

(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2009-86331

(P2009-86331A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/09 (2006.01)	G03G	9/08	361	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	384	
G03G 9/097 (2006.01)	G03G	9/08	344	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256491 (P2007-256491)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007.9.28)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100108800 弁理士 星野 哲郎
		(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	千葉 正貴 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
		Fターム(参考)	2H005 AA06 AA15 AA21 AB06 DA01 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】 グリーントナー

(57) 【要約】

【課題】 緑色の再現性に優れ、多枚数の連続印刷を行なっても、優れた印字の細線再現性を有し、且つ、高温高湿環境下においても、カブリ等による画質の劣化が起り難く、印字耐久性などの印字性能に優れるグリーントナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体、及び着色剤からなる重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で懸濁重合せしめて製造される着色樹脂粒子を含むグリーントナーにおいて、上記着色剤が、シアン着色剤、及びイエロー着色剤であることを特徴とするグリーントナーである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも重合性単量体、及び着色剤からなる重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で懸濁重合せしめて製造される着色樹脂粒子を含むグリーントナーにおいて、

上記着色剤が、シアン着色剤、及びイエロー着色剤であることを特徴とするグリーントナー。

【請求項 2】

前記着色剤が、表面処理剤で表面処理されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のグリーントナー。

【請求項 3】

前記重合性単量体組成物が、さらに帯電制御樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のグリーントナー。

【請求項 4】

前記着色樹脂粒子の体積平均粒径が 5 ~ 10 μm であり、平均円形度が 0.97 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のグリーントナー。

【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、及び静電印刷法等において静電潜像を現像するために用いられるグリーントナー（以下、単に「トナー」と称することがある。）に関し、更に詳細には、緑色の再現性に優れ、且つ印字性能にも優れるグリーントナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真法を用いた複写機、ファクシミリ、及びプリンター等の画像形成装置に対し、印刷のカラー化のニーズが高まっている。カラー印刷では、鮮明な色調の再現性が求められ、写真等の高精細な画像の印刷にも対応し得るカラー用トナーが求められている。

【0003】

一般に、カラー印刷に対応し得る画像形成装置には、3 原色であるシアン（青色）、マゼンタ（赤色）、及びイエロー（黄色）の 3 色のトナー、並びにブラック（黒色）のトナーを加えた計 4 色のトナーが搭載されている。例えば、緑色の画像を印刷する際には、青色と黄色のトナーを、印刷紙面上で、重ね合わせて（混色して）印刷を行なうことにより、色調の再現が行われる。

【0004】

また、上記のように印刷紙面上で、青色と黄色のトナーを混色して印刷を行なう他に、単色の緑色トナーとして単独で用いて印刷を行なうこともできる。

上記単色の緑色トナーを得る方法は、（1）着色剤として緑色顔料 1 種を用いて緑色トナーを製造する場合、並びに、（2）着色剤として青色顔料と黄色顔料の 2 種を混合使用して緑色トナーを製造する場合に大別され、それぞれの場合で開発が進められている。

【0005】

（1）着色剤として緑色顔料 1 種を用いて緑色トナーを製造する場合、従来から、C.I. Pigment Green 7、36 等の代表的な緑色顔料を用いて緑色トナーが製造されてきた。しかしながら、当該緑色顔料は、比較的良好な緑色を呈するものの、化学構造中に電子吸引性のハロゲン原子を含有するため、帯電不良が生じ易く印字性能が低下する問題や、環境配慮の面で使用上問題があること等が指摘されている。

【0006】

特許文献 1 では、ハロゲン原子を含有しない銅テトラ - （ヒドロキシエトキシ）フタロシアニン顔料を用いて、乳化重合凝集法（EA 法）により製造される緑色トナーが開示されている。しかしながら、特許文献 1 で行われた評価試験には、緑色トナー単独での

10

20

30

40

50

印刷画像の評価はなされておらず、銅テトラ - (ヒドロキシエトキシ) フタロシアニン顔料を用いたことによる緑色の再現性の効果は定かではない。

【 0 0 0 7 】

(2) 着色剤として青色顔料と黄色顔料の 2 種を混合使用して緑色トナーを製造する場合においても、様々な検討がなされている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 では、バインダー樹脂と黄色着色剤と青色着色剤とを含有する正帯電性緑色トナーであって、前記黄色着色剤が、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料及びベンズイミダゾロン系顔料から選択される少なくとも 1 種以上の顔料であり、前記青色着色剤がフタロシアニン顔料であり、且つ前記黄色着色剤及び青色着色剤が共にハロゲン原子を含有しない顔料である正帯電性緑色トナーが開示されている。

