

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106067号
(P5106067)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012.10.12)

(51) Int. Cl.		F 1			
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381
			G03G	9/08	331

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-310997 (P2007-310997)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成19年11月30日 (2007.11.30)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2008-176294 (P2008-176294A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		〇号
審査請求日	平成22年9月14日 (2010.9.14)	(74) 代理人	100095832
(31) 優先権主張番号	特願2006-343220 (P2006-343220)		弁理士 細田 芳徳
(32) 優先日	平成18年12月20日 (2006.12.20)	(72) 発明者	森山 伸二
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		審査官	石附 直弥

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混色トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

色の異なる2種以上のカラートナーを混合する混色トナーの製造方法であって、

- (1) 各カラートナーのゼータ電位分布を測定する工程、及び
 - (2) ゼータ電位分布の重なり率が70.0%以上となるようにカラートナーを組み合わせ、混合する工程
- を含む、混色トナーの製造方法。

【請求項2】

各カラートナーを構成するトナー粒子の70個数%以上のトナー粒子のゼータ電位が、絶対値で、15mVより大きく80mV以下である請求項1記載の方法。

【請求項3】

各カラートナーが、結着樹脂としてポリエステルを含有してなる請求項1又は2記載の方法。

【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、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる混色トナー及びその製造方法、該トナーを含有した二成分現像剤、並びに該トナーを使用した画像形成方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

ユーザーの多様な要求に応え得るカスタムカラーのトナーの製造や、装置の簡略化が可能な2色印刷等を目的として、色の異なる2種以上のトナーを混合する技術が種々検討されている（特許文献1～4参照）。

【特許文献1】特開平6 - 3 4 8 1 0 1号公報

【特許文献2】特開2 0 0 4 - 1 3 3 2 4 6号公報

【特許文献3】特開2 0 0 5 - 3 1 6 1 2 4号公報

【特許文献4】特開2 0 0 4 - 5 1 6 4 9 4号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 3 】

しかしながら、同一の組成、方法によって各色のカラートナーを製造し、それらを混合して所望の色彩に調整したトナーを使用しても、連続印刷においてトナーダスト(トナー飛散)が生じ、画像の色彩が変化する。

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、色の異なる2種以上のカラートナーを混合した混色トナーであって、連続印刷においても、画像の色彩を一定に維持することのできる混色トナー及びその製造方法、該トナーを含有した二成分現像剤、並びに該トナーを使用した画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、トナーダストの原因について検討した結果、カラートナーのゼータ電位分布と関係していることが判明し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち、トナーダストはトナーの帯電特性に影響を受けるが、トナーの帯電特性を検討する際、従来、1成分現像方式では、例えば帯電ブレード、2成分現像方式では、例えばキャリア等の帯電付与体を考慮する必要があった。しかし、本来は帯電付与体に影響されないトナー本来が持っている帯電特性自身を考える必要があり、その帯電特性がカラートナーのゼータ電位分布と関係していることを本発明者らは見出した。

【 0 0 0 7 】

30

本発明は、

〔 1 〕 色の異なる2種以上のカラートナーを混合する混色トナーの製造方法であって、
(1)各カラートナーのゼータ電位分布を測定する工程、及び
(2)ゼータ電位分布の重なり率が70.0%以上となるようにカラートナーを組み合わせ、混合する工程

を含む、混色トナーの製造方法、

〔 2 〕 前記〔 1 〕記載の方法により得られる混色トナー、

〔 3 〕 前記〔 2 〕記載の混色トナーとキャリアとを含有してなる二成分現像剤、並びに

〔 4 〕 前記〔 2 〕記載の混色トナーを、非接触現像方式により現像する工程を含む画像形成方法

40

に関する。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の方法により、色の異なる2種以上のカラートナーを混合して得られる混色トナーを用いた連続印刷においても、画像の色彩を一定に維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

本発明は、色の異なる2種以上のカラートナーを混合して、混色トナーを製造する際に、各カラートナーの帯電性に着目し、ゼータ電位分布をその指標として用いている点に大きな特徴を有する。一般的な方法で測定されるトナーの帯電量は、キャリア等の帯電起材

