

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4666082号
(P4666082)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl.		F I			
GO3G	9/08	(2006.01)	GO3G	9/08	365
GO3G	9/087	(2006.01)	GO3G	9/08	381
			GO3G	9/08	391

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-29627 (P2009-29627)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2010-186014 (P2010-186014A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成22年8月26日 (2010. 8. 26)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成21年8月24日 (2009. 8. 24)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	柳田 和彦
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー、電子写真用現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、及び画像形成装置

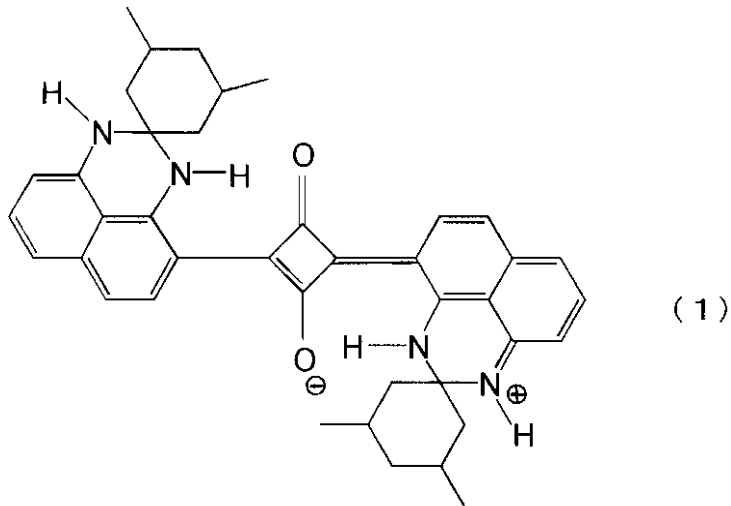
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂と赤外線吸収剤とを含有し、

前記赤外線吸収剤の少なくとも1種は、下記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリウム色素であることを特徴とする電子写真用トナー。

【化 1】



10

【請求項 2】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、Cuターゲットで波長が1.5405のX線照射により測定される粉末X線回折スペクトルにおけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、少なくとも 9.9° 、 13.2° 、 19.9° 、 20.8° 、 23.0° に回折ピークを示す結晶性粒子であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

20

【請求項 3】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、体積平均粒子径D50が80nm以上200nm以下であり、16%体積粒子径が40nm以上であり、84%体積粒子径が300nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】

乳化重合凝集法で製造され、形状係数SF1が120以上140以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

30

【請求項 5】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の含有量は、0.5質量%以上2質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】

請求項1に記載の電子写真用トナーを含むことを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 7】

請求項1に記載の電子写真用トナーを収容することを特徴とするトナーカートリッジ。

【請求項 8】

現像剤保持体を少なくとも備え、請求項6に記載の電子写真用現像剤を収容することを特徴とするプロセスカートリッジ。

40

【請求項 9】

像保持体と、
 該像保持体表面を帯電する帯電手段と、
 帯電された前記像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
 前記像保持体の表面に形成された静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、
 前記像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写手段と、
 を有し、
 前記現像剤は、請求項6に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真用トナー、電子写真用現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

文書中に肉眼では区別しにくい、その意味で不可視なパターンを形成することにより、情報を埋め込む技術が知られている。そのパターンを読み取る為に赤外線吸収を利用することが行われており、通常のトナーによる画像と、具体的な物質は開示されていないが赤外線吸収材料含有トナーによる画像が、並列又は重ねて形成されて、かつ上記2種の画像領域が肉眼で判別不能又は判別困難となるよう画像を記録することが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0003】

また、酸化イッテルビウム化合物などの希土類金属を含有する材料を利用する方法（例えば、特許文献2及び3参照）が提案されている。更に、銅リン酸結晶化ガラスを含有する赤外線吸収材料を利用する等、無機の材料による方法が提案されている（例えば、特許文献4及び5参照）。

【0004】

一方、不可視な赤外線吸収材料における有機材料としては、アミニウム化合物（例えば、特許文献6参照）や、クロコニウム色素（例えば、特許文献7参照）が挙げられる。また、750nm以上1100nm以下に分光吸収極大波長を有し、かつ650nmにおける吸光度が、該分光吸収極大波長における吸光度の5%以下である赤外線吸収材料を含有することを特徴とする有機材料が提案されている（例えば、特許文献8参照）。更に最近ではポリメチン化合物（例えば、特許文献9参照）や、メタロキシフタロシアニン（例えば、特許文献10参照）が提案されている。

20

【0005】

また、可視のインクやトナーであっても、100ミクロン×100ミクロン程度の微細なコードパターンで、画像面積率10%以下で、コードを形成し、紙に印字することで、不可視画像が得られることが提案されている（例えば、特許文献11参照）。

30

例えば、サイズが12×12ピクセルのブロック内に9つのドット印字領域を設けて、この9つのドット印字領域の中からいずれか2つを選択して情報を表示することで、0.036ビット/ピクセルの情報が表わされる。各印字領域間には2ピクセルの間隔が置かれており、各ドットは、2ピクセル×2ピクセルで構成される。それで、この場合の画像面積率は5.56%となる。また、9つのドット印字領域からいずれか3つを選択してドット印字領域とする方法もありこの場合、情報量は0.071ビット/ピクセルであり、画像面積率は8.33%となる。

【0006】

一方、ハロゲン化銀感光材料用の赤外吸収組成物に用いられるスクアリリウム化合物が提案されている（例えば、特許文献12参照）。

40

【特許文献1】特開2001-265181号公報

【特許文献2】特開平9-77507号公報

【特許文献3】特開平9-104857号公報

【特許文献4】特開平7-53945号公報

【特許文献5】特開2003-186238号公報

【特許文献6】特開平7-271081号公報

【特許文献7】特開2001-294785号公報

【特許文献8】特開2002-146254号公報

【特許文献9】特開2004-59581号公報

【特許文献10】特表2005-537319号公報

50

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 7 - 1 7 9 1 1 1 号公報

【特許文献 1 2】特開平 1 0 - 2 0 4 3 1 0 号広報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高く、耐光性に優れた電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題は、以下の本発明により達成される。

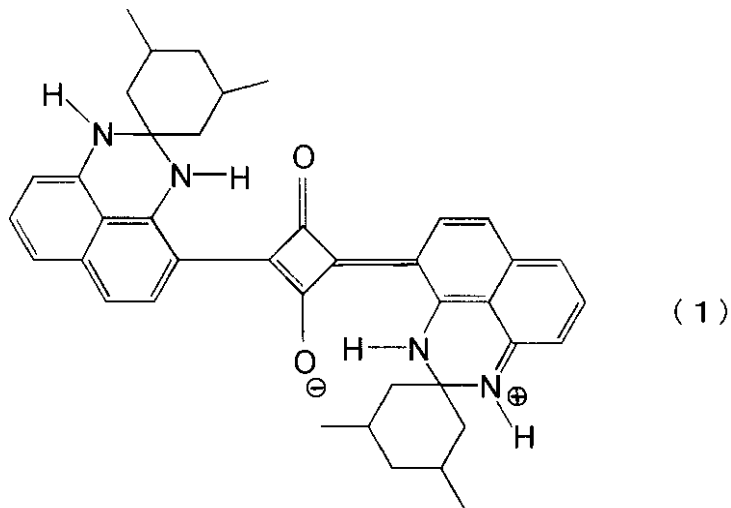
10

すなわち、請求項 1 に係る発明は、
結着樹脂と赤外線吸収剤とを含有し、

前記赤外線吸収剤の少なくとも 1 種は、下記構造式 (1) で表されるペリミジン系スクアリリウム色素であることを特徴とする電子写真用トナーである。

【0009】

【化 1】



20

30

【0010】

請求項 2 に係る発明は、

前記構造式 (1) で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、Cuターゲットで波長が 1.5405 の X 線照射により測定される粉末 X 線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ($2 \pm 0.2^\circ$) が、少なくとも 9.9° , 13.2° , 19.9° , 20.8° , 23.0° に回折ピークを示す結晶性粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナーである。

【0011】

請求項 3 に係る発明は、

40

前記構造式 (1) で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、体積平均粒子径 D50 が 80nm 以上 200nm 以下であり、16% 体積粒子径が 40nm 以上であり、84% 体積粒子径が 300nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナーである。

【0012】

請求項 4 に係る発明は、

乳化重合凝集法で製造され、形状係数 SF1 が 120 以上 140 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナーである。

【0013】

請求項 5 に係る発明は、

50

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の含有量は、0.5質量%以上2質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナーである。

【0014】

請求項6に係る発明は、

請求項1に記載の電子写真用トナーを含むことを特徴とする電子写真用現像剤である。

【0015】

請求項7に係る発明は、

請求項1に記載の電子写真用トナーを収容することを特徴とするトナーカートリッジである。

【0016】

請求項8に係る発明は、

現像剤保持体を少なくとも備えると共に、請求項6に記載の電子写真用現像剤を収容することを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0017】

請求項9に係る発明は、

像保持体と、

該像保持体表面を帯電する帯電手段と、

帯電された前記像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記像保持体の表面に形成された静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写手段と、

を有し、

前記現像剤は、請求項6に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成装置である。

【発明の効果】

【0018】

請求項1に係る発明によれば、構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素に含有しない場合に比べ、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高く、耐光性に優れた電子写真用トナーが得られる。

請求項2に係る発明によれば、本構成の結晶性粒子でない場合に比べ、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高く、耐光性に優れるという効果が顕著になる。

【0019】

請求項3に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比べ、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が更に高くなり、トナーとしての帯電特性において適正な帯電量が得られやすくなる。