10

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 では、少なくとも結着樹脂及び着色剤とからなる静電荷像現像用緑色トナーにおいて、結着樹脂は、特定の非線状ポリエステル樹脂であり、且つ、着色剤は、ハロゲンを含有しないフタロシアニンブルー青色顔料とハロゲンを含有しないベンズイミダゾロン黄色顔料とを特定の配合比で混合して得られる着色剤であることを特徴とする静電荷像現像用緑色トナーが開示されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、特許文献 2 及び 3 に開示されている緑色トナーは、緑色の再現性は比較的良好であったと考えられるものの、粉碎法により製造されたトナーであるため、小粒径で球形の形状を有するトナーを収率良く製造されたとは考えられず、近年の高画質の画像を得るための高い要求レベルには到達していないトナーであるといえる。

20

このため、緑色の再現性、及び高い印字性能を兼ね備えた緑色トナーを得るためのさらなる検討が必要とされている。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 5 7 3 1 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 8 0 2 7 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 0 8 3 6 2 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、緑色の再現性に優れ、多枚数の連続印刷を行なっても、優れた印字の細線再現性を有し、且つ、高温高湿環境下においても、カブリ等による画質の劣化が起り難く、印字耐久性などの印字性能に優れるグリーントナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討したところ、着色剤として、シアン着色剤とイエロー着色剤とを混合使用し、懸濁重合せしめて着色樹脂粒子を製造することにより、緑色の再現性に優れ、且つ印字性能にも優れるグリーントナーが得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明のグリーントナーは、少なくとも重合性単量体、及び着色剤からなる重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で懸濁重合せしめて製造される着色樹脂粒子を含むグリーントナーにおいて、

上記着色剤が、シアン着色剤、及びイエロー着色剤であることを特徴とするグリーントナーである。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

上記の如き本発明のグリーントナーによれば、緑色の再現性に優れ、多枚数の連続印刷

50

を行なっても、優れた印字の細線再現性を有し、且つ、高温高湿環境下においても、カブリ等による画質の劣化が起り難く、印字耐久性などの印字性能に優れたグリーントナーが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のグリーントナーは、少なくとも重合性単量体、及び着色剤からなる重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で懸濁重合せしめて製造される着色樹脂粒子を含むグリーントナーにおいて、

上記着色剤が、シアン着色剤、及びイエロー着色剤であることを特徴とするものである。

10

【0017】

以下、本発明のグリーントナーを得るプロセスについて説明する。

【0018】

(1) 重合性単量体組成物の調製工程

先ず、重合性単量体、シアン着色剤、及びイエロー着色剤、さらに必要に応じて表面処理剤、帯電制御剤等のその他の添加物を混合、溶解して重合性単量体組成物の調製を行なう。なお、重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えば、メディア式分散機を用いて行なう。

【0019】

本発明において、重合性単量体とは、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、モノビニル単量体を用いることが好ましい。モノビニル単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、及び -メチルスチレン等のスチレン誘導體；アクリル酸、及びメタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；等が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

上記モノビニル単量体のうち、スチレン、スチレン誘導體、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に用いられる。

【0020】

重合性単量体の一部として、トナーの保存性（耐ブロッキング性）を改善するために、上記モノビニル単量体と共に、任意の架橋性の重合性単量体を用いることが好ましい。架橋性の重合性単量体とは、2つ以上の重合可能な官能基を有するモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導體等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等のジビニル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、及びジメチロールプロパントトラアクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物；等が挙げられる。これらの架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

本発明では、架橋性の重合性単量体を、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.1~5重量部、好ましくは0.3~2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0021】

また、重合性単量体の一部として、トナーの保存性と低温定着性とのバランスを向上させるために、上記モノビニル単量体と共に、任意のマクロモノマーを用いることが好ましい。マクロモノマーとは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有し、数平均分子量(Mn)が、通常1,000~30,000の反応性のオリゴマーまたはポリマ

