

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-54770

(P2010-54770A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361	2H005
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	384	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-219201 (P2008-219201)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100085006
			弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】現像性や転写性に関する耐久性が向上し、更には定着性が向上したマゼンタトナーを提供すること。

【解決手段】結着樹脂と、離型剤と、キナクリドン骨格を有する着色剤と、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体を少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、測定温度25 で、トナーに対する微小圧縮試験において、トナー粒子の変位量と除荷条件により得られる復元率が、60 復元率 90、を満足することを特徴とするマゼンタトナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂と、離型剤と、キナクリドン骨格を有する着色剤と、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体を少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量(μm)を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量(μm)を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量(μm)を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量($X_3 - X_4$)とし、前記弾性変位量($X_3 - X_4$)の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3 \times 100]$: 復元率]を $Z(25)(\%)$ としたときに、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とするマゼンタトナー。

10

【請求項 2】

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度50で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量(μm)を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量(μm)を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量(μm)を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量($X_3 - X_4$)とし、前記弾性変位量($X_3 - X_4$)の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3 \times 100]$: 復元率]を $Z(50)(\%)$ としたときに、 $Z(50)$ が、 $10 \leq Z(50) \leq 50$ 、を満足することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

20

【請求項 3】

前記キナクリドン骨格を有する着色剤は、C.I. Pigment Red 122、192、202、又はC.I. Pigment Violet 19であることを特徴とする請求項1又は2に記載のマゼンタトナー。

【請求項 4】

前記マゼンタトナー粒子は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

30

【請求項 5】

前記マゼンタトナー粒子は、極性樹脂を含有しており、前記極性樹脂のガラス転移温度が80乃至120であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 6】

前記金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体が、マゼンタトナー粒子中において、結着樹脂100質量部に対して0.001乃至3.000質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

40

【請求項 7】

前記金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体の中心金属が、Znであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 8】

前記マゼンタトナーに含有されるキナクリドン骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体との含有量の質量比が、10乃至500であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 9】

前記マゼンタトナー粒子は、水系媒体中で製造することにより得られたものであること

50

を特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【請求項 10】

前記マゼンタトナー粒子は、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散、造粒し、重合性単量体を重合することにより得られたトナー粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のマゼンタトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられるマゼンタトナーに関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成する。次いで、該潜像をトナーにより現像を行って可視像とし、紙などの記録材（転写材）にトナーを転写させた後、熱・圧力により記録材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、更なる高精細フルカラー画像を出力する手段が要望されている。特にヘビーユーザーは、多数枚の複写又はプリントによっても画質低下のない高耐久性を要求しており、これらの目的を達成するため各々の観点から検討が行われている。

20

【0004】

特に近年においてはフルカラーの複写又はプリントが求められる傾向がある。フルカラーの画像形成においては、一般的に静電潜像をマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーを使用して現像し、各色のトナー画像を重ね合わせることで多色画像の再現を行っている。

フルカラーで画像形成を行うためには、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーが必要であるが、これらのトナーは一般にトナー粒子中に添加する着色剤を変更して製造されている。

30

そのため添加する着色剤によってはトナーの特性が大きく変化することがある。特にトナーの耐久性に関しては、マゼンタトナーは着色剤の影響で耐久性が悪化する傾向が見られる。その理由について本発明者らが検討した結果、着色剤としてキナクリドン骨格を有する着色剤を用いるとトナー粒子の硬さが大きく変化することが明らかになった。キナクリドン骨格を有する着色剤をトナー粒子中に添加すると、トナーバインダー中で着色剤がフィラーとして働くためトナー粒子が硬くなる傾向がある。その結果、トナー粒子の脆性が悪化し、耐久性が低下しているものだと考えられている。特にトナーを懸濁重合などの水系媒体中で製造すると、キナクリドン骨格を有する着色剤はトナー粒子表面近傍に偏在する傾向があり、耐久性の低下は著しい傾向が見られる。

【0005】

40

キナクリドン骨格を有する着色剤は一般に耐光性や色味に優れているため、トナーの着色剤としても広く用いられている。そのため、キナクリドン骨格を有する着色剤を用いてトナーの耐久性を良好にすることが必要なのである。

一般にトナーの耐久性を良好にするという観点では、トナーの粘弾性や溶融粘度で議論されることが多い。トナーは、現像装置内で機械的な摩擦力を受け劣化するので、トナーの粘弾性や溶融粘度を高くする方が有利である。また 50 前後の環境下におけるトナーの保存性も悪化する。一方で定着工程においては、低温定着や画像光沢性を実現するために、トナーの粘弾性や溶融粘度を下げなければならない。また、定着工程においてトナー粒子中のワックス成分が瞬時に染み出し易い（ブリード性）方が定着ローラとの離型性が良好になり好ましい。このように耐久性と定着性は相反する性能であるが、この両者を満

50

足させる手法について、これまで数多く検討されている。

【0006】

耐久性を良好にする別の試みとして、示差走査熱量計（DSC）におけるトナーのDSC曲線に着目したものがあある。少なくとも結着樹脂および着色剤を含有する画像形成用トナーにおいて、示差走査熱量計により測定される該トナーのDSC曲線の第2昇温過程に、該結着樹脂のガラス転移点付近に少なくとも1つの発熱ピークが存在することを特徴とする画像形成用トナーが提案されている（特許文献1）。

この手法で定着性を向上させることはできる。しかし一般に室温近辺での現像特性に関する耐久性を考慮した場合、十分な能力を発揮することはできない。

【0007】

一方で、トナー粒子の内部構造を加味して耐久性を良好にさせたい場合は、トナー粒子単位の耐久性や定着性を議論することが必要となり、トナー粒子単位の硬度（微小圧縮硬度）が有効な指標となる。トナー粒子の硬度（微小圧縮硬度）は、トナー粒子の変形度合い（弾性・塑性）を示す。従って、接触転写のように圧がかかりトナー粒子が変形し得る転写工程においては、トナーの微小圧縮硬度は、耐久性や定着性に加え、転写性に対しても有効な指標となり得る。

例えば、低ガラス転移点を有する熱可塑性樹脂から成る熱溶融性芯材（コア）と非晶質ポリエステルを主成分とする外殻（シェル）から構成される（コアシェル構造）カプセルトナーに関しての提案も行われている。それらの提案の中でトナー粒子に荷重を负荷した際に圧縮される変位量と荷重の関係を特定の範囲に規定することで、耐久性を良好にすることが開示されている（特許文献2、特許文献3）。

このカプセルトナーは、低ガラス転移点の芯材を比較的厚いシェル層で覆っている構造であるため加熱加圧定着工程には有効である。しかしコア材料とシェル材料との相溶性が低い場合耐久においてシェル部がトナー粒子から脱離して、トナーの帯電性が低くなる傾向がある。

【0008】

また、トナー結着樹脂に高分子量体と低分子量体を存在させることによりトナー粒子にある一定の硬度を持たせた会合法トナーが開示されている（特許文献4）。

この会合法トナーでは非磁性一成分現像方式において、トナー担持体及びトナー層規制部材による摩擦帯電作用によって弊害を伴うことなく耐久安定性に優れたものとなる。この会合法トナーは、樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程を経ることによって得られる。しかしこの会合法トナーでは、その樹脂粒子の構造が中心部から表層に向かうに従って各層を構成する樹脂の分子量が小さくなるように制御されており、保存性や耐高温オフセット性が懸念される。

【0009】

更に、トナー粒子の微小圧縮試験を行って得られる荷重－変位曲線が変曲点を有し、且つ、その変曲点の荷重が現像装置内でトナーが受ける負荷よりも大きいことを特徴とするトナーを用いることが開示されている（特許文献5）。

この方法により定着工程ではトナーは簡単に圧裂するものの、現像器内の耐久性に優れ安定した帯電特性が得られる。しかしながら、このトナーは、定着工程では定着性を満足し得るが、定着工程の軽負荷化あるいは高速化に対応する場合は、低温定着性を満足できず、更には高い画像光沢性を得ることができない。

【0010】

また、トナー中に存在する着色剤の分散性向上を目的とした検討も多くなされている。マゼンタトナーの透明性を向上させようとして、平均粒径が0.5μm以下のキナクリドン系顔料を用いることを開示している（特許文献6）。

トナーの透明性は顔料と樹脂、そして樹脂への分散方法とその程度によって決まるものであって、必ずしも透明性の高いマゼンタトナーは得られていなかった。またトナーの耐久性についても十分な効果は得られなかった。