請求項4に係る発明によれば、形状係数SF1が120以上140以下でない場合に比べ、100μ程度の微小な不可視コードの画像再現性が良好になり、ブレードによるクリーニング性能も良好になる。

【0020】

請求項5に係る発明によれば、本構成を有していない場合に比べ、赤外線吸収量と可視光の吸収のバランスがよく、不可視性を維持しながら読み取り可能な赤外線吸収性を有し、且つ耐光性にも優れるという効果が顕著になる。

請求項6に係る発明によれば、構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含有するトナーを含まない場合に比べ、耐光性に優れた電子写真用現像剤が得られる。

【0021】

請求項7に係る発明によれば、構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含有するトナーを収容していない場合に比べ、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高く、耐光性に優れた電子写真用トナーが供給さ

10

20

30

40

50

れる。

請求項 8 に係る発明によれば、構造式 (1) で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含有するトナーを含む現像剤を収容していない場合に比べ、耐光性に優れた画像が得られる。

【0022】

請求項 9 に係る発明によれば、構造式 (1) で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含有するトナーを含む現像剤を用いない場合に比べ、耐光性に優れた画像が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

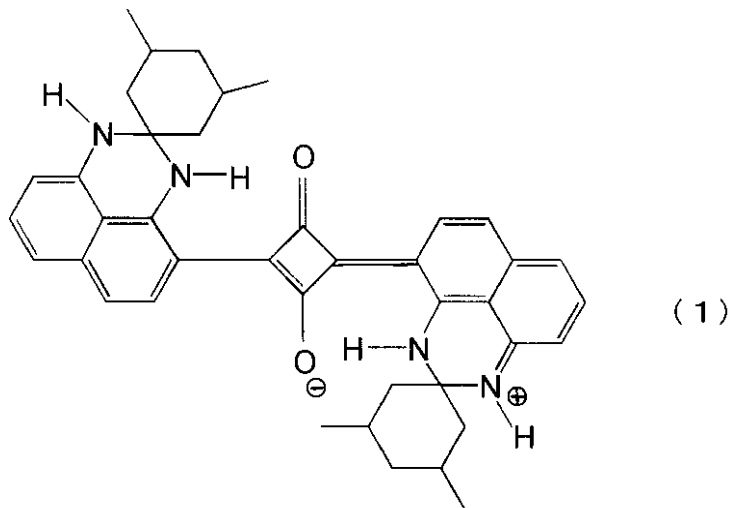
【0023】

(電子写真用トナー)

本実施形態の電子写真用トナー(以下、「本実施形態のトナー」という場合がある。)は、結着樹脂と赤外線吸収剤とを含有し、前記赤外線吸収剤の少なくとも1種は、下記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素であることを特徴とする。

【0024】

【化2】



(1)

【0025】

本実施形態のトナーは、構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含有することにより、耐光性が向上する。この理由は十分解明されていないが、その理由について以下のように考える。

光が色素に当たると、そのエネルギーを吸収して色素分子の振動を引き起こすが、この振動の振幅が大きければ分子内の弱い結合の部分の結合が切れて別々の分子になってしまい、それまでは吸収が生じていた波長での吸収が生じなくなるため、劣化という現象が発現する。

【0026】

分子が分散した色素では、分子が孤立しているためエネルギーの散逸が起こりにくく、分子内に留まったエネルギーにより分子の結合を切断しやすくなると考えられる。一方、結晶性が高い分子であれば、分子が密に集合しているため、分子間でのエネルギー移動が起こりやすく、一つの分子にエネルギーが集中することが少なくなる為、結合が切れにくくなると推察される。結晶性が高いか低いかは、分子の形や構造によると考えられるので、本骨格は同じでも置換基の種類や位置により結晶性が違ってくると考えられる。例えば、一般的に溶解性を上げるためには、置換基をより溶解性の高い基に変えることが行われており、このことは、一般的に結晶性を悪くするように作用する。

【0027】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、結晶性が高く、バイ

10

20

30

40

50

ンダー樹脂への溶解性が低いために、結合が切れにくくなり、優れた耐光性を持つと推定される。結晶性が高いか溶解性が高いかは、置換基の種類や、分子の大きさや形による結晶配列による分子間の相互作用の強さなどに依存すると考えられ、複雑であるので、分子構造だけでは予想するのは困難なこともあるが、分子構造が少しでも違えば、結晶性など大きく違ってくると考えられる。

【 0 0 2 8 】

また、前記構造式(1)で表されるこのペリミジン系スクアリリウム色素は、Cuターゲットで波長が1.5405のX線照射により測定される粉末X線回折スペクトルにおけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、少なくとも 9.9° 、 13.2° 、 19.9° 、 20.8° 、 23.0° に回折ピークを示す結晶性粒子であることが好ましい。該結晶性粒子であることにより、耐光性に優れるという効果が顕著になる。

10

【 0 0 2 9 】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、体積平均粒子径D50が80nm以上200nm以下であり、16%体積粒子径が40nm以上であり、84%体積粒子径が300nm以下であることが好ましい。

前記体積平均粒子径D50が80nm未満であると、微小な粒子が増加し粒子同士の凝集力が増して、トナー造粒中に凝集が起こりやすくなり、トナー中の色素の分散粒子径が大きくなって赤外線吸収が低下する場合がある。一方、前記体積平均粒子径D50が200nmを超えると、色素表面からの散乱光が多くなり赤外発色能力が低下する場合がある。体積平均粒子径D50は、80nm以上200nm以下であることがより好ましく、100nm以上150nm以下であることが更に好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

また、前記16%体積粒子径が40nm未満であると、微小な粒子が増加し粒子同士の凝集力が増して、トナー造粒中に凝集が起こりやすくなり、トナー中の色素の分散粒子径が大きくなって赤外線吸収が低下する場合がある。前記16%体積粒子径は、40nm以上であることがより好ましく、60nm以上であることが更に好ましい。

また、前記84%体積粒子径が300nmを超えると、粒子表面からの散乱光が多くなり赤外発色能力が低下するとなる場合がある。前記84%体積粒子径は、300nm以下であることがより好ましく、250nm以下であることが更に好ましい。

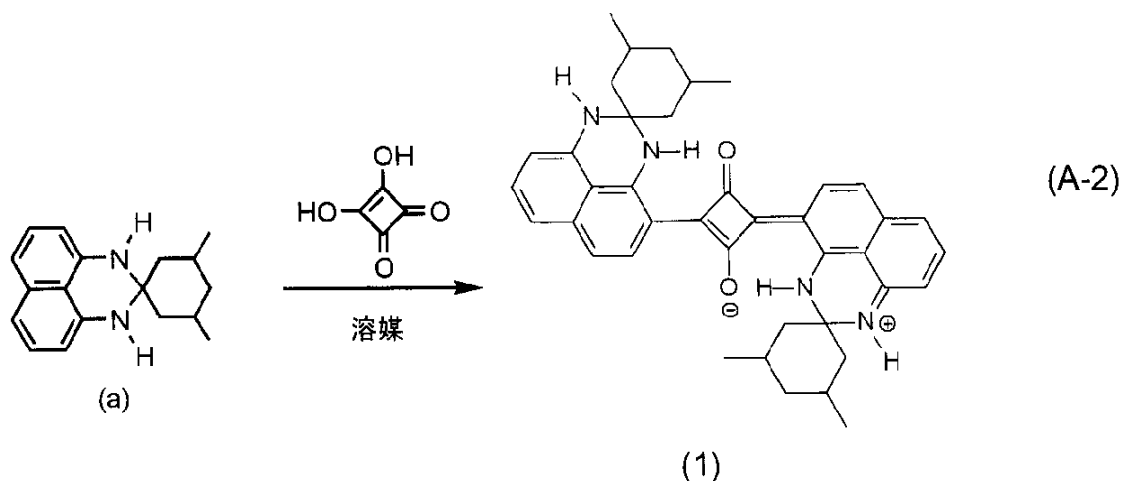
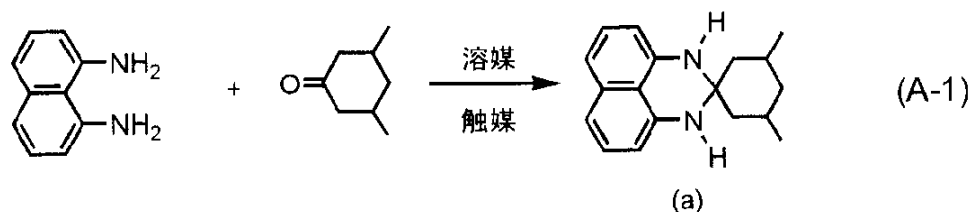
【 0 0 3 1 】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、例えば以下の反応スキームに従って得られる。

30

【 0 0 3 2 】

【化3】



【0033】

より具体的には、触媒の存在下で、1,8-ジアミノナフタレンと、3,5-ジメチルシクロヘキサノンとを、溶媒中で共沸還流の条件で反応させることにより、ペリミジン中間体(a)が得られる((A-1)工程)。

【0034】

前記(A-1)工程に使用する触媒としては、p-トルエンスルホン酸一水和物、ベンゼンスルホン酸一水和物、4-クロロベンゼンスルホン酸水和物、ピリジン-3-スルホン酸、エタンスルホン酸、硫酸、硝酸、酢酸などが挙げられる。また、前記(A-1)工程に使用する溶媒としては、アルコール、芳香族炭化水素などが挙げられる。ペリミジン中間体(a)は高速カラムクロマトグラフィーまたは再結晶により精製される。