50

ーのことをいう。マクロモノマーとして、重合性単量体を重合して得られる重合体（結着樹脂）のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い T_g を有するオリゴマーまたはポリマーを用いることが好ましい。

本発明では、マクロモノマーを、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0022】

本発明では、着色剤として、シアン着色剤とイエロー着色剤を混合して使用する。

本発明で用いるシアン着色剤としては、一般にトナー用のシアン着色剤として用いられているものであれば、特に限定されずに用いることができるが、化学構造中にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を含有しない顔料が好ましく用いられる。

シアン着色剤としては、例えば、C.I. Pigment Blue 15、15:2、15:3、16、及び17等が挙げられる。

これらのシアン着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0023】

本発明で用いるイエロー着色剤としては、一般にトナー用のイエロー着色剤として用いられているものであれば、特に限定されずに用いることができるが、化学構造中にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を含有しない顔料が好ましく用いられる。

イエロー着色剤としては、例えば、C.I. Pigment Yellow 151、155、175、180、185、及び213等が挙げられる。

これらのイエロー着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】

本発明において、緑色を発現させるために選択される「シアン着色剤」と「イエロー着色剤」の種類は、緑色の再現性に優れるという観点から、「C.I. Pigment Blue 15:3」と「C.I. Pigment Yellow 175」との組み合わせ、或いは「C.I. Pigment Blue 15:3」と「C.I. Pigment Yellow 213」との組み合わせで混同使用して用いることが好ましい。

【0025】

本発明において、グリーントナーを得るために、混合して使用するシアン着色剤（B）とイエロー着色剤（Y）との配合比（B）：（Y）は、重量比で通常80:20~20:80、好ましくは70:30~30:70、より好ましくは60:40~40:60である。

【0026】

本発明において、グリーントナーを得るために、シアン着色剤とイエロー着色剤とを混合して使用する着色剤の合計添加量は、モノビニル単量体100重量部に対して、1~30重量部であることが好ましく、2~20重量部であることがより好ましく、4~15重量部であることがさらに好ましい。

【0027】

本発明において、着色剤は、着色剤の分散性及び着色力を向上させるために、表面処理剤で表面処理されて用いることが好ましい。

表面処理に際して、予め、シアン着色剤、及びイエロー着色剤を表面処理剤と共に混合して表面処理を行なった着色剤を重合性単量体組成物の調製工程で用いてもよいし、重合性単量体組成物の調製工程において、直接、重合性単量体組成物中に表面処理剤を含有させ、混合して表面処理を行なってもよい。

【0028】

本発明で用いる表面処理剤としては、一般に着色剤の分散性及び着色力を向上させる目的でトナー用に用いられているものであれば、特に限定されずに用いることができる。

表面処理剤としては、例えば、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング

10

20

30

40

50

剤、及びシランカップリング剤等が代表的に挙げられる。これらの中でも、着色剤の分散性及び着色力を向上させる効果が高いことから、チタネートカップリング剤、及びアルミニウムカップリング剤が好ましく用いられる。

【0029】

本発明で用いる表面処理剤は、種々の市販品を用いることができる。

チタネートカップリング剤の市販品としては、例えば、味の素ファインテクノ社のプレナクトシリーズでは、KR 44（：商品名）、KR 38S（：商品名）、KR TTS（：商品名）、KR 46B（：商品名）、KR 55（：商品名）、KR 41B（：商品名）、KR 38S（：商品名）、KR 138S（：商品名）、KR 238S（：商品名）、及び338X（：商品名）、KR 9SA（：商品名）等が挙げられる

10

。アルミニウムカップリング剤の市販品としては、例えば、味の素ファインテクノ社のプレナクトシリーズでは、AL-M（：商品名）等が挙げられる。

【0030】

本発明で用いる表面処理剤の添加量は、モノビニル単量体100重量部に対して、モノビニル単量体100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.5～15重量部であることがより好ましく、1～8重量部であることがさらに好ましい。