【0011】

10

20

30

40

50

更に、ニードー中で加熱及び加圧を加えながらトナーを製造する方法が開示しているが、該方法はなるほど着色剤の分散には好ましいが、トナーを構成する結着樹脂の分子鎖が強力な混練負荷によって切断され、高分子中の部分的低分子量化が促進されることになる。そのため定着工程での高温オフセットが発生しやすくなる（特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9）。

とりわけフルカラー複写においては、3色又は4色のトナーが層状に積層されたものを定着するため、耐高温オフセットのラチチュードは白黒トナーの場合よりはるかにきびしく、高分子中のわずかな分子切断が容易に高温オフセットを生ずる原因となる。また懸濁重合のような水系媒体中でトナーを製造する場合には上記方法を用いることが困難である。

【0012】

その他、着色剤を分散させる手法として樹脂と顔料の水性プレスケーキとを混練機に仕込み、加熱混練して顔料の樹脂への分散を達成している（特許文献 10）。

該方法はなるほど顔料の分散には好ましいが、トナーの色味及び色再現性をも考慮した顔料については一切ふれていない。またトナーの耐久性についても十分なものとはいえない。

【0013】

このように、キナクリドン骨格を有する着色剤を含有するトナーにおいて、耐久性と定着性を向上させるために、トナー粒子の内部構造や着色剤の分散性を加味した検討は多数行われている。しかし更なる高速化、及び高精細フルカラー画像が要求されている現状において、定着性を維持しつつ高耐久性を十分に満足するトナーは未だ得られていないのが実状である。

【特許文献 1】特開 2004 - 184561 号報

【特許文献 2】特許第 03003018 号

【特許文献 3】特許第 03391931 号

【特許文献 4】特開 2004 - 109601 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 300937 号公報

【特許文献 6】特開平 1 - 154161 号公報

【特許文献 7】特開平 4 - 39671 号公報

【特許文献 8】特開平 4 - 39672 号公報

【特許文献 9】特開平 4 - 242752 号公報

【特許文献 10】特開平 5 - 34978 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、現像性や転写性に関する耐久性が向上し、更には定着性が向上したマゼンタトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

結着樹脂と、離型剤と、キナクリドン骨格を有する着色剤と、中心金属が [Cr、Fe、Co、Zn、及び Mn] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び / 又は金属フタロシアニン誘導体を少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度 25 で、前記トナー 1 粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量 (μm) を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で 0.1 秒間放置して得られる変位量 (μm) を最大変位量 X_3 、前記 0.1 秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で除荷し、荷重が 0 となったときに得られる変位量 (μm) を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量 ($X_3 - X_4$) とし、前記弾性変位量 ($X_3 - X_4$) の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3 \times 100 : \text{復元率}]$ を $Z(25)(\%)$ としたとき

10

20

30

40

50

に、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とするマゼンタトナーに関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、キナクリドン骨格を有する着色剤を含有するトナーにおいて、トナー粒子中に特定の金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体を少なくとも含有させ、トナー粒子が微小圧縮試験において特定の変位曲線を有することで耐久性と定着性が良好なマゼンタトナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

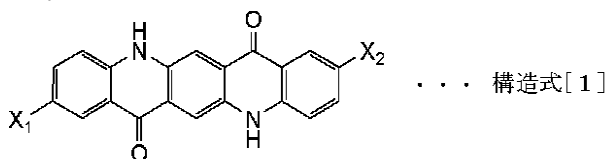
本発明のマゼンタトナー（以下、単にトナーともいう）は、結着樹脂と、離型剤と、キナクリドン骨格を有する着色剤と、中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体を少なくとも含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであって、前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25℃で、前記トナー1粒子に負荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重をかけ終えたときに得られる変位量（ μm ）を変位量 X_2 、前記最大荷重をかけ終えた後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ μm ）を最大変位量 X_3 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.8 \times 10^{-5} \text{ N/sec}$ で除荷し、荷重が0となったときに得られる変位量（ μm ）を変位量 X_4 、前記最大変位量 X_3 と変位量 X_4 との差を弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）とし、前記弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）の前記最大変位量 X_3 に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3 \times 100]$ ：復元率]を $Z(25)$ （%）としたときに、 $Z(25)$ が、 $60 \leq Z(25) \leq 90$ 、を満足することを特徴とする。

【0018】

本発明に係るキナクリドン骨格を有する着色剤としては、トナーの耐光性と色味の観点から下記構造式[1]で示される顔料組成物が挙げられ、これらを単独、もしくは併用して用いることができる。更には混晶体として併用して用いることも好ましい方法である。

【0019】

【化1】



【上記構造式(1)中、 X_1 と X_2 は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、及びアルコキシ基の群から選ばれる置換基を示す。】

【0020】

これらの中でも、後述する金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体との相互作用が良好であり、分散性を向上させることができるキナクリドン骨格を有する着色剤としては、C.I. Pigment Red 122、192、202、C.I. Pigment Violet 19が好適に挙げられる。

【0021】

また、本発明において、トナー粒子中に中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体を含有させることにより、トナー粒子中でのキナクリドン骨格を有する着色剤がトナー粒子表面近傍に偏在するのを抑制できる。この理由に関して、本発明者等は以下のように考えている。

即ち、本発明で用いられる中心金属が[Cr、Fe、Co、Zn、Mn]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体（以下、これらを「金属フタロシアニン類」と称す）は、化合物であるフタロシアニン環に対し、axial方向に配位子を配位することが可能な5配位構造又は6配位構造をとるこ

10

20

30

40

50

とが可能である。

本発明で用いられる金属フタロシアニン類はキナクリドン骨格部分と良好な親和性を呈すると共に、重合体部位は結着樹脂や他のトナー構成材料との親和性を呈するだけでなく、立体障害により再凝集も防止することができる。また、懸濁重合法といった水系媒体中でトナーを製造した場合にはトナー粒子中でキナクリドン骨格を有する着色剤がトナー粒子表面近傍に偏在しにくくなる。その結果、トナー粒子表面の脆性も良好な状態にすることができ、トナーの耐久性も向上する。

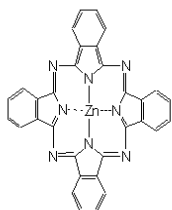
【0022】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類は、5配位構造又は6配位構造である必要性から、2価の金属、又は3価若しくは4価の置換金属を中心金属とするものである。具体的には、軸配位子の取り込み易さを考慮すると[Cr、Fe、Co、Zn、及びMn]からなる群から選ばれるいずれかであることが必須であり、これらの中でも、5配位構造をとることが可能な下記構造式〔2〕で示されるZnを中心金属にもつZnフタロシアニン（亜鉛フタロシアニン）が特に好ましく選択される。亜鉛フタロシアニンはキナクリドン骨格を有する着色剤への吸着が良好であり、トナー粒子中でキナクリドン骨格を有する着色剤がトナー粒子表面近傍に偏在するのを防ぐことができる。

10

【0023】

【化2】



20

構造式〔2〕

【0024】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類としては公知のものを用いることができる。即ち、フタロシアニン骨格を有するものであれば特に限定されず、例えば、4つあるイソインドール部分にカルボン酸やスルホン酸等の置換基を導入したものや、芳香族系、脂肪族系、エーテル、アルコール等の置換基を導入したものが用いられる。但し、それ自身が、フタロシアニン環と着色剤の吸着性や軸配位子の取り込み易さに影響を及ぼすものは好ましくない。

30

【0025】

本発明において、金属フタロシアニン類は、後述するアミド基を有する特定の重合性単量体を構成ユニットとして含む重合体を高分子配位子として高分子錯体を形成し、着色剤に対して分散剤として作用させるため、非常に少ない添加量で目的は達成される。逆に添加量が多すぎる場合は、金属フタロシアニン類自体が持つ着色力の影響が無視できる範囲である必要がある。具体的な添加量は、同時に用いられるキナクリドン骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン類との含有量の質量比が10乃至500となるように添加することが好ましい。キナクリドン骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン類との含有量の質量比が10未満の場合、マゼンタ色の色相が変化し易い傾向にある。更にはキナクリドン骨格を有する着色剤の分散が高まりすぎてトナー粒子中でキナクリドン骨格を有する着色剤の存在量が増えてしまい耐久性が低下する傾向にある。一方、500を超える場合は、キナクリドン骨格を有する着色剤がトナー粒子中の表面近傍へ偏在するのを十分に抑制することが難しい傾向にある。