50

との摩擦帯電によって測定されるものであり、帯電起材に大きく影響を受ける。これに対し、本発明では、トナー自身が有する帯電特性の指標としてゼータ電位分布を測定し、その重なりが大きいカラートナーを混合することによって、連続印刷に供しても、トナーダストによる画像の色彩変化が防止される混色トナーが得られる。なお、本発明において、混色トナーの製造に際して混合に供されるカラートナー、言い換えれば原色トナー自身の色彩は、目標とする混色トナーの色彩に応じて適宜選択されるものであり、具体的には、レッドトナー、グリーントナー、ブルートナー、イエロートナー、マゼンダトナー、シアントナーのほか、黒トナーや透明トナーも含まれるものとする。

【0010】

本発明の、色の異なる2種以上のカラートナーを混合する混色トナーの製造方法は、以下の工程(1)及び(2)を含むものである。

(1)各カラートナーのゼータ電位分布を測定する工程、及び

(2)ゼータ電位分布の重なり率が70.0%以上、好ましくは73%以上、より好ましくは75%以上となるようにカラートナーを組みあわせて、混合する工程

【0011】

工程(1)において測定するトナーのゼータ電位分布とは、トナー中に含まれる個々のトナー粒子のゼータ電位分布を意味する。前記ゼータ電位分布は、後述の実施例に記載の方法により、各カラートナー中に含まれる任意のトナー粒子であって、一定の安定したゼータ電位分布が得られる程度の数のトナー粒子、例えばトナー粒子50~200個のゼータ電位を測定することによって得られる。従来は、トナー粒子全体のゼータ電位をトナーのゼータ電位として測定していたが、本発明では、各カラートナーに含まれる個々のトナー粒子のゼータ電位を測定する。個々のトナー粒子のゼータ電位を測定することによって、各カラートナー中におけるトナー粒子のゼータ電位分布を明らかにすることができる。

【0012】

前記工程(2)におけるゼータ電位分布の重なり率とは、工程(1)において測定した各カラートナーのゼータ電位分布の重なりを意味し、本発明においては、ゼータ電位間隔5mVで作成したゼータ電位分布のヒストグラムにおいて、カラートナー間で、ゼータ電位の区分が一致しているトナー粒子の総数を、測定した全トナー粒子数で除し、これを百分率で表した値によって表される。3種以上のカラートナーを混合する際には、混合するカラートナー全体における重なり率が上記範囲内であることが好ましく、また、混合する全てのカラートナー間の重なり率が上記範囲内であること(即ち、いかなる2種のカラートナーの組み合わせにおいてもカラートナー間の重なり率が上記範囲内であること)がさらに好ましい。

【0013】

各カラートナーを構成するトナー粒子の70個数%以上、好ましくは80個数%以上のトナー粒子のゼータ電位は、トナーダストを低減する観点から、絶対値で、15mVより大きく80mV以下が好ましく、20mVより大きく75mV以下がより好ましく、25mVより大きく70mV以下がさらに好ましい。

【0014】

トナー粒子のゼータ電位は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。ゼータ電位は、例えば、荷電制御剤の種類や量により調整することができる。

【0015】

本発明における各カラートナーは、通常用いられる結着樹脂、着色剤等を含有するものである。

【0016】

本発明における結着樹脂としては、ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、2種以上の樹脂成分を有するハイブリッド樹脂等が挙げられ、特に限定されないが、トナー中の添加剤の分散性を良くし、ゼータ電位分布の均一化をより向上させる観点から、ポリエステルが好ましい。特に、本発明のトナーがカルボキシル基を有する荷電制御剤を含有する場合には、ポリエステ

10

20

30

40

50

ルのカルボキシル基と荷電制御剤のカルボキシル基の相乗作用により、さらにトナー表面の電荷が均一になり、本発明の効果がより顕著に発揮されるものと考えられる。ポリエステルは、結着樹脂中50～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。

【0017】

ポリエステルは、公知のアルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の公知のカルボン酸成分とを原料モノマーとして用い、これらを縮重合させて得られる。

【0018】

アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2～3)オキサイド(平均付加モル数1～16)付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2～4)オキサイド(平均付加モル数1～16)付加物等が挙げられる。