【0031】

その他の添加物として、トナーの定着ロールからの剥離性を向上させるために、離型剤を用いることが好ましい。

20

離型剤としては、一般にトナー用の離型剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、及び低分子量ポリブチレン等のポリオレフィンワックス；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、及びホホバ等の天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、及びペトロラタム等の石油ワックス；モンタン、セレシン、及びオゾケライト等の鉱物ワックス；フィッシャートロプシュワックス等の合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリストート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、及びペンタエリスリトールテトララウレート等のペンタエリスリトールエステル、並びに、ジペンタエリスリトールヘキサミリストート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、及びジペンタエリスリトールヘキサラウレート等のジペンタエリスリトールエステル等の多価アルコールエステル化合物；等が挙げられる。これらの離型剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

本発明では、離型剤を、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いることが望ましい。

【0032】

その他の添加物として、トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性または負帯電性を有する各種の帯電制御剤を用いることができる。

帯電制御剤としては、一般にトナー用の帯電制御剤として用いられているものであれば、特に限定されないが、本発明においては、重合性単量体との相溶性が高く、安定した帯電性（帯電安定性）をトナー粒子に付与させることができることから、帯電制御樹脂を用いることが好ましい。

40

例えば、正帯電性の帯電制御樹脂としては、種々の市販品を用いることができ、藤倉化成社製としては、FCA-161P（：商品名、スチレン/アクリル樹脂）、FCA-207P（：商品名、スチレン/アクリル樹脂）、FCA-201-PS（：商品名、スチレン/アクリル樹脂）等が挙げられる。

本発明では、帯電制御剤を、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～8重量部の割合で用いることが望ましい。

【0033】

その他の添加物として、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであ

50

れば、特に限定されず、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、及び2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、*N*、*N'*-ジメチル-*N*、*N'*-ジフェニルチウラムジスルフィド、*N*、*N'*-ジオクタデシル-*N*、*N'*-ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明では、分子量調整剤を、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いることが望ましい。

【0034】

10

(2) 懸濁液を得る懸濁工程(液滴形成工程)

上記(1)重合性単量体組成物の調製工程を経て得られる重合性単量体組成物を、水系分散媒体中に懸濁させて懸濁液(重合性単量体組成物分散液)を得る。ここで、懸濁とは、水系分散媒体中で重合性単量体組成物の液滴を形成させることを意味する。液滴形成のための分散処理は、例えば、インライン型乳化分散機(荏原製作所社製、商品名：エバラマイルダー)、高速乳化・分散機(特殊機化工業社製、商品名：T.K.ホモミクサーMARK II型)等の強撹拌が可能な装置を用いて行なうことができる。

【0035】

本発明では液滴形成において、着色樹脂粒子の粒径コントロール、及び円形度を向上させるために、水系分散媒体中に分散安定化剤を含有させて用いることが好ましい。

20

水系分散媒体は、水単独でもよいが、低級アルコール、及び低級ケトン等の水に溶解可能な溶剤と併用して用いることもできる。

【0036】

分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物、並びに、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物などの金属化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子化合物；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤等の有機高分子化合物；等が挙げられる。

30

【0037】

上記分散安定化剤の中でも、酸溶液に溶解する難水溶性の金属水酸化物(難水溶性無機化合物)のコロイドを含有する分散安定化剤が好ましく用いられる。上記分散安定化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることもできる。

分散安定化剤の添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.1~20重量部であることが好ましく、0.2~10重量部であることがより好ましい。

【0038】

重合性単量体組成物の重合に用いられる重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、及び*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；等が挙げられる。これらの中でも、有機過酸化物が好ましく用いられる。

40

【0039】

重合開始剤は、重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に分散

50

させた後、液滴形成前の段階で添加されてもよいが、重合性単量体組成物に直接添加されてもよい。

重合開始剤の添加量は、モノビニル単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部であることが好ましく、0.3 ~ 15 重量部であることがより好ましく、1.0 ~ 10 重量部であることがさらに好ましい。

【0040】

(3) 懸濁重合工程

上記(2)懸濁液を得る工程(液滴形成工程)により得られた、所望の懸濁液(重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散媒体)を、加熱し、重合を開始し、着色樹脂粒子の水分散液が得られる。

本発明における重合温度は、50 以上であることが好ましく、60 ~ 98 であることがより好ましい。また、本発明における重合時間は、1 ~ 20 時間であることが好ましく、2 ~ 15 時間であることがより好ましい。