40

【0026】

また、金属フタロシアニン類が、マゼンタトナー粒子中において、結着樹脂100質量部に対して、0.001乃至3.000質量部含有されていることが好ましい。金属フタロシアニン類の添加量が0.001質量部未満の場合、分散性として十分な効果が発現しに

50

くい傾向にある。一方、3.000質量部を超えると、金属フタロシアニン類の影響による帯電性の低下が発生し易い傾向にある。

【0027】

上記マゼンタトナー粒子において、キナクリドン骨格を有する着色剤がトナー粒子中に良好な状態で存在している。具体的にはトナー粒子の表面近傍にキナクリドン骨格を有する着色剤が偏在しないため、トナー表層近傍（シェル部）は適度な固さを有していることが特徴である。そのため復元率は良好な値を示し、トナー表層近傍の脆性も大幅に改善され、トナーの耐久性が向上している。

【0028】

本発明のマゼンタトナーは、トナーに対する微小圧縮試験において、復元率 $Z(25)$ の値を、60 $Z(25)$ 90 [好ましくは、60 $Z(25)$ 80]、を満たす範囲に調整することで、その耐久性を向上させることができる。

本発明における微小圧縮の測定方法は、従来の測定法と比較してトナーに対して 2.94×10^{-4} Nといった小さな荷重をかけて評価を行うことでトナー表面近傍の硬さ及び復元率を測定するものである。

本発明のトナーにおける復元率 $Z(25)$ の値は、温度25において、トナー1粒子に荷重をかけた後、除荷してどの程度トナー表層がもとの状態に戻ろうとするのかを表す指標である。

【0029】

上記 $Z(25)$ が60未満の場合、現像機装置内で受けるストレスによってトナーが変形しやすくなり、現像性及び転写性が低下する。一方、 $Z(25)$ の値が90を超えると、トナー粒子表面が変形しにくくなるため、トナー粒子表面に外添剤が付着しにくく、多数枚のプリントアウトを行うとトナー表面の外添剤が遊離しやすくなり、現像性や転写性が低下する。

【0030】

また、本発明のマゼンタトナーは、トナーに対する微小圧縮試験において、復元率 $Z(50)$ の値を、10 $Z(50)$ 50 [より好ましくは、20 $Z(50)$ 50]、を満たす範囲に調整することで、定着性を一層向上させることができるため好ましい。当該 $Z(50)$ の値が10未満の場合、定着時のホットオフセットが発生しやすい傾向にあり、 $Z(50)$ の値が90を超えるとグロスが低下する傾向がある。

なお、上記復元率 $Z(25)$ の値、復元率 $Z(50)$ の値は、キナクリドン骨格を有する着色剤及び金属フタロシアニン及び/又は金属フタロシアニン誘導体の添加量やそれらの添加量の比率を調整することで、上記範囲に調整することが可能である。

【0031】

次に図1を参照しながら微小圧縮試験の測定方法について説明する。

図1は、本発明のトナーに対する微小圧縮試験で得られたプロファイル（変位曲線）である。図において、横軸はトナーが変形した変位量、縦軸はトナーにかけている荷重量を表している。

本発明における微小圧縮試験は、(株)エリオニクス製 超微小硬度計ENT1100を用い、当該計測機器添付の操作マニュアルに従い、実施する。本試験において、使用した圧子は $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 四方の平圧子である。図中(1-1)は試験を始める前の最初の状態である。この状態から、最大荷重 2.94×10^{-4} Nに対し、 9.8×10^{-5} N / secのスピードで荷重を掛ける。最大荷重に到達直後は(1-2)の状態であり、このときの変位量を $X_2(\mu\text{m})$ とする。(1-2)の状態でも、0.1 secの間その荷重で放置する。放置終了直後の状態が(1-3)を示しており、このときの最大変位量を $X_3(\mu\text{m})$ とし、さらに最大荷重を経て 9.8×10^{-5} N / secのスピードで除荷し、荷重が0になったときが(1-4)の状態である。このときの変位量を $X_4(\mu\text{m})$ とする。

復元率 $Z(25)$ は $100 \times (X_3 - X_4) / X_3$ として求める。更に復元率 $Z(50)$ の値は測定温度50で測定することを除いて、上記 $Z(25)$ の測定方法と同様にして

測定した値である。

【0032】

実際の測定では、セラミックセル上にトナーを塗布し、トナーがセル上に分散するように微小なエアを吹き付ける。そのセルを装置にセットして測定する。

また、測定の際にはセルを温度制御が可能な状態にし、このセルの温度を測定温度とする。すなわちZ(25)はセルの温度を25として測定し、Z(50)はセルの温度を50として測定する。本発明における微小圧縮試験においては、セルの上にトナーを分散させた後、セルを本体に設置する。その後、セルが測定温度に到達してから10分以上放置した後、測定を開始する。

測定は装置付帯の顕微鏡を覗きながら測定用画面(横幅:160 μ m 縦幅:120 μ m)にトナーが1粒で存在しているものを選択する。変位量の誤差を極力無くするため、トナーの個数平均粒径(D1)の $\pm 0.2\mu$ mのものを選択して測定する。なお、測定用画面から任意のトナーを選択するが、測定画面上でのトナー粒子径の測定手段は超微小硬度計ENT1100付帯のソフトを用いてトナー粒子の長径と短径を測定する。それらから求められるアスペクト比[(長径+短径)/2]の値がD1の $\pm 0.2\mu$ mとなるトナーを選択して測定する。

測定データに関しては、任意の粒子100個を選んで測定し、測定結果として得られたZ(25)及びZ(50)について、最大値、最小値からそれぞれ10個を除いた残り80個をデータとして使用し、その80個の相加平均値としてZ(25)及びZ(50)を求める。

【0033】

また、トナーの個数平均径(D1)の測定方法は以下の通りである。

コールターマルチサイザー(ベックマンコールター製)に、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピューター(NEC製)を接続し、測定に用いる。

1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液(電解水溶液)を調整する(ISSOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン製)を用いてもよい)。前記電解水溶液150mlに、測定試料(トナー)を20mg加える。試料が懸濁された電解水溶液を超音波分散器で3分間分散処理し、測定用試料を調製する。当該測定用試料を、100 μ mアパーチャーを備えた前記コールターマルチサイザーにより測定し、2.0 μ m以上のトナー粒子の体積、個数を計測して個数平均粒径(D1)を求める。

【0034】

本発明に用いられる結着樹脂としては、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。上記重合体を形成するための重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0035】

結着樹脂に用いられる重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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、アクリル酸ステアシル、メタクリル酸ステアシル、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; ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版 I I I - p 139 乃至 192 (John Wiley & Sons 製) に記載の理論ガラス転移温度 (T_g) を参考にして単量体を適宜混合して用いられる。

【0036】

また、本発明のトナーを製造する場合においては、本発明のトナーを好ましい分子量分布にするために、低分子量ポリマーを添加することが好ましい。低分子量ポリマーは、粉碎法でトナーを製造する場合には、結着樹脂等と熔融混練する際に添加することができ、また懸濁重合法によってトナーを製造する場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。

該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される重量平均分子量 (M_w) が 2,000 乃至 5,000 の範囲で、且つ、 M_w/M_n が 4.5 未満、好ましくは 3.0 未満のものが好ましい。

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン-アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン-アクリル共重合体が挙げられる。

【0037】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーの結着樹脂の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

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。

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。

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。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。これらの架橋剤の添加量は、前記単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.05 乃至 10 質量部、より好ましくは 0.1 乃至 5 質量部である。

【0038】

本発明のトナーにおいては、後述する極性樹脂を含めたトナーそのものの T_g を 35 乃至 60 とすることで耐久性と定着性を両立させることが可能である。

【0039】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如き極性樹脂を併用することが好ましい。この極性樹脂の示差走査熱量計でのガラス転移温度 (T_g) を 80 乃至 120 とすることで耐久性と低温定着性の両立を更に高めることができる。本発明のトナーにおいて、 T_g の値が 80 未満の場合、トナーの耐久性が低下する傾向にあり、 T_g の値が 120 を超える場合、低温定着性が低下する傾向にある。

【0040】

本発明のトナー粒子を懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加することが好ましい。これにより、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加された極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層のコアを形成することができる。また、トナー

10

20

30

40

50

粒子表面では極性樹脂の存在割合が多く、トナー粒子の中心部に行くにしたがい極性樹脂の存在割合が少なくなるように極性樹脂の存在状態を制御することもできる。即ち、極性樹脂を添加することにより、コアシェル構造のシェル部の強度を自由に制御することができる。更にはキナクリドン骨格を有する着色剤のトナー表面近傍への偏在を抑制する効果もあり、トナーの耐久性と定着性の最適化ができる。コアシェル構造を形成するために本発明では極性樹脂の酸価を $5 \sim 25 \text{ mg KOH / g}$ とすることが好ましい。