10

【0019】

また、カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。上記のような酸、並びにこれらの酸の無水物及びアルキルエステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

20

【0020】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸化合物が、分子量調整や耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0021】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒の存在下、180～250 の温度で縮重合させることにより得られる。

30

【0022】

耐久性及び定着性の観点から、ポリエステルの軟化点は80～165 が好ましく、ガラス転移点は50～85 が好ましく、酸価は0.5～60mgKOH/gが好ましい。

【0023】

なお、本発明において、ポリエステルは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルであってもよい。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルのいう。

【0024】

荷電制御剤は、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれであってもよく、これらが併用されていてもよい。

40

【0025】

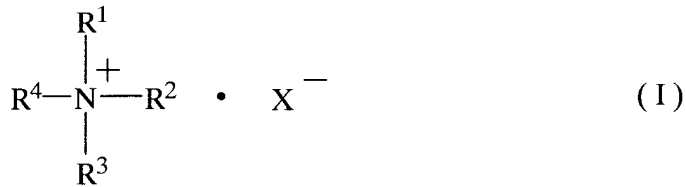
正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩等が挙げられるが、トナーの色調に与える影響が小さい観点から、4級アンモニウム塩が好ましい。

【0026】

カルボン酸の4級アンモニウム塩としては、式(1)：

【0027】

【化1】



【0028】

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一又は異なってもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~8の低級アルキル基、炭素数8~22のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基、 X^- はカルボン酸イオンを示す)で表される化合物が好ましい。

10

【0029】

本発明では、帯電特性がより安定し定着性も向上させることができる点から、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数12~18のアルキル基、フェニル基及びベンジル基が好ましく、 X^- としては、芳香族カルボン酸イオン及び脂肪族カルボン酸イオンが好ましく、芳香族カルボン酸イオンがより好ましい。芳香族カルボン酸イオンとしては、安息香酸の構造を有するカルボン酸イオンが挙げられる。

【0030】

安息香酸の構造を有するカルボン酸としては、安息香酸、ジチオジ安息香酸等が挙げられる。

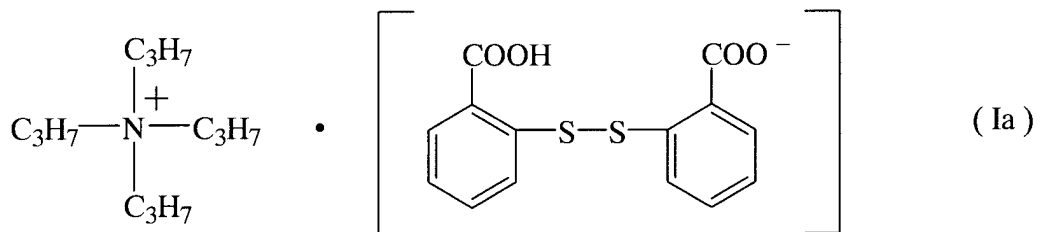
20

【0031】

さらに、より好適なジチオジ安息香酸の4級アンモニウム塩として、本発明では、式(Ia)：

【0032】

【化2】



30

【0033】

で表される化合物が挙げられる。

【0034】

式(Ia)で表される化合物を含有した市販品としては「COPY CHARGE PSY」(クラリアント社製)等が挙げられる。

【0035】

負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸化合物の金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられるが、これらの中では、高い帯電性付与効果の観点から、サリチル酸化合物の金属錯体が好ましい。

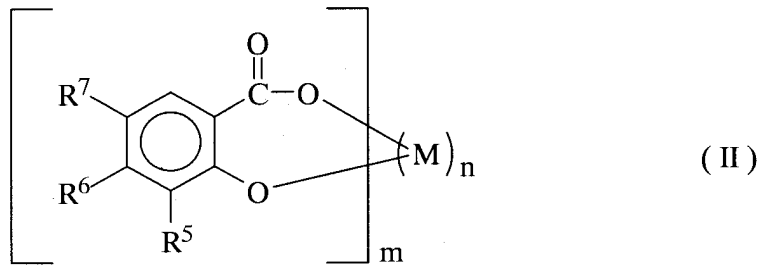
40

【0036】

サリチル酸化合物の金属錯体としては、式(II)：

【0037】

【化3】



【0038】

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して水素原子、直鎖または分枝鎖状の炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアルケニル基、Mは亜鉛、ジルコニウム、クロム、アルミニウム、銅、ニッケル又はコバルト、mは2以上の整数、nは1以上の整数を示す)で表されるサリチル酸化合物の金属錯体が好ましい。

