供給側温度60、排出側温度30、バックロールの供給、排出側温度ともに20、フロントロール回転数75rpm、バックロール回転数60rpm、原材料供給速度10kg/hで行った。なお、本実施例1と後述の実施例2～12および比較例1と3～6において、溶融混練分散工程における赤外線非接触温度計による混練材料の温度（混練温度）はいずれの混練ポイントにおいても120以下であった。

【0034】

このように得られた混練物を冷却、粗砕の工程を経て、ジェット式粉碎機によって微粉砕した後、風力分級を行い、コールターマルチサイザーIIで粒度を確認しながら、所定の体積平均粒径D50で、各々 $0.5 \times D50$ 以下の粒子が20体積%以下、 $2 \times D50$ 以上の粒子が2体積%以下の粒度分布を有するトナー粉末に調整した。

得られたトナー粒子100重量部と、シランカップリング剤およびジメチルシリコンオイルで表面処理している疎水性シリカ微粉体（BET比表面積 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）0.50重量部とを混合して、負摩擦帯電性のトナーを調製し、実施例1のトナー粒子Y0-08を得た。

【0035】

（実施例2（参考例2））

精製処理されていない市販のマゼンタ有機顔料（Toner Magenta E-02 [クラリアントジャパン株式会社製]：C.I.ピグメントレッド122）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子MO-08を得た。

（実施例3（参考例3））

精製処理されていない市販のシアン有機顔料（Hostaperm Blue B2G [クラリアントジャパン株式会社製]：C.I.ピグメントブルー15：3）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子CO-08を得た。

【0036】

（実施例4）

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料scYを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子YSO-08を得た。

（実施例5）

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料scYを用い、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 12$ にしたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子YSO-12を得た。

【0037】

（実施例6）

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料scYを用い、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 16$ にしたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子YSO-16を得た。

（実施例7）

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料scMを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子MSO-08を得た。

【0038】

10

20

30

40

50

(実施例 8)

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c M を用いて、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 1.2$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 M S O - 1.2 を得た。

(実施例 9)

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c M を用いて、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 1.6$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 M S O - 1.6 を得た。

【 0 0 3 9 】

(実施例 10)

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c C を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 C S O - 0.8 を得た。

(実施例 11)

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c C を用いて、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 1.2$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 C S O - 1.2 を得た。

(実施例 12)

有機顔料に前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c C を用いて、さらにトナー中の有機顔料濃度 $C = 1.6$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子 C S O - 1.6 を得た。

【 0 0 4 0 】

(比較例 1)

精製処理されていない市販のイエロー有機顔料 (FAST YELLOW FGOK [山陽色素株式会社製] : C.I.ピグメントイエロー 74) を含むマスターバッチ組成物を作製し、混練分散工程において二軸押し機 PCM-35 (池貝鉄工社製) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、トナー粒子 Y 2 - 0.8 を得た。

(比較例 2)

有機顔料を精製処理されていない市販のマゼンタ有機顔料 (Toner Magenta E-02 [クラリアントジャパン株式会社製] : C.I.ピグメントレッド 122) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナー粒子 M 2 - 0.8 を得た。

【 0 0 4 1 】

(比較例 3)

有機顔料を精製処理されていない市販のシアン有機顔料 (Hostaperm Blue B2G [クラリアントジャパン株式会社製] : C.I.ピグメントブルー 15 : 3) に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナー粒子 C 2 - 0.8 を得た。

(比較例 4)

有機顔料を前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c Y に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナー粒子 Y S C - 0.8 を得た。

【 0 0 4 2 】

(比較例 5)

有機顔料を前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c M に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナー粒子 M S C - 0.8 を得た。

(比較例 6)

有機顔料を前述の超臨界流体で精製した有機顔料 s c C に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、トナー粒子 C S C - 0.8 を得た。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 ~ 1.2 および比較例 1 ~ 6 で得られた各トナー粒子の物性評価 (A) ~ (D) を下記の方法で行い、その結果を表 1 に示した。なお、表 1 中、記号 \times はトナーの総合評価を示し、 \square は実用に最良であり、 \square は実用の範囲内であり、 \square は実用にはやや不十分であり、 \times は非実用的であることを意味している。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 表 1 】