【0035】

次に、ペリミジン中間体(a)と、3,4-ジヒドロキシシクロブタ-3-エン-1,2-ジオン(「スクアリン酸」又は「四角酸」とも呼ばれる。)とを、溶媒中で共沸還流の条件で反応させることにより、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素が得られる((A-2)工程)。該(A-2)工程は、窒素ガス雰囲気で行うことが好ましい。

【0036】

前記(A-2)工程に使用する溶媒としては、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロプロパン等のハロゲン化炭化水素、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が用いられ。また、アルコール類は単独で使用してもよいが、芳香族炭化水素、エーテル類、ハロゲン化炭化水素またはアミド類などの溶媒はアルコール類溶媒と混合して使用することが好ましい。好ましい溶媒としては、具体的には、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノールとベンゼンの混合溶媒、1-プロパノールとトルエンの混合溶媒、1-プロパノールとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶媒、2-プロパノールとベンゼンの混合溶媒、2-プロパノールとトルエンの混合溶媒、2-ブ

ロパノールとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶媒、1-ブタノールとベンゼンの混合溶媒、1-ブタノールとトルエンの混合溶媒、1-ブタノールとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶媒、2-ブタノールとベンゼンの混合溶媒、2-ブタノールとトルエンの混合溶媒、2-ブタノールとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶媒が挙げられる。混合溶媒を使う場合、アルコール類溶媒の濃度は、1容量%以上とすることが好ましく、5容量%以上75容量%以下とすることが特に好ましい。

【0037】

また、前記(A-2)工程において、3,4-ジヒドロキシシクロブタ-3-エン-1,2-ジオンに対するペリミジン誘導体(a)のモル比(ペリミジン誘導体(a)のモル数/3,4-ジヒドロキシシクロブタ-3-エン-1,2-ジオンのモル数)は、1以上4以下であることが好ましく、1.5以上3以下であることがより好ましい。当該モル比が1未満の場合には前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の収率が低下する場合があります、また、4を超えるとペリミジン誘導体(a)の利用効率が悪くなって、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の分離・精製が困難となる場合がある。

10

【0038】

更に、前記(A-2)工程は、脱水剤を用いると反応時間が短縮し、また、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の収率が向上する傾向にある。脱水剤としては、ペリミジン中間体(a)及び3,4-ジヒドロキシシクロブタ-3-エン-1,2-ジオンと反応しないものであれば特に制限されないが、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリプロピル、オルト蟻酸トリブチルなどのオルト蟻酸エステル、モレキュラーシーブ等が好適である。

20

【0039】

前記(A-2)工程における反応温度は使用する溶媒の種類によって異なるが、反応液の温度が60以上であることが好ましく、75以上であることが特に好ましい。例えば、1-ブタノールとトルエンの混合溶媒を用いる場合は、反応液の温度が75以上105であることが好ましい。

【0040】

また、前記(A-2)工程における反応時間は、溶媒の種類又は反応液の温度によって異なるが、例えば1-ブタノールとトルエンの混合溶媒を用いて反応液の温度を90以上105以下として反応させる場合、反応時間は2時間以上4時間以下であることが好ましい。

30

【0041】

前記(A-2)工程で生成した前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、溶媒洗浄、高速カラムクロマトグラフィーまたは再結晶により精製される。

【0042】

本実施形態のトナーにおいて、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は粒子として含有されることが好ましい。前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は分子間相互作用が大きく、それらの粒子は結晶性が高いため、当該粒子をトナーに含有させることによって、赤外発色能力及び耐光性をより高められる。

40

【0043】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の粒子は、例えば前記(A-2)工程後の精製物をテトラヒドロフランに溶かして、その溶液を、注射器等を用いて、氷冷した蒸留水に攪拌しながら注入して沈殿物を生成させ、その沈殿物を吸引濾過により濾取し、蒸留水で洗浄した後、真空乾燥することによって得られる。このとき、溶液中における前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の濃度、溶液の注入速度、蒸留水の量又は温度、攪拌速度等を調整することにより、得られる沈殿物の粒子径を所望の範囲内とする。

【0044】

また、沈殿物が二次凝集している場合には、ビーズミルや、ボールミルなど既存の微細

50

化装置で二次凝集をほぐし、トナーに最適な粒子となる。

【0045】

本実施形態のトナーは、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素以外の成分が更に含有してもよいが、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の含有量が、トナーの全質量の0.3質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上2質量%以下がより好ましい。前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素の含有量が0.3質量%よりも小さい場合には、近赤外光吸収能力が不足する場合があります、3質量%よりも大きい場合には、黄色みの色調が強くなり、不可視トナーを用いて形成される画像の不可視性が損なわれる場合がある。

【0046】

前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素は、750nm以上1000nm以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高く、その一方で、情報の不可視性の観点からは、400nm以上750nm以下の可視光波長領域における吸光度が十分に低い。従って、前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素を含む本実施形態のトナーは、不可視トナーとしてこのましく用いられる。この不可視トナーとして用いたときに、耐光性に優れるという効果が特に発揮される。

【0047】

本実施形態のトナーに含有される結着樹脂は、従来よりトナーに用いられている結着樹脂が用いられ、特に制限されない。具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和酸単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類などの単量体などの単独重合体、それらの単量体を2種以上組み合わせた共重合体、又はそれらの混合物、さらには、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、又は、それらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等が挙げられる。

【0048】

また、水中で樹脂や顔料の粒子を凝集合一させる製法や、ケミカルトナーと呼ばれる分野でも、低温定着性や画像強度を付与するためにスチレンアクリル樹脂に代わってポリエステル樹脂が使用されるようになってきた。この場合のポリエステル樹脂としては、主として多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られるものが好ましい。非晶性ポリエステル樹脂は、樹脂の酸価の調整や、イオン性界面活性剤などを用いて乳化分散することにより樹脂粒子分散液を容易に調製される。

【0049】

前記多価カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類が挙げられる。これらの多価カルボン酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用することが好ましく、また良好なる定着性を確保するために架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジカルボン酸とともに3価以上のカルボン酸(トリメリット酸やその酸無水物等)を併用することが好ましい。これらの多価カルボン酸は1種または2種以上を併用して用いてもよい。

【0050】

前記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ

10

20

30

40

50

エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどの脂肪族ジオール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環式ジオール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール類が挙げられる。これら多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、更には芳香族ジオールがより好ましい。

また、良好な定着性を確保するため、架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジオールとともに3価以上の多価アルコール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール）を併用してもよい。これら多価アルコールは1種又は2種以上を併用して用いられる。

【0051】

なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸および/またはモノアルコールを加えて、重合末端のヒドロキシル基および/またはカルボキシル基をエステル化し、ポリエステル樹脂の酸価を調整してもよい。

前記モノカルボン酸としては酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸等を挙げることができ、モノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2エチルヘキサノール、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。

【0052】

また、本実施形態のトナーは、離型剤及び離型剤樹脂の少なくとも一方を含有してもよい。この離型剤又は離型剤樹脂は、上記の結着樹脂成分の一部として添加してもよい。ここで用いる離型剤として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等のような鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変性物などが挙げられる。これらのうちの少なくとも1種をトナー粒子内に含有することが好ましい。

【0053】

トナーにおける離型剤または離型剤樹脂の含有量は、1質量%以上15質量%以下の範囲が好ましく、3質量%以上12質量%以下の範囲がより好ましい。離型剤及び離型剤樹脂の添加量が、1質量%より少ないと、十分な定着ラチチュード（トナーのオフセットなしに定着される定着ロールの温度範囲）が得られない。一方、15質量%より多いと、近赤外光吸収材料の分散にムラが生じる。また、トナーの粉体流動性が悪化し、静電潜像を形成する感光体表面に遊離離型剤または離型剤樹脂が付着して、静電潜像が正確に形成できなくなる。

【0054】

本実施形態のトナーは、必要に応じて、内部添加剤として、4級アンモニウム塩、硼素含有、Znサリチル酸塩など、種々の帯電制御剤を含有してもよい。また、本実施形態のトナーを不可視トナーとして用いる場合には、可視域に吸収の少ない電荷制御材が好ましい。

【0055】

また、本実施形態のトナーは、黒以外の他の色材を添加して前記構造式(1)で表されるペリミジン系スクアリリウム色素と一緒に使用してもよい。そのときには、公知の色材を使用してもよい。例えば、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、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、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、プリリアンカーミン3

10

20

30

40

50

B、ブリリアンカーミン6B、ダイポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベنگアル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレレートなどの種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを1種又は2種以上を併せて使用してもよい。

【0056】

更に、トナーの長期保存性、流動性、現像性、転写性、クリーニング性をより向上させる為に、トナー母材に外部添加剤として、無機粉、樹脂粉を単独又は併用して用いてもよい。

【0057】

この無機粉としては例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、酸化セリウム、樹脂粉としてはPMMA、ナイロン、メラミン、ベンゾグアナミン、フッ素系等の球状粒子、そして、塩化ビニリデン、脂肪酸金属塩等の不定形粉末があげられる。これら添加剤の添加量は、不可視トナー粒子に対して、好ましくは0.5質量%以上10質量%以下の範囲、より好ましくは2質量%以上8質量%以下の範囲で添加される。

【0058】

本実施形態のトナーの製造方法としては、公知の手法が用いられるが、例えば、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、及びワックス等の離型剤とともに溶融混練し、冷却した後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法で製造される。このトナーは、流動性やクリーニング性を改善するために、必要に応じて無機粒子や有機粒子をトナー粒子表面に添加することもある。この時の混練としては、各種の加熱混練機を用いて行われる。加熱混練機としては、三本ロール型、一軸スクリュウ型、二軸スクリュウ型、パンバリーミキサー型が挙げられる。