10

【0039】

式(II)において、 R^6 は水素原子が好ましく、 R^5 及び R^7 は好ましくは分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはtert-ブチル基である。

【0040】

Mとしては、電気陰性度が高く、帯電性の付与効果が良い亜鉛及びクロムが好ましく、クロムがより好ましい。

20

【0041】

本発明において好適に用いられる、 R^6 が水素原子、 R^5 及び R^7 がtert-ブチル基であるサリチル酸化合物のクロム錯体の市販品としては、「ポントロン E-81」(オリエント化学工業(株)製)等が、 R^6 が水素原子、 R^5 及び R^7 がtert-ブチル基であるサリチル酸化合物の亜鉛錯体の市販品としては、「ポントロン E-84」(オリエント化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0042】

荷電制御剤の含有量は、種類等によっても異なるが、結着樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。例えば、4級アンモニウム塩の場合、結着樹脂100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましく、0.3~3重量部がより好ましい。また、サリチル酸化合物の金属錯体の場合、その含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.5~7重量部がより好ましい。4級アンモニウム塩とサリチル酸化合物の金属錯体を併用する際には、トナーに適正な帯電性を付与する観点から、トナーに正帯電性を付与する場合には、4級アンモニウム塩とサリチル酸化合物の金属錯体の重量比(サリチル酸化合物の金属錯体/4級アンモニウム塩)は、1/10~1/3が好ましく、1/8~1/5がより好ましい。また、同様の観点から、トナーに負帯電性を付与する場合には、4級アンモニウム塩とサリチル酸化合物の金属錯体の重量比(4級アンモニウム塩/サリチル酸化合物の金属錯体)は、1/8~1/2が好ましく、1/6~1/3がより好ましい。

30

【0043】

本発明のトナーの帯電性は特に限定されないが、結着樹脂にポリエステルを使用することが好ましいことから、負帯電性トナーであるのが好ましい。

40

【0044】

さらに、本発明のトナーには、着色剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、磁性体等の添加剤が、適宜添加されていてもよい。

【0045】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等を使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B

50

、イソインドリン、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、3~10重量部がより好ましい。

【0046】

各カラートナーは、粉碎トナーが好ましく、例えば、結着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級して得られる。

【0047】

トナー表面は、外添剤により表面処理されていてもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機微粒子等が挙げられ、これらの中では、埋め込み防止の観点から、比重の小さいシリカが好ましい。

【0048】

シリカは、環境安定性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン、シリコーンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらの中ではヘキサメチルジシラザンが好ましい。疎水化処理剤の処理量は、無機微粒子の表面積当たり1~7mg/m²が好ましい。

【0049】

外添剤の平均粒径は、帯電性及び感光体への傷防止の観点から、3~300nmが好ましく、5~100nmがより好ましい。

【0050】

外添剤の含有量は、外添剤で処理する前のトナー100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、0.1~5重量部がより好ましい。

【0051】

外添剤による表面処理工程は、外添剤とトナーとをヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機、V型ブレンダー等を用いる乾式混合法が好ましい。外添剤は、あらかじめ混合して高速攪拌機やV型ブレンダーに添加してもよく、また別々に添加してもよい。

【0052】

カラートナーの体積中位粒径(D₅₀)は、3~12μmが好ましく、5~10μmがより好ましい。

【0053】

本発明の方法に用いるカラートナーの色彩やその混合比は、目的とする混色トナーの色彩に応じて決定される。

【0054】

本発明の混色トナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーとして、一成分現像法及び二成分現像法のいずれにも用いることができるが、本発明の混色トナーは、高速印刷にも対応可能な点から、二成分現像用トナーとして好適に使用することができる。従って、本発明ではさらに、本発明の混色トナーとキャリアとを含有した二成分現像剤を提供する。