	有機顔料濃度(重量%)	トナー粒径D50 (μm)	1-R/A	有機顔料分散粒径 (nm)	着色力	彩度	透明性1(曇り価)	透明性2(曇り価)	総合評価
実施例1 (イエロー、精製なし)	8	6.9	0.11	221	1.9	91.2	15	16	○
実施例2 (マゼンタ、精製なし)	8	6.4	0.10	258	2.0	77.8	14	15	○
実施例3 (シアン、精製なし)	8	5.8	0.08	295	2.1	68.5	15	16	○
実施例4 (イエロー、精製あり)	8	6.4	0.10	208	2.0	93.1	11	12	◎
実施例5 (イエロー、精製あり)	12	6.1	0.16	219	2.3	92.0	12	13	◎
実施例6 (イエロー、精製あり)	16	5.8	0.20	231	2.4	90.2	13	14	◎
実施例7 (マゼンタ、精製あり)	8	6.3	0.11	231	2.2	78.3	11	12	◎
実施例8 (マゼンタ、精製あり)	12	5.9	0.16	245	2.4	77.5	13	14	◎
実施例9 (マゼンタ、精製あり)	16	5.7	0.21	263	2.5	75.7	13	14	◎
実施例10 (シアン、精製あり)	8	6.4	0.09	252	2.1	69.8	10	11	◎
実施例11 (シアン、精製あり)	12	5.9	0.14	299	2.5	69.0	12	13	◎
実施例12 (シアン、精製あり)	16	5.8	0.19	325	2.6	68.1	12	13	◎
比較例1 (イエロー、精製なし)	8	6.4	0.12	445	1.4	81.7	25	26	×
比較例2 (マゼンタ、精製なし)	8	6.6	0.13	773	1.2	67.6	26	27	×
比較例3 (シアン、精製なし)	8	6.2	0.12	530	1.6	53.4	23	24	×
比較例4 (イエロー、精製あり)	8	6.7	0.08	346	1.6	85.7	18	19	△
比較例5 (マゼンタ、精製あり)	8	6.3	0.09	320	1.6	67.6	17	18	×
比較例6 (シアン、精製あり)	8	6.5	0.11	365	1.7	58.9	16	17	△

【 0 0 4 5 】

(A) 分光透過率曲線(1-R/A)

トナーを図2に示した装置を用いて、以下の条件で抽出作業を行ない、抽出液の上澄み液を得た。

(抽出条件)

被精製物：カラートナー 10g

10

20

30

40

50

抽出溶媒：二酸化炭素 61g
 親水性助溶剤：メタノール 120g
 圧力：25atm
 温度：40
 抽出管容量：200ml
 抽出時間：60分

【0046】

上記条件で得られた抽出液を1日間自然沈降させ、その上澄み液を用い380～780nmの波長域における分光透過率を分光光度計U-3300（日立製作所製）により測定する。測定した分光透過率は、前述の図1の分光透過率曲線で表すことができる。図1において、Rは分光透過率曲線からRectangular法にて求めた白抜きの面積であり、R'は黒ベタで表されている領域である。図1の全面積をAとすると $R'/A = 1 - R/A$ の関係式が成り立つ。トナーについての分光透過率曲線の評価は、 $1 - R/A$ で表され、この値が0.014C（Cはトナー有機顔料濃度）以下であることが望ましい。

10

【0047】

(B) 有機顔料分散粒径

トナー中の有機顔料分散粒径は、ミクロトームを用いてトナー粒子を切断し、その薄片状のサンプルを透過型電子顕微鏡（TEM）にて10000倍の写真を撮り、画像解析機（オムニコン3500：島津製作所製）で測定し、サンプルの長径と短径の平均値を採用する。有機顔料の分散粒径は、有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ （イエロー有機顔料では $1/10 \sim 4/7$ ）であることが望ましく、各色の有機顔料の最大吸収波長は、本実施例および比較例で用いた上記イエロー有機顔料は414nm、マゼンタ有機顔料は538nm、シアン有機顔料は713nmである。

20

【0048】

(C) トナー粒径

トナー粒径は、島津製作所製のレーザー回折式粒子径測定装置SALD-2000Aにて測定した体積平均値である。

【0049】

(D) 透明性1

色度と彩度を最適化する現像、定着条件で得られたOHPシート（シャープドキュメントシステム製：IJ1880HP）画像サンプルについて、ヘーズメーター（東京電色社製）を用いて曇り値を測定した。曇り値は小さい程透明性がよいことを示しており、20以下が良好であり、15以下は極めて透明性が高い。一方、曇り値が25以上になればカラートナーとしての実用性に欠ける。各色のカラートナーの彩度は、以下の表2にしたがって評価した。

30

【0050】

【表2】

透明性評価基準

判定	× (不可)	△ (可)	○ (良好)	◎ (最良)
曇り値	25以上	20以上25未満	15以上20未満	15未満

40

【0051】

次に、実施例1～12および比較例1～6で得られたトナーについて、シリコンコートされた平均粒径60μmフェライトコアキャリアにトナー濃度が5重量%となるように混合調整し、2成分の現像剤を作製した。

次いで、シャープ社製AR-C150を用いて、シャープ社製フルカラー専用紙（品番：PP106A4C）上に所定のトナー付着量になるように調整して印字させ、外部定着機を用いて評価画像サンプルを作成し、以下に示す方法で画像特性（E）～（G）の評価を行い、その結

50

果を表1に示した。なお、カラー有機顔料濃度を8重量%以上に高めた各色のカラートナーを同一のトナー付着量で現像し、同一の定着条件で定着すると、基本となるプロセスカラーからの色度の変化、彩度の劣化を生じる場合があるので、現像、定着条件には、各色のカラー有機顔料濃度に応じた最適化が必要である。