【0059】

また、本実施形態のトナーの製造方法は、上記混練物の粉碎により製造する場合は、例えば、マイクロナイザー、ウルマックス、JET-O-マイザー、KTM(クリプトン)、ターボミジェット等により行われる。更には、その後工程として、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所製)、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)等を用いて、機械的外力を加えることで粉碎後のトナー形状が変化する。また、熱風による球形化も挙げられる。さらには、分級処理を施してトナー粒度分布を調整しても良い。

【0060】

また、乳化粒子を用いた、乳化凝集法を代表とするような、いわゆる重合法により本実施形態のトナーを製造してもよい。特に、近年は、意図的にトナー形状及び表面構造を制御する方法として特許公報2547016や特開平6-250439号公報等の乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。乳化重合凝集法は、通常1ミクロン以下の、粒子化された原材料を出発物質とするため原理的に小径トナーを効率的に製造される。この製造方法は、一般に乳化重合などにより樹脂分散液を調製する。一方溶媒に着色素を分散した着色素分散液を調製し、これらの樹脂分散液と着色素分散液を混合し、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、その後加熱することによって凝集粒子を融合合一しトナーとする製造方法であるが、通常これらの方法ではトナー表面と内部は同様の組成となるため意図的に表面組成を制御することは困難である。そこで、この問題に関しては、登録特許3141783号にみられるような乳化重合凝集法におけるトナーにおいても内部層から表面層への自由な制御を行うことにより、より精密な粒子構造制御を実現する手段が提案されてきている。

【0061】

本実施形態のトナーは、100 μ 程度の微小な不可視コードの画像再現性が良好になり、ブレードによるクリーニング性能も良好になる点で、形状係数SF1が120以上140以下であることが好ましく、125以上135以下であることがより好ましい。

ここで、形状係数SF1は次のようにして求める。まず、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーについて周囲長(ML)と投影面積(A)を測定し、(周囲長の2乗/投影面積=ML²/A)をトナーの形状係数SF1とした。

【0062】

本実施形態のトナーの体積平均粒径は、3 μ m以上10 μ mの範囲が好ましく、5 μ m以上8 μ m以下の範囲がより好ましい。体積平均粒径が、3 μ mより小さいと、静電的付着力が重力と比べて大きくなり、粉体としてハンドリングするのが困難になる場合がある。一方、体積平均粒径が、10 μ mより大きいと、画像の凹凸が大きくなり、特に通常の画像の下に埋め込まれる場合、凹凸が表面の画像に影響を与える事になり、高精細な色画像の再現が困難となる場合がある。

【0063】

本実施形態のトナーは、得られる定着画像の450nmにおける反射率が0.7以上(より好ましくは0.8以上0.95以下)であることが好ましい。一般に、再生紙(例えば、富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製GREEN100紙)の450nmにおける反射率が0.7であり、普通紙(例えば、同社製J紙)の450nmにおける反射率が0.88であり、コーティング紙(例えば、同社製JDコート紙)450nmにおける反射率が0.82であることから、定着画像の450nmにおける反射率が0.7以上であれば、不可視性を満たす。なお、上記被定着素材の反射率に応じて、赤外線吸収剤添加量を調整して、不可視トナーの定着画像の450nmにおける反射率を変更させることが好ましい。

【0064】

ここで、反射率は、本実施の形態では、日立製作所製分光光度計U-4000測定器を用いて測定した。2cm \times 2cm四方の不可視トナーの画像をサンプルとして測定した。

【0065】

(電子写真用現像剤)

本実施形態の電子写真用現像剤は、既述の本実施形態のトナーを含むことを特徴とする。既述の本実施形態のトナーは、そのままこれを用いて一成分系現像剤としてもよいし、公知のキャリアと組み合わせて二成分系現像剤としてもよい。本実施形態の電子写真用現像剤としては二成分系現像剤であることが好ましい。

本実施形態の電子写真用現像剤が二成分系現像剤である場合、公知の手法により、キャリアと、本実施形態のトナーと、を混合処理することにより得られる。

【0066】

以下に、本実施形態のトナーが不可視トナーである二成分系現像剤を例にとって、本実施形態の電子写真用現像剤について説明する。

現像剤中の不可視トナー濃度(TC:Toner Concentration)は、3質量%以上15質量%以下の範囲が好ましく、5質量%以上12質量%以下の範囲がより好ましい。なお、前記不可視トナー濃度(TC)は、下式で表わされる。

【0067】

$$TC(\text{wt}\%) = \left[\frac{\text{現像剤に含まれる不可視トナー質量}(g)}{\text{現像剤の総質量}(g)} \right] \times 100$$

【0068】

また、不可視トナーとキャリアとを混合して現像剤とした際の不可視トナーの電荷量は、高すぎるとトナーのキャリアに対する付着力が強くなりすぎるために、不可視トナーが現像されないといった現象が発生する場合がある。一方、電荷量が低すぎると、不可視トナーのキャリアに対する付着力が弱くなり遊離トナーによるトナークラウドが発生し、画像形成時においてカブリとなり読み取りに影響を及ぼす場合がある。

【0069】

このため、良好な現像を行うという観点からは、現像剤中の不可視トナーの電荷量は絶対値で、 $20 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上 $80 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下の範囲が好ましく、 $30 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上 $40 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下の範囲がより好ましい。

【0070】

キャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアが用いられる。キャリアとしては例えば、芯材表面に被覆樹脂を被覆した樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアが挙げられる。またキャリアは、マトリックス樹脂に導電材料などが分散された樹脂分散型キャリアであってもよい。

【0071】

キャリアに使用される被覆樹脂・マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

導電材料としては、金属（例えば、金、銀、銅等）、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

また、キャリアの芯材としては、磁性酸化物（例えば、フェライト、マグネタイト等）、ガラスビーズ等が挙げられるが、キャリアを磁気ブラシ法に用いるためには、キャリアの芯材は磁性材料であることが好ましい。キャリアの芯材の体積平均粒子径としては、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。

【0074】

またキャリアの芯材の表面に樹脂被覆するには、被覆樹脂、及び必要に応じて各種添加剤を適当な溶媒に溶解した被覆層形成用溶液により被覆する方法が挙げられる。溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂、塗布適正等を勘案して適宜選択すればよい。

【0075】

具体的な樹脂被覆方法としては、（１）キャリアの芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、（２）被覆層形成用溶液をキャリアの芯材表面に噴霧するスプレー法、（３）キャリアの芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、（４）ニードルコーター中でキャリアの芯材と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードルコーター法が挙げられる。

【0076】

キャリアを含んだ現像剤における、トナーとキャリアの混合比（トナー/キャリア、質量比）としては、 $1/100$ 以上 $30/100$ 以下の範囲が好ましく、 $3/100$ 以上 $20/100$ 以下の範囲がより好ましい。

【0077】

（画像形成方法）

次に、好ましい態様である本実施形態のトナーを用いた不可視画像の形成について説明する。該不可視画像の形成は、画像出力媒体表面に、a) 不可視画像のみが設けられ、b) 不可視画像と可視画像とが順次積層されて設けられ、c) 不可視画像と可視画像とが前記画像出力媒体表面の異なる領域に別々に設けられてなり、少なくともa)、b)、c)から選ばれる1つの画像を有し、a)、b)、c)の少なくともいずれかの不可視画像が2次元パターンからなる画像形成方法であって、前記不可視画像が、本実施形態のトナーにより形成されることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

なお、本実施形態において、「不可視画像」とは、赤外域において、CCD等の読み取り装置により認識される画像であると共に、不可視画像を形成する不可視トナーが可視光領域における特定の波長の吸収に起因する発色性を有さないために、可視域において、目視により認識することができない（即ち、不可視である）画像を意味する。

また、「実質的に不可視とは」、不可視画像を形成する不可視トナーが可視光領域における特定の波長の吸収に起因する発色性をある程度有していたとしても、不可視コードとして100 μ m \times 100 μ m以下の大きさの画像で、コードが設定されている範囲の画像面積率が10%以下であるコード埋め込み法を用いることにより、肉眼では、画像があるととらえることが出来ず不可視と見なせる事を意味する。

10

【 0 0 7 9 】

また、「可視画像」とは、赤外域において、CCD等の読み取り装置により認識することができない画像であると共に、可視画像を形成する可視トナーが可視光領域における特定の波長の吸収に起因する発色性を有するために、可視域において、目視により認識される（即ち、可視である）画像を意味する。

【 0 0 8 0 】

本実施形態の画像形成方法により形成される不可視画像は、本実施形態のトナーを用いて形成されるために、赤外光照射により機械読み取り・複号化処理が長期にわたり安定して可能で、情報が高密度に記録される。また、前記不可視画像は、可視域において発色性が弱く、不可視もしくは不可視であるために、画像出力媒体の画像形成面に可視画像が設けられるか否かに関係なく、該画像形成面の任意の領域に形成される。

20

【 0 0 8 1 】

不可視画像の形成は、可視画像が、近赤外光領域における吸収率が5%以下である、イエロー色、マゼンタ色、シアン色、の少なくともいずれかのトナーにより形成されることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

なお、可視トナーは、イエロー、マゼンタ、シアン色以外であってもよく、レッド、ブルー、グリーン等、所望する色のトナーであってもよいが、どのような色の可視トナーにおいても、近赤外光吸収率が5%以下であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

可視トナーの近赤外光吸収率が5%以上である場合には、画像出力媒体表面に、不可視画像と、可視画像とが形成された画像形成面を、赤外光照射により機械読み取りする場合において、可視画像も、不可視画像として誤認されてしまう場合がある。特に、画像形成面の不可視画像が形成された領域を特定せずに機械読み取りする場合や、可視画像と、画像出力媒体表面と、の間に不可視画像を形成する場合においては、不可視画像の情報のみを読み取って正確に複号化することが困難になる場合がある。