【0041】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して 1 乃至 30 質量部である。1 質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となりやすく、トナーの摩擦帯電分布がブロードになりやすく、逆に 30 質量部を超えるとトナー粒子の表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなり定着性が低下する傾向にある。

本発明に用いられる極性樹脂としては、具体的には、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、3,000 乃至 50,000 のピーク分子量を有するスチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体がトナー製造時の添加量を自由に制御できるので好ましい。また、極性樹脂として、スチレン-メタクリル酸共重合体、又はスチレン-アクリル共重合体を用いた場合、トナーの結着樹脂との相溶性が良好になる。その結果、トナー粒子表面では極性樹脂の存在割合が多く、トナー粒子の中心部に行くにしたがい極性樹脂の存在割合が少なくなるように極性樹脂の存在状態を制御することができ、コア層とシェル層との密着性が高まり、トナーの耐久性が向上する。

【0042】

本発明におけるトナー粒子及び極性樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC 測定装置; パーキンエルマー社製「DSC-7」) を用い、ASTM D3418-82 に準じて測定することによって求められる。詳細な測定方法は、モジュレーティッドモードを用い、以下の条件にて測定し、昇温 1 回目の DSC 曲線のピーク位置から中点法にて求める。測定サンプルはアルミパン中に 10 mg を精密に秤量して入れ、対照用に空パンをセットし測定する。

< 測定条件 >

- ・ 温度 20 で 5 分間平衡を保つ。
- ・ 1.0 / min のモジュレーションをかけ、温度 140 まで 1 / min で昇温。
- ・ 温度 140 で 5 分間平衡を保つ。
- ・ 温度 20 まで降温。

【0043】

一方、本発明における極性樹脂の分子量の測定方法は、測定対象の極性樹脂と THF とを 5 mg / ml の濃度で混合し、室温にて 5 時間放置した後、十分に振とうし、THF と試料を良く混ぜ (試料の合一体がなくなるまで)、更に室温にて 24 時間静置して行う。

その後、サンプル処理フィルター (マイシヨリディスク H-25-2 東ソー社製、エキクロディスク 25 CR ゲルマン サイエンスジャパン社製) を通過させたものを GPC の試料として調製する。

調製された試料の分子量分布及びメインピークの分子量 (M_p) は、GPC 測定装置 (HLC-8120G PC 東ソー社製) を用い、該装置の操作マニュアルに従い、下記の測定条件で測定する。

< 測定条件 >

装置 : 高速 GPC 「HLC 8120 GPC」 (東ソー社製)
 カラム : Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807 の 7 連 (昭和電工社製)
 溶離液 : THF
 流速 : 1.0 ml / min
 オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10 ml

また、試料の分子量の算出にあたっては、検量線は、標準ポリスチレン樹脂（東ソー社製 TSK スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500）により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0044】

本発明における極性樹脂の酸価は下記（１）乃至（５）の操作により求められる。基本操作は JIS K 0070 に従う。

（１）測定試料を精秤する。このときの試料の質量を W (g) とする。

（２）300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール（トルエンの質量/エタノールの質量 = 4/1）の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

（３）0.1 (mol/l) の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定測定装置を用いて測定する。この滴定には、例えば、京都電子株式会社の電位差滴定測定装置 AT-400 (winwork station) と ABP-410 電動ビュレットとを用いての自動滴定が利用できる。

（４）この時の KOH のエタノール溶液の使用量を S (ml) とする。同時にブランクを測定して、この時の KOH のエタノール溶液の使用量を B (ml) とする。

（５）下記式により酸価を計算する。なお下記式中の f は KOH のファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

【0045】

本発明に用いられる離型剤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、ペトロラクトム如きの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；フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス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。誘導体としては酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物などが挙げられる。さらには、以下のものが挙げられる。高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；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。この中で特に、離型性に優れるという観点からエステルワックス及び炭化水素ワックスが好ましい。更に本発明のトナーにおいてコアシェル構造を制御し易く本発明の効果を発現しやすくするためには炭化水素系ワックスを用いることがより好ましい。

【0046】

上記離型剤は結着樹脂 100 質量部に対し 4 乃至 25 質量部を含有させることが好ましい。離型剤が結着樹脂 100 質量部に対し 4 乃至 25 質量部の場合には、トナーの加熱加圧時に適度離型剤のブリード性を持てることにより、巻きつき性が向上する。さらに、現像時や転写時のトナーが受けるストレスに対してもトナー表面への離型剤の露出が少なく、トナー個々の均一な摩擦帯電性を得ることができる。

【0047】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性が安定化され、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。

荷電制御剤としては、公知のものを公知の添加量で利用できる。特に摩擦帯電スピードが速く、かつ、一定の摩擦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。

荷電制御剤の例として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が挙げられる。具体的には、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が挙げられる。他には、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が挙げられる。さらに、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、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

また、荷電制御剤の例として、トナーを正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。ニグロシン及び脂肪酸金属塩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等の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）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

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て含有することができる。

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。

最も好ましい荷電制御剤としては、3, 5 - ジ - *tert* - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

上記荷電制御剤の好ましい配合量は、結着樹脂100質量部に対して0.01乃至20質量部、より好ましくは0.3乃至10質量部である。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い。

【0048】

また、本発明において、帯電制御や水系媒体中の造粒安定化を主目的として、上記トナー粒子が、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基の重合体又は共重合体を含有することも好ましい形態である。本発明のトナーを懸濁重合法にて製造する場合、当該重合体又は共重合体を添加することによって、造粒安定化はもとより重合段階でのトナー粒子のコアシェル構造が促進される。そのためトナーの耐久性と定着性の両立を一層高めることができる。更には、本発明のようにトナー粒子中に金属フタロシアニン類を添加することにより、発生しがちなトナーの帯電不良に対しても未然に防ぐことができる。

上記重合体又は共重合体を製造するためのスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する単量体としては、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸やそれらのアルキルエステルが挙げられる。

本発明に用いられるスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を含有する重合体は、上記単量体の単重合体であっても構わないが、上記単量体と他の単量体との共重合体であっても構わない。上記単量体と共重合体をなす単量体としては、ビニル系重合性単量体が挙げられ、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

上記スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体の好ましい配合量は、結着樹脂100質量部に対して0.1乃至5質量部、より好ましくは0.1乃至1質量部である。

【0049】

本発明のトナー粒子には、流動化剤として無機微粉体が外添されていることが好ましい。

本発明のトナー粒子に添加される無機微粉体としては、シリカが好ましく、個数平均一次粒径が4乃至80nmのシリカ微粉体が好ましい。本発明において個数平均一次粒径が上記範囲にあることで、トナーの流動性が向上すると共に、トナーの保存安定性も良好に

なる。

【0050】

上記無機微粉体の個数平均粒径の測定は、走査型電子顕微鏡(S-4700(株)日立製作所製)を用いて行う。撮影倍率は10万倍とし、さらに撮影された写真を2倍に引き伸ばした後、この写真像から無機微粉体を無作為に300サンプル抽出する。そして、最大粒径を長径とし、最小粒径を短径とし、長径を基準に個数平均粒径を求める。

【0051】

上記無機微粉体は、シリカと、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物の如き微粉体とを併用することができる。シリカと併用される上記微粉体としては、酸化チタンが好ましい。

上記シリカには、ケイ素ハロゲン化合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と称される乾式シリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカの両者が含まれる。本発明に用い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、 Na_2O 、 SO_3^{2-} の製造残滓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、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の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、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。上記シリカはそれらも包含する。

【0052】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の摩擦帯電の均一化のために添加されることが好ましい。また、無機微粉体は、疎水化处理することによって、トナーの摩擦帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上等の機能を付与することができるので、疎水化处理された無機微粉体を用いることがより好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての摩擦帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなるからである。

無機微粉体の疎水化处理用の処理剤としては、以下のものが挙げられる。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。これらの如き処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

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处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处理無機微粉体が高湿環境下でもトナー粒子の摩擦帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0053】

本発明のトナーの製造方法は、粉碎法や重合法などを用いることが可能であり、特に限定はされない。しかしながら、本発明の特性を引き出しやすさを鑑みれば、上記マゼンタトナー粒子は、水系媒体中で製造することにより得られたものであることが好ましく、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、懸濁重合法により製造されたものであることがより好ましい。特に、上記マゼンタトナー粒子は、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散、造粒し、重合性単量体を重合することにより得られたトナー粒子であることが好ましい。