【0052】

(E) 着色力

各色カラートナーの付着量を $0.80 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする時の画像濃度(I D値)を、濃度計RD-918(マクベス社製)を用いて測定し、その値で着色力を表3にしたがって評価した。I D値が1.5以上であれば良好であり、2.0以上であれば高濃度印刷による高品質画像が得られると評価する。

【0053】

【表3】

着色力評価基準

判定	× (不可)	△ (可)	○ (良好)	◎ (最良)
I D値	1.3未満	1.3以上1.5未満	1.5以上2.0未満	2.0以上

【0054】

(F) 彩度

各色カラートナーが、プロセスカラーの基本色度に最も近く、かつ、最大の彩度が得られるトナー付着量と定着条件を採用して画像サンプルを作製した。分光測色計X-Rite(日本平版印刷機材社製)を用いて得られる $L^*a^*b^*$ 表色系より彩度 C^* を式(II)により求めた。

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (II)$$

各色カラーの彩度は、以下の表4にしたがって評価した。

【0055】

【表4】

彩度評価基準

判定	× (不可)	△ (可)	○ (良好)	◎ (最良)
シアン	50未満	50以上55未満	55以上60未満	60以上
マゼンタ	65未満	65以上70未満	70以上75未満	75以上
イエロー	80未満	80以上85未満	85以上90未満	90以上

【0056】

(G) 透明性2

外添剤を添加した各トナーについて、上記評価(D)と同様の方法により曇り価を測定した。評価は上記表4に基いて行なった。

【0057】

実施例1~12は、1-R/A 0.014C(C=8、12または16)の条件、有機顔料の分散粒径が有機顔料の最大吸収波長の $1/10 \sim 1/2$ (200~330nm)(但し、イエロー有機顔料は $1/10 \sim 4/7$)である条件および曇り価が16以下である条件の全てを満たしている。実施例5~12は、着色度、彩度および透明性ともに最良である。実施例1~3では透明性がやや劣り、実施例1は着色力もやや劣るが、総合評価ではいずれも実用範囲であった。実施例5~12と実施例1~3を比較することにより、精製有機顔料を用いることにより、より一層優れたトナー特性が得られることがわかる。

【0058】

これら実施例に対し、比較例1~3は2軸混練機で作製したトナーであり、十分なシェアが与えられず、それぞれ有機顔料分散粒径が大きく、着色力、彩度および透明性ともに

10

20

30

40

50

良好な値が出せておらず、特に透明性が悪化している。比較例 2 にいたっては、混練時の温度が 120 を超え、樹脂の粘度が低下し、さらにシエア不足となり、有機顔料分散粒径が極端に大きくなっている。比較例 4 ~ 6 は、それぞれ精製有機顔料を用いて 2 軸混練機にて作製したトナーであるが、本発明の条件の一つである 1 - R / A 0 . 0 1 4 C は満たしているものの、やはり、十分なシエアが与えられず、有機顔料分散粒径は実施例に比して大きいため、特に着色力および彩度が実施例に比して劣っている。なお、比較例 5 は有機顔料分散粒径が 320 nm であり本発明の条件内であるが、曇り価が 16 を越え透明性が不十分である。

【0059】

このように、実施例では、結着樹脂と有機顔料を有機顔料濃度 8 ~ 20 重量%で溶解混練分散し、有機顔料を分散粒径 200 ~ 330 nm に微細化して曇り価 15 以下のトナーを形成することにより、着色力、彩度および透明性の高い、色彩鮮やかな画像を形成できるトナーを得ることができ、特に、精製有機顔料を用いることによりトナー特性をより優れたものとすることができる。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の静電荷像現像用トナーは、複写機あるいはプリンターに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】本発明の静電荷像現像用トナーのトナー抽出処理後の上澄み液についての分光透過率曲線を示すグラフである。

【図 2】本発明の静電荷像現像用トナーの製造に用いる精製処理装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【0062】

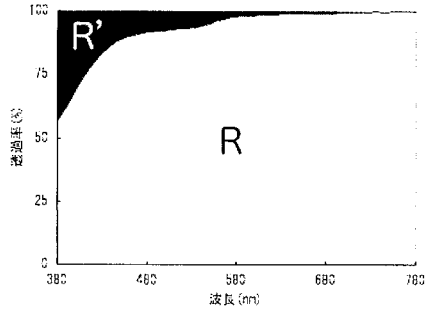
- 1 ポンプ
- 2 弁
- 3 抽出管
- 4 弁
- 5 採取器

10

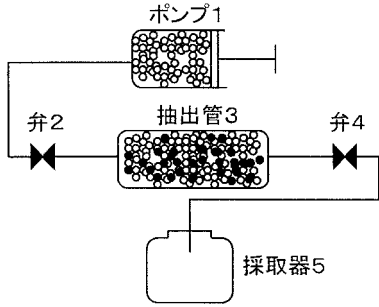
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2003-173048(JP,A)
特開平07-181694(JP,A)
特開2001-092165(JP,A)
特開2002-138216(JP,A)

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