30

【 0 0 8 4 】

上記したような可視トナーを得るために用いる着色素としては、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3などを代表的なものとして例示される。

40

【 0 0 8 5 】

また、不可視画像の読み取り精度を高めるためには、不可視画像を形成する不可視トナーの近赤外光吸収率は、可視画像を形成する可視トナーの近赤外光吸収率よりも15%以上大きいことが好ましく、30%以上大きいことがより好ましい。

【 0 0 8 6 】

50

ここで、近赤外光吸収率は、日立製作所製分光光度計U - 4000測定器を用いて測定した反射率から以下のような式にて求めた。本実施形態では、2cm×2cm四方の不可視トナーの画像をサンプルとして測定した。

近赤外光吸収率(850nm) = 100 - 反射率(850nm)

【0087】

不可視画像と、可視画像と、の近赤外光吸収率差が15%よりも小さい場合には、不可視画像の近赤外吸収率と、可視画像の近赤外吸収率と、の間の吸収率域において、機械読み取りする際に不可視画像か否かを識別して読み取るために一定のコントラスト(閾値)を境界として2値化处理して、不可視画像のみを認識して読み取ることが困難となる場合がある。即ち、このような場合、可視画像が、不可視画像の読み取り、さらには、不可視画像に記録された情報を正確に復号化する際の障害となってしまう場合がある。

10

【0088】

(不可視画像の具体例)

次に、本実施形態の画像形成方法により形成される不可視画像の画像構成、不可視画像の目視による認識、および、不可視画像の機械読み取り等について具体的に説明する。

【0089】

不可視画像は、本実施形態の電子写真用トナーを用いて形成されるもので、近赤外光照射により機械読み取り可能であれば特に限定されるのではないが、文字、数字、記号、模様、絵、写真等の画像からなるのは勿論、JAN、標準ITF、Code128、Code39、NW-7等と呼ばれる公知のバーコードのような2次元パターンであってもよい。

20

【0090】

本実施形態の赤外線吸収材剤を用いる場合には、100ミクロン×100ミクロン程度のコードパターンで、単位コード面積あたりのドットが打たれている領域の画像面積率が10%以下で、コードを形成する方法がより好ましい。

【0091】

なお、上記のコードの例のみならず、本実施形態において、2次元パターンとは、従来、可視で認識可能な画像として用いられてきた公知の記録方式であれば特に限定されるものではない。

【0092】

例えば、微小面積セルを幾何学的に配置させた2次元パターンを形成する方法としては、QRコードと呼ばれる2次元バーコードが挙げられる。また、微小ラインビットマップを幾何学的に配置させた2次元パターンを形成する方法としては、特開平4-233683号公報に記載の技術である、回転角度が異なる複数のパターンによるコードの形成方法が挙げられる。

30

【0093】

このような2次元パターンからなる不可視画像を画像出力媒体表面に形成することにより、容量の大きい情報、例えば、音楽情報、文章アプリケーションソフトの電子ファイル等を目視では理解できない形式で画像に埋め込むことが可能となり、より高度な機密文書あるいはデジタル/アナログ情報共有文書等の作成技術が提供される。

40

【0094】

一方、本実施形態の画像形成方法により不可視画像と共に形成される可視画像は、どのような画像であってもよく、また、その画像形成方法も、電子写真方式も含め、公知のいかなる画像形成方法を用いてもよいが、不可視画像を機械読み取りする際に精度よく読み取るために、前記可視画像の近赤外光吸収率が5%以下であることが好ましい。さらに、本実施形態の画像形成方法に用いられる画像出力媒体は、本実施形態の電子写真用トナーを用いて画像形成可能なものであれば特に限定されるものではないが、画像出力媒体表面に直接不可視画像が形成される場合には、近赤外域の波長を吸収しないものが好ましい。また、不可視トナーがチタニア粒子等の白色顔料を添加してなるものである場合は、白色または白色度の高いものが好ましい。

50

【0095】

上記のように、本実施形態の画像形成方法により、画像出力媒体表面に形成された2次元パターンからなる不可視画像は、波長780nm以上の領域、即ち肉眼で見ることができず、近赤外光領域において、特定的手段によって読み取りが可能となる。具体的な読み取り手段としては、例えば、赤外光成分を有する照明を記録用紙に照射しつつ、赤外光に感度を有するイメージセンサで記録用紙上の画像が読み取れる。

【0096】

(画像形成装置、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ)

本実施形態の画像形成装置は、像保持体と、該像保持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記像保持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記像保持体の表面に形成された静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、前記像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写手段と、前記被転写体表面に転写された転写像を定着する定着手段と、を有し、前記現像剤が既述の本実施形態の電子写真用現像剤であることを特徴とする。

10

【0097】

また、本実施形態のトナーカートリッジは、既述の本実施形態のトナーを収容することを特徴とする。

更に、本実施形態のプロセスカートリッジは、現像剤保持体を少なくとも備えと共に、既述の本実施形態の電子写真用現像剤を収容することを特徴とする。

【0098】

以下、本実施形態の画像形成装置を、不可視画像の画像を形成する場合について図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、以下の説明においては、画像形成装置の一例として、電子写真法により、不可視画像を形成する画像形成装置と、不可視画像と共に可視画像を同時に形成する画像形成装置と、を例に挙げて説明するが、本実施形態はこれらの例に限定されるものではない。

20

【0099】

図1は、本発明の画像形成方法により不可視画像を形成するための、画像形成装置の構成例を示す概略図である。図示した画像形成装置100は、像保持体101、帯電器(帯電手段)102、像書き込み装置(静電潜像形成手段)103、現像器(現像手段)104、転写ロール(転写手段)105、クリーニングブレード106等からなる画像形成手段を備えている。

30

【0100】

像保持体101は、全体としてドラム状に形成されたもので、その外周面(ドラム表面)に感光層を有している。この像保持体101は、矢印A方向に回転可能に設けられている。帯電器102は、像保持体101を一様に帯電するものである。像書き込み装置103は、帯電器102によって一様に帯電された像保持体101に像光を照射することにより、静電潜像を形成するものである。

【0101】

現像器104は、不可視トナーを収容し、この不可視トナーを、像書き込み装置103により静電潜像が形成された像保持体101表面に供給し、現像を行い、像保持体101表面にトナー像を形成する。転写ロール105は、図示しない用紙搬送手段によって矢印B方向に搬送される記録用紙(画像出力媒体)を像保持体101との間で挟持しつつ、像保持体101表面に形成された前記トナー像を記録用紙に転写するものである。クリーニングブレード106は、転写後に像保持体101表面に残った前記電子写真用トナーをクリーニング(除去)するものである。

40

【0102】

次に、画像形成装置100による不可視画像の形成について説明する。まず、像保持体101が回転駆動され、帯電器102によって像保持体101の表面が一様に帯電された後、この帯電された表面に、像書き込み装置103による像光が照射されて静電潜像が形成される。その後、現像器104によって、該静電潜像が形成された像保持体101表面

50

にトナー像が形成された後、このトナー像が転写ロール105によって記録用紙表面に転写される。このとき記録用紙に転写されずに像保持体101表面に残ったトナーは、クリーニングブレード106によりクリーニングされる。こうして記録用紙表面には、視覚的に隠蔽したい付加情報などを表わす不可視画像が形成される。

【0103】

なお、画像形成装置100によって、記録用紙表面に不可視画像が形成された面に、他の画像形成装置を用いて更に文字、数字、記号、模様、絵、写真画像などの可視画像を記録してもよい。この可視画像を記録する方法は、オフセット印刷、凸版印刷、凹版印刷等の一般的印刷手法はもちろんのこと、熱転写記録、インクジェット法、電子写真法等、公知の画像形成技術を任意に選択する。

10

【0104】

ここで、前記可視画像の形成に際しても電子写真法を用いる場合には、不可視/可視画像形成を一貫して実施することにより、生産性・機密管理性に優れた技術が提供される。

この場合の画像形成フローとしては、例えば、画像形成装置100の現像器104に、現像剤に含まれるトナーが不可視トナーのみ、イエロートナーのみ、マゼンタトナーのみ、シアントナーのみからなる現像剤を、各々収容した画像形成装置を併設し、順次画像出力媒体に重畳記録していく、一般的にタンデム方式と呼ばれる方法を用いる。

【0105】

このように、図1に示す画像形成装置を用いて記録用紙表面に不可視画像を形成したのちに、さらにその上に可視画像を形成することにより、不可視画像を、可視画像と、記録用紙表面との間に埋め込む形で形成される。

20

【0106】

図2は、不可視画像と共に可視画像を同時に形成するための画像形成装置の構成例を示す概略図である。図示した画像形成装置200は、像保持体201、帯電器(帯電手段)202、像書き込み装置(静電潜像形成手段)203、ロータリー現像装置(現像手段)204、一次転写ロール(一次転写手段)205、クリーニングブレード206、中間転写体207、複数(図では3つ)の支持ロール208, 209, 210、二次転写ロール(二次転写手段)211等を備えて構成されている。

【0107】

像保持体201は、全体としてドラム状に形成されたもので、その外周面(ドラム表面)に感光層を有している。この像保持体201は図3の矢印C方向に回転可能に設けられている。帯電器202は、像保持体201を一様に帯電するものである。像書き込み装置203は、帯電器202によって一様に帯電された像保持体201に像光を照射することにより、静電潜像を形成するものである。