【0055】

本発明において、キャリアとしては、画像特性の観点から、磁気ブラシのあたりが弱くなる飽和磁化の低いキャリアが用いられるのが好ましい。キャリアの飽和磁化は、40~100Am²/kgが好ましく、50~90Am²/kgがより好ましい。飽和磁化は、磁気ブラシの固さを調節し、階調再現性を保持する観点から、100Am²/kg以下が好ましく、キャリア付着やトナー飛散を防止する観点から、40Am²/kg以上が好ましい。キャリアの飽和磁化は、後述の実施例に記載の方法に測定される。

【0056】

キャリアのコア材としては、公知の材料からなるものを特に限定することなく用いることができ、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト、銅-亜鉛-マグネシウムフェライト、マンガンフェライト、マグネシウムフェライト等の合金や化合物、ガラスビーズ等が挙げられ、これらの中では、帯電性の観点から、鉄粉、マグネタイト、フェライト、銅-亜鉛-マグネシウムフェライト、マンガンフェライト及びマグネシウムフェライトが好ましく、画質の観点から、フェライト、銅-亜鉛-マグネシウムフェライト、マンガンフェライト及びマグネシウムフェライトがより好ましい。

【0057】

キャリアの表面は、キャリア汚染低減の観点から、樹脂で被覆されているのが好ましい。キャリア表面を被覆する樹脂としては、トナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリジメチルシロキサン等のシリコン樹脂、ポリエステル、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を併用して用いることができるが、トナーが負帯電性である場合には、帯電性及び表面エネルギーの観点から、シリコン樹脂が好ましい。樹脂によるコア材の被覆方法は、例えば、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁させて塗布し、コア材に付着させる方法、単に粉体で混合する方法等、特に限定されない。

【0058】

トナーとキャリアとを混合して得られる本発明の二成分現像剤において、トナーとキャリアの重量比(トナー/キャリア)は、1/99~10/90が好ましく、5/95~7/93がより好ましい。

【0059】

さらに、本発明の混色トナー及び該トナーを含有した二成分現像剤は、組み合わせたカラートナーのゼータ電位分布が一致しているため、非接触現像方式でも現像効率がバラつくことがない。このため、非接触現像方式により現像する工程を含む画像形成方法に用いることにより、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0060】

本発明の画像形成方法では、静電潜像を現像する現像工程が非接触現像方式で行われる以外は、公知の工程を経て画像が形成される。現像工程以外の工程としては、例えば、感光体表面に静電潜像を形成させる工程(帯電・露光工程)、現像したトナー像を紙等の被転写材に転写する工程(転写工程)、転写したトナー像を定着させる工程(定着工程)、感光体ドラム等の現像部材に残存したトナーを除去する工程(クリーニング工程)等がある。

【0061】

また、本発明の混色トナーは、線速が好ましくは500mm/sec以上、より好ましくは700~3000mm/secの高速の画像形成装置を使用する画像形成方法にも好適に用いることができる。ここで、線速とは画像形成装置のプロセススピードをいい、定着部の紙送り速度により決定される。

【実施例】

【0062】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター(島津製作所、CFT-500D)を用い、1gの試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

【0063】

〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200 まで昇温し、その温

10

20

30

40

50

度から降温速度10 /分で0 まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【 0 0 6 4 】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒(アセトン：トルエン=1:1(容量比))に変更した。

【 0 0 6 5 】

〔トナーの体積中位粒径 (D_{50}) 〕

測定機：コールターマルチサイザーII (ベックマンコールター社製)

アパチャー径：100 μ m

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19 (ベックマンコールター社製)

電解液：アイソトンII (ベックマンコールター社製)

分散液：エマルゲン109 P (花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6) を5重量%の濃度となるよう前記電解液に溶解させて分散液を得る。

分散条件：前記分散液5mlに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解液25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mlに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