【0054】

この懸濁重合法においては、重合性単量体に着色剤及び離型剤、更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せしめて重合性単量体組成物とする。その後、この重合性単量体組成物を、分散剤を含有する連続層(例えば、水系媒体)中に適当な攪拌器を用いて分散、造粒し、そして重合性単量体の重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。この懸濁重合法でトナー粒子を製造する場合には、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となり現像特性が満足できるトナーが得られやすい。

一方、本発明においては重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤の持つ重合阻害

性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。

【 0 0 5 5 】

上記水系媒体の調製時に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。

具体的には、無機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。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、アルミナが挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えば、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、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

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。このような界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。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。

上記分散剤としては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いることがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、本発明においては、難水溶性無機分散剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散剤の使用量は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して、0.2 乃至 2.0 質量部であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物 1 0 0 質量部に対して 3 0 0 乃至 3,000 質量部の水を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

本発明において、上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合には、市販の分散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剤粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて水系分散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、好ましい分散剤を得ることができる。

【 0 0 5 7 】

また、上記重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。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の如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシビバレートの如き過氧化物系重合開始剤。

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 3 乃至 2 0 質量部である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、1 0 時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【 0 0 5 8 】

次に、本発明で用いられる画像形成方法の一例について図 2 及び図 3 を用いて説明する。

該画像形成装置の構成を図 3 に示す。図 3 は本発明に係る画像形成方法に用いられる画像形成装置の一例としてタンデム型のカラー LBP (カラーレーザープリンタ) の断面図を示す。又、図 2 は、当該装置の現像部の拡大図である。

図 3 において、101 (101a ~ 101d) は図示矢印方向 (反時計方向) に所定の

10

20

30

40

50

プロセススピードで回転する潜像担持体としてのドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと称する）である。感光ドラム101a、101b、101c、101dは順にカラー画像のイエロー（Y）成分、マゼンタ（M）成分、シアン（C）成分、ブラック（Bk）成分のそれぞれを分担するものである。

以下Y、M、C、Bkの各画像形成装置をそれぞれユニットa、ユニットb、ユニットc、ユニットdと呼ぶ。

これらの感光ドラム101a～101dは、不図示のドラムモータ（直流サーボモータ）によって回転駆動されるが、各感光ドラム101a～101dにそれぞれ独立した駆動源を設けても良い。尚、ドラムモータの回転駆動は不図示のDSP（デジタルシグナルプロセッサ）によって制御され、その他の制御は不図示のCPUによって行われる。

10

また、静電吸着搬送ベルト109aは、駆動ローラ109bと固定ローラ109c、109e及びテンションローラ109dに張架されており、駆動ローラ109bによって図示矢印方向に回転駆動され、記録媒体Sを吸着して搬送する。

【0059】

以下、4色のうち、ユニットa（イエロー）を例として説明する。

感光ドラム101aはその回転過程で1次帯電手段102aにより所定の極性及び電位に一樣に1次帯電処理される。そして、感光ドラム101aに対してレーザービーム露光手段（以下、スキャナーと称する）103aにより光像露光がなされ、該感光ドラム101a上に画像情報の静電潜像が形成される。

20

次に、現像部104aによってトナー像が感光ドラム101a上に形成され、静電潜像が可視化される。同様な工程が他の3色（マゼンタ（B）、シアン（C）及びブラック（Bk））についてもそれぞれ実施される。

而して、4色のトナー像は、所定のタイミングで給紙ローラ108bにより搬送されてきた記録媒体Sを停止、再搬送するレジストローラ108cにより同期される。そして、感光ドラム101a～101dと静電吸着搬送ベルト109aとのニップ部において記録媒体Sにトナー像が順次転写される。また、これと同時に記録媒体Sへのトナー像転写後の感光ドラム101a～101dはクリーニング手段106a、106b、106c、106dによって転写残トナー等の残存付着物が除去され、繰り返し作像に供される。

4つの感光ドラム101a～101dからトナー像が転写された記録媒体Sは、駆動ローラ109b部において静電吸着搬送ベルト109a面から分離されて定着器110に送り込まれる。そして定着器110においてトナー像が定着された後、排出口ローラ110cによって排出トレイ113に排出される。

30

【0060】

次に現像部の拡大図（図2）を用いて、本発明として適用される非磁性一成分接触現像方式での画像形成方法の具体例を説明する。図2において、現像ユニット13は、一成分現像剤としての非磁性トナー17を収容した現像剤容器23と、現像剤容器23内の長手方向に延在する開口部に位置し潜像担持体（感光ドラム）10と、対向設置されたトナー担持体14とを備える。そして、潜像担持体10上の静電潜像を現像して可視化している。潜像担持体接触帯電部材11は潜像担持体10に当接している。潜像担持体接触帯電部材11のバイアスは電源12により印加されている。

40

トナー担持体14は、上記開口部にて図に示す右略半周面を現像剤容器23内に突入し、左略半周面を現像剤容器23外に露出して横設されている。この現像剤容器23外へ露出した面は、図2のように現像ユニット13の図中左方に位置する潜像担持体10に当接している。

トナー担持体14は矢印B方向に回転駆動され、潜像担持体10の周速は50～170mm/s、トナー担持体14の周速は潜像担持体10の周速に対して1～2倍の周速で回転させている。

トナー担持体14の上方位置には、SUS等の金属板や、ウレタン、シリコン等のゴム材料、バネ弾性を有するSUS又はリン青銅の金属薄板を基体とし、トナー担持体14への当接面側にゴム材料を接着したもの等からなる規制部材16がある。この規制部材1

50

6は規制部材支持板金24に支持され、自由端側の先端近傍をトナー担持体14の外周面に面接触にて当接するように設けられている。そしてその当接方向としては、当接部に対して先端側がトナー担持体14の回転方向上流側に位置するいわゆるカウンター方向になっている。規制部材16の一例としては、厚さ1.0mmの板状のウレタンゴムを規制部材支持板金24に接着した構成で、トナー担持体14に対する当接圧(線圧)を、適宜設定したものである。当接圧は、好ましくは、20~300N/mである。なお、当接圧の測定は、摩擦係数が既知の金属薄板を3枚当接部に挿入し、中央の1枚をばねばかりで引き抜いた値から換算する。なお、規制部材16は当接面側にゴム材料などを接着したものの方がトナーとの付着性の面で、長期使用において規制部材へのトナーの融着、固着を抑制できるため望ましい。また規制部材16は、トナー担持体14に対する当接状態を、先端を当接させるエッジ当接とすることも可能である。なお、エッジ当接とする場合は、トナー担持体との接点におけるトナー担持体の接線に対する規制部材の当接角を40度以下になるよう設定するとトナーの層規制の点で更に望ましい。

10

トナー供給ローラ15は、規制部材16のトナー担持体14表面との当接部に対しトナー担持体14の回転方向上流側に当接され、かつ回転可能に支持されている。このトナー供給ローラ15のトナー担持体14に対する当接幅としては、1~8mmが有効で、またトナー担持体14に対してその当接部において相対速度を持たせることが好ましい。

帯電ローラ29は本発明の画像形成方法に必須のものではないが、設置されているとより好ましい。帯電ローラ29はNBR、シリコンゴム等の弾性体であり、抑圧部材30に取り付けられている。そしてこの抑圧部材30による帯電ローラ29のトナー担持体14への当接荷重は0.49~4.9Nに設定する。帯電ローラ29の当接により、トナー担持体14上のトナー層は細密充填され均一コートされる。規制部材16と帯電ローラ29の長手位置関係は、帯電ローラ29がトナー担持体14上の規制部材16当接全域を確実に覆うことができるように配置されるのが好ましい。

20

また、帯電ローラ29の駆動については、トナー担持体14との間是从動又は同周速が必須であり、帯電ローラ29とトナー担持体14間に周速差が生じるとトナーコートが不均一になり、画像上にムラが発生するため好ましくない。

帯電ローラ29のバイアスは、電源27によってトナー担持体14と潜像担持体10の両者間に直流で(図2の27)印加されており、トナー担持体14上の非磁性トナー17は帯電ローラ29より、放電によって電荷付与を受ける。

30

帯電ローラ29のバイアスは、非磁性トナーと同極性の放電開始電圧以上のバイアスであり、トナー担持体14に対して1000~2000Vの電位差が生じるように設定される。