30

【0108】

ロータリー現像装置204は、それぞれイエロー用、マゼンタ用、シアン用、ブラック用、不可視用のトナーを収容する5つ現像器204Y, 204M, 204C, 204K, 204Fの有するものである。本装置では、画像形成のための現像剤にトナーを用いることから、現像器204Yにはイエロー色トナー、現像器204Mにはマゼンタ色トナー、現像器204Cにはシアン色トナー、現像器4Kにはブラック色トナー、現像器204Fには不可視トナーがそれぞれ収容されることになる。このロータリー現像装置204は、上記5つの現像器204Y, 204M, 204C, 204K, 204Fが順に像保持体201と近接・対向するように回転駆動することにより、それぞれの色に対応する静電潜像にトナーを転移して可視トナー像及び不可視トナー像を形成するものである。

40

【0109】

ここで、必要とする可視画像に応じて、ロータリー現像装置204内の現像器204F以外の現像器を部分的に除去しても良い。例えば、現像器204Y、現像器204M、現像器204C、現像器204Fといった4つの現像器からなるロータリー現像装置であってもよい。また、可視画像形成用の現像器をレッド、ブルー、グリーン等の所望する色の現像剤を収容した現像器に変換して使用しても良い。

50

【0110】

一次転写ロール205は、像保持体201との間で中間転写体207を挟持しつつ、像保持体201表面に形成されたトナー像（可視トナー像又は不可視トナー像）をエンドレスベルト状の中間転写体207の外周面に転写（一次転写）するものである。クリーニングブレード206は、転写後に像保持体201表面に残ったトナーをクリーニング（除去）するものである。中間転写体207は、その内周面を、複数の支持ロール208、209、210によって張架され、矢印D方向及びその逆方向に周回可能に支持されている。二次転写ロール211は、図示しない用紙搬送手段によって矢印E方向に搬送される記録用紙（画像出力媒体）を支持ロール210との間で挟持しつつ、中間転写体207外周面に転写されたトナー像を記録用紙に転写（二次転写）するものである。

10

【0111】

画像形成装置200は、順次、像保持体201表面にトナー像を形成して中間転写体207外周面に重ねて転写するものであり、次のように動作する。すなわち、先ず、像保持体201が回転駆動され、帯電器202によって像保持体201の表面が一様に帯電された後、その像保持体201に像書き込み装置203による像光が照射されて静電潜像が形成される。この静電潜像はイエロー用の現像器204Yによって現像された後、そのトナー像が一次転写ロール205によって中間転写体207外周面に転写される。このとき記録用紙に転写されずに像保持体201表面に残ったイエロー色トナーは、クリーニングブレード206によりクリーニングされる。また、イエロー色のトナー像が、外周面に形成された中間転写体207は、該外周面にイエロー色のトナー像を保持したまま、一旦矢印D方向と逆方向に周回移動し、次のマゼンタ色のトナー像が、イエロー色のトナー画像の上に積層されて転写される位置に備えられる。

20

【0112】

以降、マゼンタ、シアン、ブラックの各色についても、上記同様に帯電器202による帯電、像書き込み装置203による像光の照射、各現像器204M、204C、204Kによるトナー像の形成、中間転写体207外周面へのトナー像の転写が順次、繰り返される。

【0113】

こうして中間転写体207外周面に対する4色のトナー像の転写が終了すると、これに続いて再び、像保持体201の表面が帯電器202によって一様に帯電された後、像書き込み装置203からの像光の照射されて静電潜像が形成される。この静電潜像は、不可視用の現像器204Fによって現像された後、そのトナー像が一次転写ロール205によって中間転写体207外周面に転写される。これにより、中間転写体207外周面には、4色のトナー像が重ね合わされたフルカラー像（可視トナー像）と不可視トナー像との両方が形成される。このフルカラーの可視トナー像及び不可視トナー像は二次転写ロール211により一括して記録用紙に転写される。これにより、記録用紙の画像形成面には、フルカラーの可視画像と不可視画像とが混在した記録画像が得られる。また、画像形成装置200を用いた本発明の画像形成方法では、前記画像形成面の可視画像と、不可視画像と、が重なる領域においては、不可視画像が、可視画像形成層と、記録用紙表面と、の間に形成される。

30

40

【0114】

図2に示す画像形成装置200を用いた画像形成では、図1に示す画像形成装置100を用いた画像形成と同様の効果に加えて、記録用紙表面に、フルカラーの可視画像の形成と、不可視画像の形成による付加情報の埋め込みと、を同時に行われるという効果が得られる。

【0115】

さらに、画像形成時における不可視画像の解像度と、可視画像の解像度と、を異なるものとすることにより、例えば、不可視画像の読み取り後のデータ処理として、可視画像の解像度に対応する周波数成分をカットするフィルタ処理を行うことにより、不可視画像に起因する信号（データ）と、可視画像に起因するノイズ信号と、を効率良く分離して、不

50

可視画像の判読を容易にする。ちなみに、画像形成時の解像度は、像書き込み装置 203 による静電潜像の書き込み周波数を制御することにより調整される。

【実施例】

【0116】

以下に本実施形態を、実施例を挙げてより具体的に説明する。但し、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例において、特にことわらない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

【0117】

(実施例1)

<赤外線吸収剤の作製>

(ISQ10の合成)

(ペリミジン系スクアリリウム色素の調製：二段階合成)

1,8-ジアミノナフタレン 4.843部(98%, 30.0mmol)、3,5-ジメチルシクロヘキサノン 3.886部(98%, 30.2mmol)、p-トルエンスルホン酸一水和物 10m部(0.053mmol)とトルエン 45部の混合液を窒素ガスの雰囲気中に攪拌しながら加熱し、5時間還流させた。反応中にできた水を共沸蒸留により除去した。反応終了後、トルエンを蒸留して得られた暗茶色固体はアセトンで抽出し、アセトンとエタノールの混合溶媒から再結晶することにより精製し、乾燥してから、茶色固体 7.48部(収率93.6%)を得た。得られた茶色固体の¹H-NMRスペクトル(CDC1₃)による分析結果を以下に示す。

¹H-NMRスペクトル(CDC1₃): = 7.25、7.23、7.22、7.20、7.17、7.15(m, 4H, H_{arom}); 6.54(d x d, J₁ = 23.05 Hz, J₂ = 7.19 Hz, 2H, H_{arom}); 4.62(br s, 2H, 2 x NH); 2.11(d, J = 12.68 Hz, 2H, CH₂); 1.75、1.71、1.70、1.69、1.67、1.66(m, 3H, 2 x CH, CH₂); 1.03(t, J = 12.68 Hz, 2H, CH₂); 0.89(d, J = 6.34 Hz, 6H, 2 x CH₃); 0.63(d, J = 11.71 Hz, 1H, CH₂)

【0118】

上記の茶色固体 4.69部(17.6mmol)、3,4-ジヒドロキシシクロブタ-3-エン-1,2-ジオン 0.913部(8.0mmol)、n-ブタノール 40部とトルエン 60部の混合液を窒素ガスの雰囲気中に攪拌しながら加熱し、3時間還流反応させた。反応中にできた水を共沸蒸留により除去した。反応終了後、大部分の溶媒を窒素ガスの雰囲気中に蒸留し、得られた反応混合物を攪拌しながら、120部のヘキサンを加えた。できた黒茶色沈殿物を吸引濾過し、ヘキサンで洗浄し、乾燥後黒青色固体を得た。この固体を順次にエタノール、アセトン、60%エタノール水溶液、エタノールおよびアセトンで洗浄し、目的の化合物(黒青色固体) 4.30部(収率88%)を得た。

【0119】

(赤外線吸収剤のミリング処理)

上記製法で得られたペリミジン系スクアリリウム色素 5部とテトラヒドロフラン(THF) 100部、直径1mmのジルコニアビーズ 1000部をボールミル用容器に入れ、8時間ミリング処理を行った。ボールミル用容器に水を加え、50nmフィルターでろ過して、粒子化したペリミジン系スクアリリウム色素(以下、「ISQ-10(A)」という。)を回収した。ISQ-10(A)の粒径は、メジアン径 D₅₀が約145nmであり、16%体積粒子径が35nmで、84%体積粒子径が210nmであった。ISQ-10(A)について、X線回折装置(「D8 DISCOVER」、ブルカー・エイエックスエス株式会社製)を用い、Cuターゲットで $\lambda = 1.5405$ のX線照射によるX線回折の測定を行った。この粉末X線回折スペクトルにおいて、ISQ-10(A)は、ブラッグ角(2 θ ± 0.2°)で、少なくとも9.9°、13.2°、19.9°、20.8°、23.0°に回折ピークを示した。粉末X線回折の測定結果から、ISQ-10(A)は高い結晶性を有するものであることがわかった。

【 0 1 2 0 】

(赤外吸収剤分散液の調製)

上述の方法で得られた I S Q - 1 0 (A) 1 0 部を、界面活性剤 2 . 5 部、イオン交換水 1 0 0 部と共に超音波分散し、赤外吸収剤分散液を調製した (超音波出力 : 4 - 5 W、1 / 4 インチホーン使用、照射時間 3 0 分)。赤外吸収剤分散液中の I S Q - 1 0 (A) の濃度は、8 . 9 % であった。

【 0 1 2 1 】

次に樹脂粒子分散液と離型剤粒子分散液の調製について述べる。

(樹脂粒子分散液の調製)

スチレン : 3 2 0 部

n - ブチルアクリレート : 8 0 部

アクリル酸 : 1 0 部

ドデカンチオール : 1 0 部

【 0 1 2 2 】

この溶液 4 2 0 部と、非イオン性界面活性剤 (三洋化成社製、ノニポール 4 0 0) 6 部、及びアニオン性界面活性剤 (第一製薬社製、ネオゲン R) 1 0 部をイオン交換水 5 5 0 部に溶解した溶液をフラスコ中に入れて分散、乳化し、1 0 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 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入した。その後、フラスコ内を窒素で十分に置換してから攪拌しながらオイルバスで系内が 7 0 °C になるまで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続し、樹脂粒子分散液を得た。