【 0 0 6 6 】

〔外添剤の平均粒径〕

一次粒子の平均粒径を下記式より求める。

$$\text{平均粒径 (nm)} = 6 / (\times \text{比表面積 (m}^2/\text{g)}) \times 1000$$

式中、 \times は外添剤の真比重であり、例えば、シリカの真比重は2.2である。比表面積は、窒素吸着法により求められたBET比表面積である。疎水化処理された外添剤の場合は、疎水化処理前の原体の比表面積とする。なお、上記式は、粒子径 R の球と仮定して、

$$\text{比表面積} = S \times (1/m)$$

$$m (\text{粒子の重さ}) = 4/3 \times \times (R/2)^3 \times \text{真比重}$$

$$S (\text{表面積}) = 4 (R/2)^2$$

から得られる式である。

【 0 0 6 7 】

〔キャリアの飽和磁化〕

(1) 外径7mm(内径6mm)、高さ5mmの蓋付プラスチックケースにキャリアをタッピングしながら充填し、プラスチックケースの重量とキャリアを充填したプラスチックケースの重量の差から、キャリアの質量を求める。

(2) 理研電子(株)の磁気特性測定装置「BHV-50H」(V.S.MAGNETOMETER)のサンプルホルダーにキャリアを充填したプラスチックケースをセットし、バイブレーション機能を使用して、プラスチックケースを加振しながら、79.6kA/mの磁場を印加して飽和磁化を測定する。得られた値は充填されたキャリアの質量を考慮し、単位質量当たりの飽和磁化に換算する。

【 0 0 6 8 】

樹脂製造例 1

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1,040g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン10 g、テレフタル酸199g及び酸化ジブチル錫4gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、常圧下230 にて5時間かけて反応させた後、8.3kPaにて2時間反

10

20

30

40

50

応させた。反応溶液を210 に冷却し、フマル酸209g及びヒドロキノン1gを添加し、5時間反応させた後、さらに8.3kPaにて、所定の軟化点に達するまで反応させて、樹脂A(ポリエステル)を得た。得られた樹脂Aの軟化点は109.5 、ガラス転移点は64.4 、酸価は21.3mgKOH/gであった。

【0069】

カラートナーの製造例

<マゼンタトナー>

樹脂A 100重量部、着色剤「スーパーマゼンタR」(大日本インキ社製)5重量部、ポリプロピレンワックス「NP-105」(三井化学社製)2重量部、及び表1に示す荷電制御剤を、20リットル容のヘンシェルミキサーにて、1200r/minで表1に示す時間予備混合後、二軸押出機「PCM30」(池貝社製)にて、表1に示す条件下で熔融混練した。熔融混練物を冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアージェット方式の粉碎機により微粉碎後、分級し、表1に示す体積中位粒径(D_{50})が8.5 μm のトナー粒子からなる負帯電性のトナーを得た。

10

【0070】

得られたトナー100重量部を、疎水性シリカ「R972」(日本アエロジル社製、平均粒径16nm)0.9重量部と、ヘンシェルミキサーで3分間混合して、トナー表面に疎水性シリカを外添し、マゼンタトナー(トナーM1~M3)を得た。

【0071】

<シアントナー>

着色剤として「CYANINE BLUE KRO」(山陽色素株式会社)3.5重量部を使用した以外は、マゼンタトナーと同様にして、シアントナー(トナーC1~C3)を得た。

20

【0072】

<イエロートナー>

着色剤として「PV Fast Yellow 119G VP2430」(クラリアント社製、C.I.ピグメント・イエロー214)5重量部を使用した以外は、マゼンタトナーと同様にして、イエロートナー(トナーY1~Y3)を得た。

【0073】

【表 1】

	荷電制御剤 ¹⁾		予備混合時間 (秒)	熔融混練条件 ²⁾					
	負	正		C1 (°C)	C2 (°C)	C3以降 (°C)	ダイ (°C)	回転数 (r/min)	供給量 (kg/h)
トナーM1	3.0	0.5	30	30	60	80	90	240	10
トナーM2	3.0	0.5	30	30	60	80	90	180	10
トナーM3	3.0	0.5	120	30	60	80	90	180	10
トナーC1	3.2	0.6	120	30	60	80	90	240	10
トナーC2	3.2	0.6	120	30	60	80	90	180	10
トナーC3	3.2	0.6	120	30	50	70	90	180	10
トナーY1	2.9	0.7	120	30	60	80	90	180	10
トナーY2	2.9	0.7	120	30	60	80	90	240	10
トナーY3	2.9	0.7	30	30	60	80	90	180	10