帯電ローラ29による帯電付与を受けた後、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、一様に潜像担持体10との対向部である現像部へ搬送される。

この現像部において、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、図2に示す電源27によってトナー担持体14と潜像担持体10の両者間に印加された直流バイアスによって、潜像担持体10上の静電潜像にトナー像として現像される。

【実施例】

【0061】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。以下にトナー粒子の製造方法について記載する。実施例中及び比較例中の「部」および「%」は特に断りがない場合、全て質量基準である。

40

【0062】

(実施例1)

下記の手順によって重合法トナーを製造した。

温度60に加温したイオン交換水1300質量部に、リン酸三カルシウム9質量部を添加し、TK式ホモキサール(特殊機化工業製)を用いて、10,000r/minにて攪拌した。その後10%塩酸11質量部を添加しpHを調整して水系媒体を調製した。

また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて100r/minで溶解して溶解液を調製

50

した。

- ・ スチレン 69.0 質量部
- ・ n - ブチルアクリレート 31.0 質量部
- ・ スルホン酸基含有樹脂（アクリベース F C A - 1001 - NS、藤倉化成製） 0.7 質量部

- ・ スチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート

（スチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート = 95.85 / 1.65 / 2.50、Mp = 15,000、Mw = 7,900、Tg = 89、酸価 = 10.9 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.17）

20.0 質量部

10

次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

- ・ C . I . ピグメントレッド 122（PR122） 7.0 質量部
- ・ Znフタロシアニン 0.0375 質量部
- ・ 負荷電制御剤（ボントロン E - 88、オリエント化学製） 1.0 質量部
- ・ 融点が77の炭化水素系ワックス（HN P - 51、日本精蝋社製） 8.0 質量部

その後、混合液を温度60に加温した後にTK式ホモキサー（特殊機化工業製）にて、9,000 r / minにて5時間攪拌し、溶解、分散した。

これに重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）8.0質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。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にてTK式ホモキサーを用いて12,000 r / minで10分間攪拌し、造粒した。

20

その後、プロペラ式攪拌装置に移して100 r / minで攪拌しつつ、温度70で5時間反応させた後、温度80まで昇温し、更に5時間反応を行い、トナー粒子を製造した。重合反応終了後、該粒子を含むスラリーを冷却し、スラリーの10倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。上記トナー粒子100質量部に対して、流動性向上剤として、ジメチルシリコンオイル（20質量%）で処理され、トナー粒子と同極性（負極性）に摩擦帯電する疎水性シリカ微粉体（個数平均1次粒子径：10 nm、BET比表面積：170 m² / g）2.0質量部をヘンシェルミキサー（三井三池製）で3,000 r / minで15分間混合してトナー（A）を得た。トナー（A）の物性を表1に示す。

30

【0063】

（実施例2）

実施例1において、PR122を5質量部に変更し、更に着色剤としてPR150を3質量部添加することを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー（B）を得た。トナー（B）の物性を表1に示す。

【0064】

（実施例3）

実施例1において、PR122をPR192に変更することを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー（C）を得た。トナー（C）の物性を表1に示す。

【0065】

40

（実施例4）

実施例1において、PR122をPR202に変更することを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー（D）を得た。トナー（D）の物性を表1に示す。

【0066】

（実施例5）

実施例1において、PR122をPR122とPV19の混晶体（質量比でPR122：PV19 = 75：25）に変更することを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー（E）を得た。トナー（E）の物性を表1に示す。

【0067】

（実施例6）

50

実施例 1 において、Zn フタロシアニンを Cr フタロシアニンに変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (F) を得た。トナー (F) の物性を表 1 に示す。

【0068】

(実施例 7)

実施例 1 において、Zn フタロシアニンを Fe フタロシアニンに変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (G) を得た。トナー (G) の物性を表 1 に示す。

【0069】

(実施例 8)

実施例 1 において、Zn フタロシアニンを Co フタロシアニンに変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (H) を得た。トナー (H) の物性を表 1 に示す。

【0070】

(実施例 9)

実施例 1 において、Zn フタロシアニンを Mn フタロシアニンに変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (I) を得た。トナー (I) の物性を表 1 に示す。

【0071】

(実施例 10)

実施例 1 において、PR122 の添加量を 3 質量部、Zn フタロシアニンの添加量を 0.0015 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (J) を得た。トナー (J) の物性を表 1 に示す。

【0072】

(実施例 11)

実施例 1 において、Zn フタロシアニンの添加量を 2.8 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (K) を得た。トナー (K) の物性を表 1 に示す。

【0073】

(実施例 12)

実施例 1 において、PR122 の添加量を 33 質量部、Zn フタロシアニンの添加量を 3.05 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (L) を得た。トナー (L) の物性を表 1 に示す。

【0074】

(実施例 13)

実施例 1 において、PR122 の添加量を 0.4 質量部、Zn フタロシアニンの添加量を 0.0009 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (M) を得た。トナー (M) の物性を表 1 に示す。

【0075】

(実施例 14)

実施例 1 において、極性樹脂を Tg が 74 のスチレン - ブチルアクリレート - メチルメタクリレート - マレイン酸モノブチル (スチレン / ブチルアクリレート / メチルメタクリレート / マレイン酸モノブチル = 82.35 / 13.50 / 2.50 / 1.65、Mp = 15, 000、Mw = 112, 000、Tg = 74、Mw / Mn = 2.87) に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (N) を得た。トナー (N) の物性を表 1 に示す。

【0076】

(実施例 15)

実施例 1 において、極性樹脂を Tg が 128 のスチレン - メチルメタクリレート - アクリロイルモルホリン (スチレン / メチルメタクリレート / アクリロイルモルホリン = 3.

10

20

30

40

50

00/30.00/67.00、 $M_p = 18$ 、000、 $M_w = 102$ 、000、 $T_g = 128$ 、 $M_w/M_n = 5.66$)に変更することを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー(O)を得た。トナー(O)の物性を表1に示す。

【0077】

(実施例16)

実施例1において、温度70で5時間反応させるところを温度85で5時間反応させることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー(P)を得た。トナー(P)の物性を表1に示す。

【0078】

(実施例17)

実施例1において、温度70で5時間反応させるところを温度45で5時間反応させることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー(Q)を得た。トナー(Q)の物性を表1に示す。

【0079】

(実施例18)

実施例1において、スルホン酸基含樹脂を添加しないことを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー(R)を得た。トナー(R)の物性を表1に示す。

【0080】

(実施例19)

実施例19では以下に記した乳化凝集法によってトナーを製造した。

〔樹脂微粒子分散液の調製〕

- ・スチレン 69.0質量部
- ・n-ブチルアクリレート 31.0質量部
- ・スルホン酸基含有樹脂(アクリベースFCA-1001-NS、藤倉化成製) 0.7質量部

上記の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤(ノニポール400、花王製)6質量部、アニオン性界面活性剤(ネオゲンSC、第一工業製薬製)10質量部をイオン交換水500質量部に溶解したものをフラスコ中に収容した。そして上記の混合溶液を添加して分散し乳化して、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4質量部を溶解したイオン交換水溶液50質量部を投入した。次いで、系内を十分に窒素で置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで系内が温度70になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。これによりアニオン性樹脂微粒子分散液を得た。

〔着色剤粒子分散液の調製〕

- ・PR122 7.0質量部
- ・Znフタロシアニン 0.0375質量部
- ・非イオン性界面活性剤(ノニポール400、花王製) 1.0質量部
- ・イオン交換水 100.0質量部

上記成分を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA製ウルトラタラックス)により10分間分散し、着色剤粒子分散液を得た。

〔離型剤粒子分散液の調製〕

- ・融点が77の炭化水素系ワックス(HNP-51、日本精蠟社製) 8.0質量部
- ・カチオン性界面活性剤(サニゾールB50、花王製) 5.0質量部
- ・イオン交換水 200.0質量部

上記成分を温度95に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、離型剤粒子分散液を得た。

〔シェル形成用微粒子分散液の調整〕

実施例1で用いた極性樹脂20.0質量部を酢酸エチル50.0質量部に溶解させた。その溶解液をIKA製ウルトラタラックスT50で乳化させながら、温度80で加熱して6時間保持することで脱溶剤を行い、シェル形成用微粒子分散液を得た。