【 0 1 2 3 】

樹脂粒子分散液で得られたラテックスは、レーザー回折式粒度分布測定装置 (堀場製作所製、L A - 7 0 0) で樹脂粒子の体積平均粒子径 (D_{50}) を測定したところ 1 5 5 n m であり、示差走査熱量計 (島津制作所社製、D S C - 5 0) を用いて昇温速度 1 0 °C / m i n で樹脂のガラス転移点を測定したところ 5 4 °C であり、分子量測定器 (東ソー社製、H L C - 8 0 2 0) を用い、T H F を溶媒として重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を測定したところ 3 3 0 0 0 であった。

【 0 1 2 4 】

(離型剤粒子分散液の調製)

パラフィンワックス : 4 0 部

(日本精蠟 (株) 製 : H N P 0 1 9 0、融点 8 5 °C)

カチオン性界面活性剤 : 5 部

(花王 (株) 製 : サニゾール B 5 0)

イオン交換水 : 2 0 0 部

以上を 9 5 °C に加熱して、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 5 5 0 n m である離型剤を分散させてなる離型剤分散液を調製した。

【 0 1 2 5 】

(トナー粒子の調製)

樹脂粒子分散液 : 2 6 0 部

赤外吸収剤分散液 : 1 4 部

離型剤分散液 : 7 0 部

カチオン性界面活性剤 : 1 . 5 部

(花王 (株) 製 : サニゾール B 5 0)

【 0 1 2 6 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 4 8 °C まで加熱した。4 8 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約 5 μ m である凝集粒子 (体積 : 9 5 c m ³) が形成されていることが確認された。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

ここに、樹脂含有粒子分散液を緩やかに60部追加した。なお、前記分散液に含まれる樹脂粒子の体積は 25 cm^3 である。そして、加熱用オイルバスの温度を50に上げて1時間保持した。光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $5.7\text{ }\mu\text{m}$ である付着粒子が形成されていることが確認された。

【0128】

その後、ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）3部を追加した後、前記ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら、105まで加熱し、3時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、静電荷像現像用トナーを得た。

【0129】

得られた静電荷像現像用トナーにつき、コールターマルチサイザーを用いてその平均粒径を測定してみると、 $5.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、体積粒度分布の指標である体積GSDを測定してみると、1.24であった。形状係数は、さらに、ルーゼックス画像解析装置（ニコレ社製、LUZEXIII）を用い、100個のトナーの最大長（ML）及び投影面積（A）を測定し、以下の式に基づいて計算し、形状係数SF1の平均値を求めたところ、中心形状係数132であった。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

【0130】

また、得られた粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料の平均分散径D50は、 150 nm であり、16%体積粒子径が 73 nm で、84%体積粒子径が 250 nm であった。

【0131】

次に、第2の添加剤として、ルチル型チタニア粒子（平均粒径 25 nm ）0.9部およびシリカ粒子（平均粒径 40 nm ）1.0部をヘンシェルミキサーを用いて、先に得られた粒子100部に対して外部添加することにより、実施例1の不可視トナー（トナー1）を得た。尚、トナー1におけるISQ-10（A）の含有量は1.0%であった。

【0132】

さらに、トナー1を8部と、富士ゼロックス社製複合機、DocuCentre Color 6500で使用されるキャリアを100部と、をVブレンダーで混合処理し、実施例1の現像剤（現像剤1）を得た。

【0133】

（実施例2）

実施例1の赤外線吸収剤のミリング処理において、ボールミルに入れてのミリング処理の時間を24時間にしたことを除き、実施例1と同様な方法でトナー2および現像剤2を作製した。顔料微細化後のISQ-10（A）の粒径は、メジアン径D50が約 85 nm であり、16%体積粒子径が 50 nm で、84%体積粒子径が 195 nm であった。ISQ-10（A）について、X線回折装置（「D8 DISCOVER」、ブルカー・エイエックスエス株式会社製）を用い、Cuターゲットで $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ のX線照射によるX線回折の測定を行った。この粉末X線回折スペクトルにおいて、ISQ-10（A）は、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で、少なくとも 9.9° 、 13.2° 、 19.9° 、 20.8° 、 23.0° に回折ピークを示した。粉末X線回折の測定結果から、ISQ-10（A）は高い結晶性を有するものであることがわかった。また、トナー2におけるISQ-10（A）の含有量は1.0%であった。この材料により得られたトナー粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料の平均分散径体積は、 97 nm であり、16%体積粒子径が 60 nm で、84%体積粒子径が 210 nm であった。

【0134】

（実施例3）

実施例1の赤外線吸収剤のミリング処理において、ボールミルに入れてのミリング処理の時間を4時間にしたことを除き、実施例1と同様な方法でトナー3および現像剤3を作

10

20

30

40

50

製した。顔料微細化後のISQ-10(A)の粒径は、メジアン径D50が約185nmであり、16%体積粒子径が95nmで、84%体積粒子径が230nmであった。ISQ-10(A)について、X線回折装置(「D8 DISCOVER」、ブルカー・エイエックスエス株式会社製)を用い、Cuターゲットで $\lambda = 1.5405$ のX線照射によるX線回折の測定を行った。この粉末X線回折スペクトルにおいて、ISQ-10(A)は、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で、少なくとも 9.9° 、 13.2° 、 19.9° 、 20.8° 、 23.0° に回折ピークを示した。粉末X線回折の測定結果から、ISQ-10(A)は高い結晶性を有するものであることがわかった。また、トナー3におけるISQ-10(A)の含有量は1.0%であった。この材料により得られたトナー粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料のメジアン径D50が約195nmであり、16%体積粒子径が100nmで、84%体積粒子径が245nmであった。

10

【0135】

(実施例4)

実施例1の赤外線吸収剤のミリング処理において、ボールミルに入れてのミリング処理の時間を48時間にしたことを除き、実施例1と同様な方法でトナー4および現像剤4を作製した。顔料微細化後のISQ-10(A)の粒径は、メジアン径D50が約55nmであり、16%体積粒子径が23nmで、84%体積粒子径が230nmであった。ISQ-10(A)について、X線回折装置(「D8 DISCOVER」、ブルカー・エイエックスエス株式会社製)を用い、Cuターゲットで $\lambda = 1.5405$ のX線照射によるX線回折の測定を行った。この粉末X線回折スペクトルにおいて、ISQ-10(A)は、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で、少なくとも 9.9° 、 13.2° 、 19.9° 、 20.8° 、 23.0° に回折ピークを示した。粉末X線回折の測定結果から、ISQ-10(A)は高い結晶性を有するものであることがわかった。また、トナー3におけるISQ-10(A)の含有量は1.0%であった。この材料により得られたトナー粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料のメジアン径D50が約230nmであり、16%体積粒子径が150nmで、84%体積粒子径が350nmであった。ミリング処理した顔料分散液では粒子径が小さかったが、トナー中では粒子の凝集により逆に分散粒子径が大きくなっていった。

20

【0136】

(比較例1)

特許第3590707号明細書において、一般式(2)で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物で、 $n = 0$ の化合物の置換基を C_2H_5 としたペリミジンスクアリリウム系色素を、特許第3590707号に記載の方法で作製した。作製方法は以下のようである。1,8-ジアミノナフタレン15.8部、ジエチルケトン10.8部及びp-トルエンスルホン酸1水和物25m部をスチームバスで5時間加熱攪拌し、酢酸エチルエステル1000部及び飽和重曹水500部で抽出し、溶媒を留去し2,2-ジエチル-2,3-ジヒドロペリミジン20部を得た。

30

上記で得た2,2-ジエチル-2,3-ジヒドロペリミジン5.4部、スクアリック酸1.14部、n-ブチルアルコール50部およびトルエン50部の混合物を外温130度で5時間加熱した。メチルアルコール20mlを加え、析出した結晶を濾別した。その後、シリカゲルとクロロホルムを用いてカラムクロマトグラフィーで本化合物を分散した。

40

【0137】

実施例1と同様な方法で顔料のミリング処理とスラリー化を行い、赤外線吸収剤の分散液を得た。この分散液を用いて実施例1と同様な方法でトナー5を得た。

また、得られた粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料の平均分散径体積D50は、115nmであり、16%体積粒子径が55nmで、84%体積粒子径が200nmであった。

更に、実施例1と同様な方法で外添剤処理を施し、実施例1と同様な方法で現像剤5を得た。

50

【0138】

(比較例2)

特許第3590707号明細書において、一般式(2)で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物で、 $n = 0$ の化合物12を、特許第3590707号に記載の方法で作製した。作製方法は、以下のようである。

1,8-ジアミノナフタレン15.8部、4-tert-ブチルシクロヘキサノン 15.4部及びp-トルエンスルホン酸1水和物0.025部をスチームバスで5時間加熱攪拌し、酢酸エチルエステル1000部及び飽和重曹水500部で抽出し、溶媒を留去し、スピロ〔4-tert-ブチルシクロヘキサン-1,2'(3'H)-ペリミジン〕26部を得た。

10

【0139】

上記で得たスピロ〔4-tert-ブチルシクロヘキサン-1,2'(3'H)-ペリミジン〕7.0部、スクアリック酸1.14部、n-ブチルアルコール50mlおよびトルエン50mlの混合物を外温130度で5時間加熱した。メチルアルコール20mlを加え、析出した結晶を濾別した。その後、シリカゲルとクロロホルムを用いてカラムクロマトグラフィーで化合物(6)を分散した。