1) 負：負帯電性荷電制御剤「ボントロンE-81」(オリエン化学工業社製、判別酸化合物の加水錯体)

正：正帯電性荷電制御剤「COPY CHARGE PSY」(ケリアント社製、加ボク酸の4級アモニウム塩)

2) C1, C2, C3は、二軸押出機の原料供給口側からのシリンダーを指しており、各シリンダーの設定温度を示している。

【0074】

得られた各カラートナーのゼータ電位と帯電量を以下の方法により測定した。測定したゼータ電位をもとに、その分布を5mV間隔で示したヒストグラム及び帯電量を表2に示す。なお、トナーの帯電量は、現像特性の観点から、 $-12 \sim -17 \mu\text{C/g}$ の範囲が好ましい。

【0075】

〔ゼータ電位の測定〕

トナーをイオン交換水で希釈したエマルゲン109P液(5重量%)に入れ超音波にて5分間分散、さらに測定前にトナー濃度が0.05重量%になるよう、イオン交換水を継ぎ足し、測定用のセル(水系フッ素樹脂製(光路部はガラス)、セル厚み：0.75mm(セル中の実測値)、セル幅：10mm)に入れて3分以内に測定を行う。測定は、マイクロテック・ニチオン製のゼータ電位測定装置「zeecom(ZC-2000)」を用いる。ゼータ電位分布の測定方法は「zeecom(ZC-2000)」の測定手順に準じ、泳動電圧を20V、溶液温度を19.0、溶液pHを4.0、溶液粘度を0.010271ポイズ、溶液誘電率を80.47、電極間距離は90mm、追尾するトナー粒子を100個、1トナー粒子の追尾時間を5秒に設定し、光源にハロゲン透過光を使用して、各トナー粒子のゼータ電位を測定する。なお、各トナー粒子のゼータ電位は下記式、

$$\text{ゼータ電位} = (4 \times \text{溶液粘度} / \text{溶液誘電率}) \times (\text{粒子速度} / (\text{泳動電圧} / \text{電極間距離})) \times 300 \times 300 \times 1000$$

により算出する。100個のトナー粒子のゼータ電位を測定する。

【0076】

〔帯電量の測定〕

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径90 μm)19.4gとを50ml容のポリビンに入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定する。q/mメーター付属のセルに規定量のトナーを投入し、目開き32 μm のふるい(ステンレス製、綾織、線径：0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間吸引する。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔90秒後の総電気量(μC) / 吸引されたトナー量(g)]の値を帯電量($\mu\text{C/g}$)とする。

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

ゼータ電位の絶対値 (ζ , mV)	比較例 1		実施例 1	
	トナ-M1	トナ-C1	トナ-M1	トナ-C2
95	0	0	0	0
90	0	0	0	0
85	2	0	2	1
80	3	0	3	1
75	24	0	24	14
70	13	1	13	17
65	9	1	9	14
60	12	6	12	19
55	16	14	16	11
50	9	4	9	10
45	5	5	5	6
40	5	10	5	4
35	1	11	1	3
30	1	7	1	0
25	0	9	0	0
20	0	10	0	0
15	0	9	0	0
10	0	6	0	0
5	0	7	0	0

10

20

30

【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 7

表 4 に示す組み合わせのカラートナー各々 1 kg をヘンシェルミキサーに投入し 30 秒間混合して、混色トナーを得た。各カラートナーのヒストグラムをもとに、組み合わせたトナーにおけるゼータ電位のヒストグラムの重なり率を算出した。結果を表 4 に示す。例えば、比較例 1 及び実施例 1 の場合、表 3 中の二重線に囲まれた欄のトナー粒子数の総数、即ち比較例 1 では 130 個、実施例 1 では 199 個が、使用したカラートナー間でゼータ電位の区分が一致したトナー粒子の総数となり、重なり率は、