〔トナー粒子の作成〕

上記樹脂微粒子分散液、上記着色剤粒子分散液、上記離型剤粒子分散液、及びポリ塩化アルミニウム 1.2 質量部を混合して、丸型ステンレス製フラスコ中で I K A 製のウルトララックス T 5 0 を用い十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら温度 5 1 まで加熱した。温度 5 1 で 6 0 分保持した後、ここに上記シェル形成用微粒子分散液を添加した。その後、濃度 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて系内の pH を 6.5 に調整した後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁力シールして攪拌を継続しながら温度 9 7 まで加熱して 3 時間保持した。反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を行った。これをさらに温度 4 0 のイオン交換水 3 L を用いて再分散し、1 5 分間 3 0 0 r p m で攪拌・洗浄した。この洗浄操作をさらに 5 回繰り返した後、ヌッチェ式吸引濾過により No. 5 A ろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を 1 2 時間継続してトナー粒子を得た。以下のトナー粒子の処理方法は実施例 1 と同様にして製造し、トナー (R) を得た。トナー (R) の物性を表 1 に示す。

10

【 0 0 8 1 】

(比較例 1)

実施例 1 において、Z n フタロシアニンを添加しないことを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (a) を得た。トナー (a) の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

(比較例 2)

実施例 1 において、Z n フタロシアニンの添加量を 4 質量部にし、極性樹脂を添加しないことを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (b) を得た。トナー (b) の物性を表 1 に示す。

20

【 0 0 8 3 】

(比較例 3)

実施例 1 において、Z n フタロシアニンを M g フタロシアニンに変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、トナー (c) を得た。トナー (c) の物性を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

	トナーNo.	着色剤		金属フタロシアニン類		Z(25)	Z(50)	極性樹脂の T _g	キナクリドン骨格 を有する着色剤 と金属フタロシア ニン類の比	トナー製法
		種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)					
実施例1	A	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	65	32	89	187	懸濁法
実施例2	B	PR122/PR150	5/3	Znフタロシアニン	0.0375	62	26	89	107	懸濁法
実施例3	C	PR192	7	Znフタロシアニン	0.0375	75	36	89	187	懸濁法
実施例4	D	PR202	7	Znフタロシアニン	0.0375	72	35	89	187	懸濁法
実施例5	E	PR122/PV19(混晶体)	7	Znフタロシアニン	0.0375	66	30	89	187	懸濁法
実施例6	F	PR122	7	Crフタロシアニン	0.0375	64	28	89	187	懸濁法
実施例7	G	PR122	7	Feフタロシアニン	0.0375	62	29	89	187	懸濁法
実施例8	H	PR122	7	Coフタロシアニン	0.0375	63	29	89	187	懸濁法
実施例9	I	PR122	7	Mnフタロシアニン	0.0375	62	30	89	187	懸濁法
実施例10	J	PR122	3	Znフタロシアニン	0.0015	61	11	89	2000	懸濁法
実施例11	K	PR122	7	Znフタロシアニン	2.8	79	49	89	3	懸濁法
実施例12	L	PR122	33	Znフタロシアニン	3.05	86	47	89	11	懸濁法
実施例13	M	PR122	0.4	Znフタロシアニン	0.0009	62	13	89	444	懸濁法
実施例14	N	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	65	32	74	187	懸濁法
実施例15	O	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	65	32	128	187	懸濁法
実施例16	P	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	61	8	89	187	懸濁法
実施例17	Q	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	87	52	89	187	懸濁法
実施例18	R	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	62	28	89	187	懸濁法
実施例19	S	PR122	7	Znフタロシアニン	0.0375	62	29	89	187	乳化凝集法
比較例1	a	PR122	7	Znフタロシアニン	0	55	33	89	-	懸濁法
比較例2	b	PR122	7	Znフタロシアニン	4	93	61	-	2	懸濁法
比較例3	c	PR122	7	Mgフタロシアニン	0.0375	50	30	89	187	懸濁法

【0085】

以下に本発明の評価方法および評価基準について説明する。

< 現像性に関する評価 >

(1) カブリ/画像濃度について

図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置において、現像器に実施例及び比較例記載のトナーを250g充填したものを作り、常温常湿(温度23℃、湿度60%RH

）環境下にて24時間放置する。この際、転写紙も同様に放置する。なお、現像性に関する評価では転写紙としてはXerox 4200 (75 g / m²紙)を用いた。その後、常温常湿（温度23℃、湿度60%RH）環境下にて図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置を図3のユニットb部に装着し、マゼンタ単色モードにてプロセススピードを250 mm / sとして実施した。この条件下で、印字比率2%のチャートにて連続出力を実施する。現像性に関する評価は初期 / 10,000枚 / 20,000枚の時点で実施し、以下の方法で画像濃度 / カブリの確認をする。

【0086】

(1-1) カブリ

カブリの評価方法は白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER M ODELT C-6DS」(東京電色製)により測定した。プリントアウト画像の白地部分の白色度(反射率Ds(%))と転写紙の白色度(平均反射率Dr(%))の差から、カブリ濃度(%) (= Dr(%) - Ds(%))を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。A、BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、Dは使用上問題となるレベルである。

A : 0.5%未満

B : 0.5%以上1.0%未満

C : 1.0%以上1.5%未満

D : 1.5%以上5.0%未満

【0087】

(1-2) 画像濃度

画像濃度は「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分の画像に対する相対濃度を測定した。A、BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、Dは使用上問題となるレベルである。

A : 1.40以上

B : 1.30以上、1.40未満

C : 1.20以上、1.30未満

D : 1.10以上、1.20未満

【0088】

< 転写性に関する評価 >

(2) 転写効率 / 転写均一性について

現像性に関する評価と同様に、図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置において、実施例及び比較例記載のトナーを250 g充填したものを作り、高温高湿（温度30℃ / 湿度85%RH）環境下にて24時間放置する。この際、転写紙も同様に放置する。その後、図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置を図3のユニットb部に装着し、マゼンタ単色モードにて高温高湿（温度30℃ / 湿度85%RH）環境下、プロセススピードを200 mm / sとして実施した。印字比率2%のチャートにて連続出力を実施する。転写効率 / 転写均一性の評価は初期 / 10,000枚 / 20,000枚の時点で実施した。

【0089】

(2-1) 転写効率

転写紙としてXerox 4200 (75 g / cm²紙)を用い、ベタ全域画像(トナーのり量0.55 mg / cm²)を1枚出力中(転写工程中)に強制的に本体電源を切る。そして感光ドラム上の転写前トナーと、転写材に転写されたトナーの単位面積当たりの重量を測定し、以下式にて転写効率を測定する。A、BおよびCは使用上問題とならないレベルであるが、Dは使用上問題となるレベルである。

転写効率 = 100 × (転写材に転写されたトナー / 感光ドラム上の転写前トナー)

A : 90%以上

B : 82%以上90%未満

C : 75%以上82%未満

D : 75 % 未満

【0090】

(2 - 2) 転写均一性

トナー載り量 0.20 mg/cm^2 のハーフトーン全域画像を、転写紙として Xerox 4200 (75 g/cm^2 紙) 及び Fox River Bond (90 g/cm^2 紙) を用いて評価した。以下に判定基準を示す。

A : Xerox 4200 及び Fox River Bond とともに良好な転写均一性を示しており、使用上全く問題ないレベル。

B : Fox River Bond にて転写均一性の若干劣るものが認められるものの、使用上問題ないレベル。

10

C : Fox River Bond にて転写均一性の若干劣るものが認められるものの、使用上問題となる可能性が低いレベル。

D : Fox River Bond にて転写均一性の劣るものが認められるため、使用上問題となる可能性が高いレベル。

【0091】

< 定着性に関する評価 >

(3) 低温定着性 / 画像光沢性について

図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置において、現像器に実施例及び比較例記載のトナーを 250 g 充填したものを作り、常温常湿 (温度 23°C 、湿度 $60\% \text{ RH}$) 環境下にて24時間放置する。この際、転写紙も同様に放置する。その後、常温常湿 (温度 23°C 、湿度 $60\% \text{ RH}$) 環境下にて図2に示す接触1成分現像システムの画像形成装置を図3のユニットb部に装着し、マゼンタ単色モードにてプロセススピードを 200 mm/s として未定着画像を出力した。

20

【0092】

(3 - 1) 低温定着性

転写材として、複写機用普通紙 (64 g/m^2 紙) を使い、トナー載り量が 0.6 mg/cm^2 のベタ画像をのせた未定着画像を得た。これを、IRC3200 (キヤノン株式会社製) の定着機を用いてプロセススピードを 250 mm/s にて定着させた。定着温度は温度 130 乃至 200 の範囲を5 間隔で実施した。その画像を 4.9 kPa の荷重をかけたシルボン紙で5回往復し、濃度低下率が 20% 以上となる温度を定着下限温度として評価した。A、B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D は使用上問題となるレベルである。