【0140】

実施例1と同様な方法で顔料のミリング処理とスラリー化を行い、赤外線吸収剤の分散液を得た。この分散液を用いて実施例1と同様な方法でトナー6を得た。

また、得られた粒子の断面をTEMにより、約3万倍の倍率にて観察したところ、この粒子中に分散している近赤外吸収材料の平均分散径体積D50は、105nmであり、16%体積粒子径が50nmで、84%体積粒子径が175nmであった。

20

更に、実施例1と同様な方法で外添剤処理を施し、実施例1と同様な方法で現像剤6を得た。

【0141】

<画像形成装置による画像形成>

実施例1~4と比較例1及び2で得られた現像剤1~6による画像作成を、富士ゼロックス社製複合機、DocuCentre Color 6500により行った。この複合機の黒トナーと黒現像剤の位置に、トナー1~6と現像剤1~6を入れ替えて準備した。

【0142】

使用した画像チャートは、図3に示すものであり、図の中の点線で示される画像領域、
、
の部分以下に示すコードパターンを印字した領域であり、
、
の部分にはコードパターンの上に、C、M、Yトナーで作成された図が形成されている。また、
で示される4つの実線の四角は、不可視トナーをコードではなくベタで印字した領域である。この画像は、外部のパソコンから、DocuCentre Color 6500に入力され画像が形成された。

30

【0143】

不可視トナーコードパターンは、特開2007-179111号公報に記載のコードパターンで、サイズが12×12ピクセルのブロック内に9つのドット印字領域を設けて、この9つのドット印字領域の中からいずれか3つを選択して情報を表示することで、0.071ビット/ピクセルの情報が表されるものである。この際、印字領域と印字領域の間には2ピクセルの間隔が置かれており、各ドットは、2ピクセル×2ピクセルで構成される。それで、この場合の画像面積率は8.33%となる。

40

【0144】

不可視トナーパターンの拡大が、図3のふきだしに示されているが、この不可視ドットはあくまでもイメージであり、肉眼でこのように見えるわけではない。

【0145】

上述の不可視トナーが印字されたサンプル画像を用いて、以下のようなテストを行いドット読み取りと耐光性のテストを行った。

【0146】

50

ペン型の赤外線読み取り装置にて、図3の4つの領域の不可視コードを読み取り、エラー率を求めた。そのチャートを、蛍光灯の耐光性試験の中に入れ一定時間ごと（初期、16時間、32時間、65時間、260時間）に取り出して、コード部分の読み取りのエラー率と、ベタパッチ部分の赤外線吸収量の変化を調べた。その結果を表1（エラー率）と図4（赤外線吸収量の変化）に示す。

【0147】

【表1】

	初期	16時間	32時間	65時間	260時間
実施例1	1.25%	1.23%	1.26%	1.38%	1.54%
実施例2	0.90%	1.39%	1.47%	1.59%	1.89%
実施例3	1.58%	1.60%	1.55%	1.62%	1.64%
実施例4	1.80%	1.87%	1.98%	2.24%	4.81%
比較例1	1.16%	3.52%	9.86%	89.4%	—
比較例2	1.42%	5.22%	12.6%	95.1%	—

10

20

【0148】

不可視コードのPen型の赤外線読み取り装置による読み取りのエラー率の算出は、Pen型の赤外線読み取り装置により一度に256のドットサイトを見込む部分を取り込み、各サイトにドットがあるか無いかを判別し、正しいドットの有無を記したテーブルと比較して、誤った判定をした数を求めて算出する。ドットのあるところを無いと判定するか、ドットの無いところをあると判定した場合がエラーとなる。チャートの1つの領域について、少しずつ場所をずらして10回測定し、4つの領域で同じことを行ってエラー率の平均と、エラー率の分布を算出し、エラー率の平均とエラー率の分布の2シグマを加えた値で、性能を評価する。以下エラー率と表記したものは、このエラー率の平均とエラー率の分布の2シグマを加えた値である。Penを、ドットを印字した紙に対して傾けていくと、エラー率は変化していくが、このテストでは、厳しい条件である、紙に対して垂直方向から45度傾けたところで、測定した。すなわち、光学系の光軸が紙に垂直な線に対して45度傾いたところにある。

30

【0149】

耐光性のテストは、チャートに光照射（光源：白色蛍光灯、放射照度：62.5ルクス、ソーダライムガラス2mm厚を通して照射する）を行い、ベタパッチの分光スペクトルを日立製作所製の分光光度計U-4000により測定することで行った。図4の縦軸の相対的な赤外線吸収量は、ベタパッチの分光スペクトルにPenの読み取り感度のスペクトルをコンボリューションして求めたものである。

【0150】

エラー率は2%以下であることが好ましい。表1から判るように、比較例1及び2で示した不可視トナーでは、初期の読み取りは問題ないが、蛍光灯下でも時間が経過すると急速に読み取りエラーが2%を超え、実用に耐えなくなることがわかる。また、図4に示すように、赤外線吸収量の相対変化も実施例と比較例では差が大きく、相対変化が半分になる時間を比べると、実施例は比較例に対して、10倍以上の耐光性があると言える。また実施例4では、エラー率の低下が実施例1～3に比べて若干大きいことがわかる。図4からは、赤外線吸収剤の分散粒子径が大きく、初期からの赤外線吸収量が低くなり、光劣化により早くにPen読み取りに必要な赤外線吸収の閾値を超えてしまうことが原因と推定される。赤外線吸収材の含有量を多くすればそうしたことは改善できるが、赤外線吸収剤のコストが高い為に、より少ない量で使用する為には不適となる。

40

50

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】本実施形態の画像形成装置の一例の構成例を示す概略図である。

【図2】本実施形態の画像形成装置の他の例の構成例を示す概略図である。

【図3】PCから送られる画像データのイメージ図である。

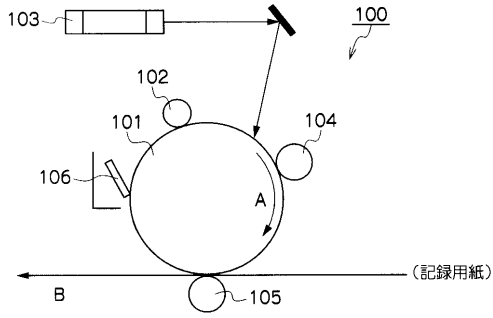
【図4】光照射時間と赤外線吸収量の変化量を示す図である。

【符号の説明】

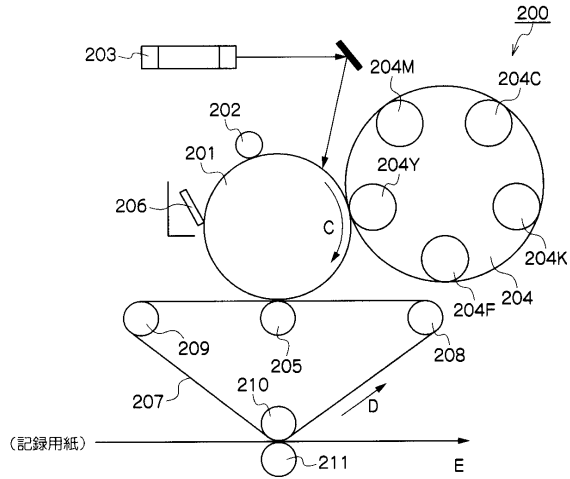
【0152】

100	画像形成装置	
101	像保持体	10
102	帯電器	
103	像書き込み装置	
104	現像器	
105	転写ロール	
106	クリーニングブレード	
200	画像形成装置	
201	像保持体	
202	帯電器	
203	像書き込み装置	
204	ロータリー現像器	20
204 Y	イエロー用現像器	
204 M	マゼンタ用現像器	
204 C	シアン用現像器	
204 K	ブラック用現像器	
204 F	不可視用現像器	
205	転写ロール	
206	クリーニングブレード	
207	中間転写体	
208、209、210	支持ロール	
211	2次転写ロール	30

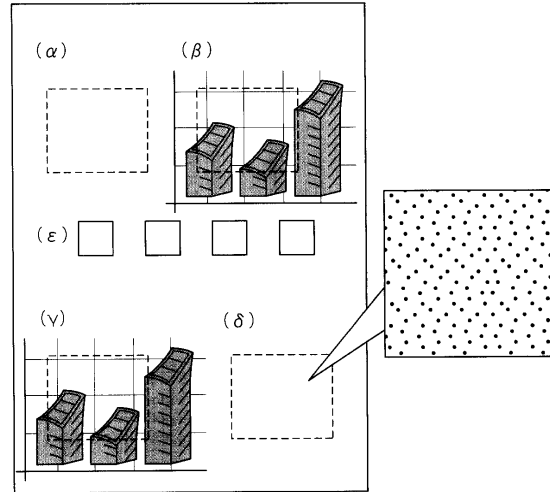
【図1】



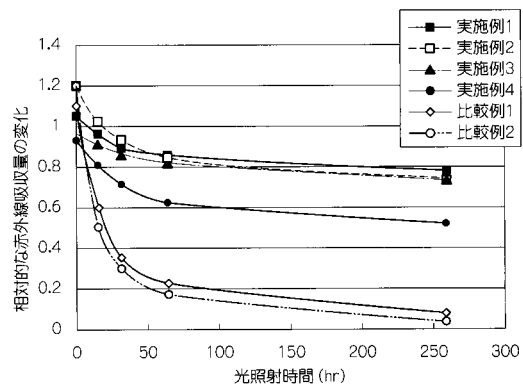
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平10 - 204310 (JP, A)
特開2008 - 83643 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08

G03G 9/087

CA/REGISTRY (STN)

CAplus (STN)