40

比較例 1 : $130 / \text{測定したトナー粒子の総数} (200) \times 100 = 65 \text{ 個数 } \%$

実施例 1 : $199 / \text{測定したトナー粒子の総数} (200) \times 100 = 99.5 \text{ 個数 } \%$

となる。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

	トナーの組み合わせ		重なり率(%)	Δh
比較例1	M1	C1	65	16
実施例1	M1	C2	99.5	5>
実施例2	M1	C3	75.5	8
実施例3	M1	Y1	96.5	5>
比較例2	M1	Y2	40.5	18
実施例4	M1	Y3	85.5	7
実施例5	M2	C1	99	5>
比較例3	M2	C2	50.5	17
比較例4	M2	C3	57.5	18
比較例5	M2	Y1	47	19
実施例6	M2	Y2	97	5>
実施例7	M2	Y3	75	8
実施例8	M3	C1	78.5	6
実施例9	M3	C2	73.5	7
実施例10	M3	C3	77.5	7
比較例6	M3	Y1	68	12
比較例7	M3	Y2	69.5	12
実施例11	M3	Y3	97	5>

注) Δh において「5>」とは、 Δh が5未満であることを示す。

【0080】

試験例 1

オセプリンティングシステム社製の非接触現像方式の画像形成装置「Vario Stream 9000」の現像ユニットを改造し、現像ユニット単独でプリンタ内と同じプロセススピードで現像剤を攪拌できるようにした。フェライトキャリア(平均粒径:60 μ m、飽和磁化:68Am²/kg)を5kg投入し、トナー濃度が6重量%になるように、混色トナーを補給した。その後、10分間攪拌した後、BW印字率1%、線速1000mm/secで5時間攪拌した。その後、ジャンプローラー上のトナーをサンプリングし、「GRETAG SPM50」(GretagMacbeth AG 社製)にて、投入前と5時間攪拌後のトナーの色相を測定、色相の変化度合いを h (投入前 - 投入後)とした。 h の許容限度は10以下である。

【0081】

10

20

30

40

【表 4】

ゼータ電位の 絶対値 ¹⁾ (ζ , mV)	トナー								
	M1	M2	M3	C1	C2	C3	Y1	Y2	Y3
95	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0	0	0	0
85	2	0	0	0	1	0	0	0	0
80	3	0	0	0	1	0	0	0	0
75	24	0	0	0	14	0	1	0	0
70	13	0	0	1	17	0	19	0	1
65	9	0	0	1	14	5	22	0	5
60	12	1	1	6	19	19	24	0	14
55	16	2	20	14	11	52	18	0	25
50	9	6	15	4	10	22	9	2	20
45	5	11	24	5	6	2	5	2	15
40	5	16	18	10	4	0	2	14	16
35	1	12	16	11	3	0	0	20	3
30	1	8	6	7	0	0	0	22	1
25	0	9	0	9	0	0	0	19	0
20	0	6	0	10	0	0	0	18	0
15	0	16	0	9	0	0	0	2	0
10	0	10	0	6	0	0	0	1	0
5	0	3	0	7	0	0	0	0	0
15< ζ ≤80 の割合 ²⁾	98	71	100	78	99	100	100	97	100
帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	-15	-13	-13	-13	-14	-14	-14	-13	-14

1) 各トナーを構成するトナー粒子のゼータ電位はいずれも負の値であり、「X」と記載された区間は、 $X-5<\zeta\leq X$ の区間を意味する(例: 50の区間 → $45<\zeta\leq 50$)。

2) ゼータ電位 ζ が絶対値で $15\text{mV}<\zeta\leq 80\text{mV}$ の範囲内にあるトナー粒子の割合(個数%)

【0082】

ゼータ電位の重なり率が高いカラートナーを混合して得られた実施例1~11のトナーは、重なり率が低いカラートナーを混合して得られた比較例1~7に比べて、連続印刷における画像の色彩変化が小さく、一定の色彩を維持できていることが分かる。また、例えば、比較例5と実施例7、比較例6と実施例11との対比から、帯電量の関係が同じであ

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の方法により得られる混色トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-149870(JP,A)
特開2003-223013(JP,A)
特開2008-076879(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00-9/113