30

A : 定着下限温度が、 145 未満

B : 定着下限温度が、 145 以上、 155 未満

C : 定着下限温度が、 155 以上、 165 未満

D : 定着下限温度が、 165 以上、 175 未満

【0093】

(3 - 2) 画像光沢性

転写材として、Xerox 4200 (75 g/m^2 紙) を使い、トナー載り量が 0.5 mg/cm^2 のベタ画像をのせた未定着画像を得た。これを、IRC3200 (キヤノン株式会社製) の定着機を用いて、プロセススピードを 100 mm/s 、定着温度を温度 180 にて定着させた。「PG-3D」(日本電色工業株式会社製) を用いて、測定光学部角度 75° における画像光沢度を測定した。A、B および C は使用上問題とならないレベルであるが、D は使用上問題となるレベルである。

40

A : 25 以上

B : 20 以上、 25 未満

C : 18 以上、 20 未満

D : 15 以上、 18 未満

【0094】

(評価試験1)

50

トナー（Ａ）について上記評価を実施した結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【００９５】

（評価試験２）

トナー（Ｂ）について上記評価を実施した結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【００９６】

（評価試験３）

トナー（Ｃ）について上記評価を実施した結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【００９７】

（評価試験４）

トナー（Ｄ）について上記評価を実施した結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【００９８】

（評価試験５）

トナー（Ｅ）について上記評価を実施した結果、各項目において良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【００９９】

（評価試験６）

トナー（Ｆ）について上記評価を実施した結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【０１００】

（評価試験７）

トナー（Ｇ）について上記評価を実施した結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【０１０１】

（評価試験８）

トナー（Ｈ）について上記評価を実施した結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【０１０２】

（評価試験９）

トナー（Ｉ）について上記評価を実施した結果、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表２に示す。

【０１０３】

（評価試験１０）

トナー（Ｊ）について上記評価を実施した結果、定着性が悪化した。この理由は、キナクリドン骨格を有する着色剤と金属フタロシアニンの添加量比が大きすぎるためであると考えられる。評価結果を表２に示す。

【０１０４】

（評価試験１１）

トナー（Ｋ）について上記評価を実施した結果、現像性が悪化した。この理由は、キナクリドン骨格を有する着色剤と金属フタロシアニン類の添加量比が小さすぎるためであると考えられる。評価結果を表２に示す。

【０１０５】

（評価試験１２）

トナー（Ｌ）について上記評価を実施した結果、現像性及び転写性が悪化した。この理由はＺｎフタロシアニンの添加量が多すぎるためであると考えられる。評価結果を表２に示す。

【０１０６】

10

20

30

40

50

(評価試験 1 3)

トナー (M) について上記評価を実施した結果、現像性が悪化した。この理由は、金属フタロシアニン類の添加量が少なすぎるためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

(評価試験 1 4)

トナー (N) について上記評価を実施した結果、定着性が悪化した。この理由は、極性樹脂の T g が低すぎるためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

(評価試験 1 5)

トナー (O) について上記評価を実施した結果、現像性及び定着性が悪化した。この理由は、極性樹脂の T g が高すぎるためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 9 】

(評価試験 1 6)

トナー (P) について上記評価を実施した結果、定着性 (画像光沢性) が悪化した。この理由は、トナーの Z (5 0) の値が低すぎるために高温オフセットが発生し画像光沢性が悪化したものと考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

(評価試験 1 7)

トナー (Q) について上記評価を実施した結果、定着性が悪化した。この理由は、トナーの Z (5 0) の値が高すぎるためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 1 】

(評価試験 1 8)

トナー (R) について上記評価を実施した結果、現像性と転写性が悪化した。この理由は、スルホン酸基含有樹脂を添加しないためにトナーの帯電不良が発生したためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

(評価試験 1 9)

トナー (S) について上記評価を実施した結果、乳化凝集法でトナーを製造しても、各項目において概ね良好な結果が得られた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

(比較評価試験 1)

トナー (a) について上記評価を実施した結果、特に現像性が著しく悪化した。これは Z n フタロシアニンを添加しなかったためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

(比較評価試験 2)

トナー (b) について上記評価を実施した結果、初期において定着性が著しく悪化していたので、2 万枚のプリントアウト評価を実施しなかった。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

(比較評価試験 3)

トナー (c) について上記評価を実施した結果、現像性及び転写性が著しく悪化した。これは M g フタロシアニンを使用したためであると考えられる。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	トナー	現像性に関する評価		転写性に関する評価		定着性に関する評価	
		カブリ	画像濃度	転写効率	転写均一性	低温定着性	画像光沢性
評価試験1	A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験2	B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験3	C	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験4	D	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験5	E	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験6	F	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A	A
評価試験7	G	A/A/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A	A	A
評価試験8	H	A/A/B	A/A/B	A/B/B	A/A/A	A	A
評価試験9	I	A/A/A	A/A/A	B/B/B	A/A/A	A	A
評価試験10	J	B/B/B	B/B/B	B/B/B	B/B/B	C	A
評価試験11	K	B/B/B	B/B/C	B/B/B	B/B/B	A	A
評価試験12	L	B/B/C	B/B/C	B/B/B	B/B/C	A	A
評価試験13	M	A/B/C	B/B/C	A/B/B	A/B/B	A	A
評価試験14	N	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B	C
評価試験15	O	A/B/C	B/B/C	A/A/C	A/B/C	A	A
評価試験16	P	B/B/B	B/B/B	B/B/B	B/B/B	A	C
評価試験17	Q	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B	C
評価試験18	R	B/C/C	B/C/C	B/B/C	B/C/C	B	B
評価試験19	S	B/B/B	B/B/B	B/B/B	B/B/B	B	B
比較評価試験1	a	A/B/D	A/A/D	A/B/C	A/B/C	A	A
比較評価試験2	b	-	-	-	-	D	D
比較評価試験3	c	B/C/D	A/C/D	B/C/D	B/C/C	A	A

現像性/転写性に関する評価結果は初期/1万枚/2万枚を示す。

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図1】トナーの微小圧縮試験における荷重 - 変位曲線である。

【図2】電子写真装置の現像部の拡大図である。

【図3】本発明のトナーを評価するのに用いた電子写真装置である。

【符号の説明】

【0118】

- 10 潜像担持体
- 11 潜像担持体接触帯電部材
- 12 電源
- 13 現像ユニット
- 14 トナー担持体
- 15 トナー供給ローラ
- 16 規制部材
- 17 非磁性トナー

10

20

30

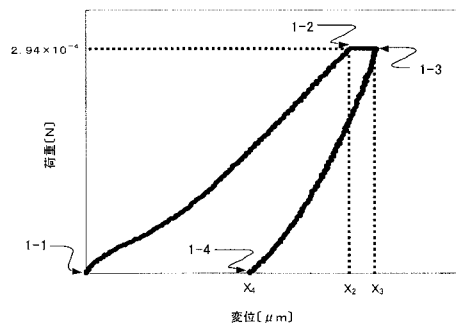
40

50

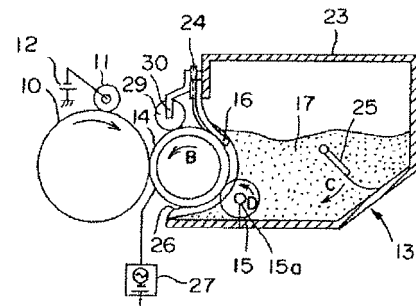
2 3	現像剤容器
2 4	規制部材支持板金
2 9	帯電ローラ
3 0	抑圧部材
1 0 1 a ~ d	感光ドラム
1 0 2 a ~ d	一次帯電手段
1 0 3 a ~ d	レーザービーム露光手段
1 0 4 a ~ d	現像部
1 0 6 a ~ d	クリーニング手段
1 0 8 b	給紙ローラ
1 0 8 c	レジストローラ
1 0 9 a	静電吸着搬送ベルト
1 0 9 b	駆動ローラ
1 0 9 c、e	固定ローラ
1 0 9 d	テンションローラ
1 1 0	定着器
1 1 0 c	排出ローラ
1 1 3	排出トレー
S	記録媒体

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 勝田 恭史
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 森木 裕二
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 中山 憲一
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 渡辺 俊太郎
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
- Fターム(参考) 2H005 AA06 AA21 AB06 CA13 CA14 CA21