なお、重合性単量体組成物の液滴を安定に分散させた状態で重合を行うために、本懸濁重合工程においても上記(2)懸濁液を得る工程(液滴形成工程)に引き続き、攪拌による分散処理を行ないながら懸濁重合反応を進行させてもよい。

【0041】

本発明において、懸濁重合工程により得られる着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の着色樹脂粒子とすることが好ましい。

コアシェル型の着色樹脂粒子は、低軟化点の物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、トナーの定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

【0042】

上記コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては、特に制限はなく従来公知の方法によって製造することができる。in situ 重合法や相分離法が、製造効率の観点から好ましい。

【0043】

in situ 重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体(シェル用重合性単量体)とシェル用重合開始剤を添加し、重合を行なうことでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

【0044】

シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様のものを用いることができる。その中でも、スチレン、メチルメタクリレート等の Tg が 80 を超える重合体を得られる単量体を、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

【0045】

シェル用重合性単量体の重合に用いるシェル用重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸金属塩；2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、及び2, 2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等の水溶性のアゾ化合物；等の重合開始剤を挙げることができる。

本発明において用いるシェル用重合開始剤の添加量は、シェル用重合性単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 30 重量部であることが好ましく、1 ~ 20 重量部であることがより好ましい。

【0046】

シェル層の重合温度は、50 以上であることが好ましく、60 ~ 95 であることがより好ましい。また、シェル層の重合時間は、1 ~ 20 時間であることが好ましく、2 ~ 15 時間であることがより好ましい。

【0047】

10

20

30

40

50

(4) 洗浄、濾過、及び脱水、並びに乾燥工程

上記(3)懸濁重合工程に得られる着色樹脂粒子の水分散液は、常法に従い、洗浄、濾過、及び脱水の一連の操作を、必要に応じて数回繰り返し行ない、得られた固形分を、常法に従い、乾燥することにより着色樹脂粒子を得る。

【0048】

先ず、着色樹脂粒子の水分散液中に残存する分散安定化剤を除去するために、着色樹脂粒子の水分散液に、酸またはアルカリを添加して洗浄を行なう。

使用した分散安定化剤が、酸に可溶性無機化合物である場合、着色樹脂粒子水分散液へ酸を添加し、一方、使用した分散安定化剤が、アルカリに可溶性無機化合物である場合、着色樹脂粒子水分散液へアルカリを添加する。

【0049】

分散安定化剤として、酸に可溶性無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子の水分散液に、酸を添加し、pHが6.5以下となるまで酸洗浄を行なうことが好ましい。酸洗浄で添加する酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸等の無機酸；蟻酸、及び酢酸等の有機酸；等を用いることができる。これらの中でも、分散安定化剤の除去効率が良好であり、トナーの製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

【0050】

(5) 着色樹脂粒子

以下、トナーを構成する着色樹脂粒子について述べる。なお、以下で述べる着色樹脂粒子は、コアシェル型のものとはそうでないもの両方を含む。

【0051】

トナーを構成する着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は、画像再現性の観点から、5~10 μm であることが好ましく、6~9 μm であることがより好ましい。

上記着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v が、上記範囲未満である場合には、トナーの流動性が低下し、カブリ等による画質の劣化が起り易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。一方、上記着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v が、上記範囲を超える場合には、得られる画像の解像度が低下し易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。

【0052】

また、上記着色樹脂粒子の体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比である粒径分布(D_v/D_n)は、画像再現性の観点から、1.0~1.4であることが好ましく、1.0~1.3であることがより好ましく、1.0~1.2であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の粒径分布(D_v/D_n)が、上記範囲を超える場合には、トナーの流動性が低下し、カブリ等による画質の劣化が起り易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。

なお、着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v 、及び個数平均粒径 D_n は、粒径測定機を用いて測定される値である。

【0053】

また、上記着色樹脂粒子の平均円形度は、画像再現性の観点から、0.97以上であることが好ましく、0.975以上であることがより好ましい。

上記着色樹脂粒子の平均円形度が、上記範囲未満である場合には、印字の細線再現性が低下し易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。

【0054】

本発明において、「円形度」とは、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度は、0.6 μm 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度(C_i)を n 個の粒子について下記計算式1よりそれぞれ求め、次いで、下記計算式2より平均円形度(C_a)を求める。

10

20

30

40

50

計算式 1 :

円形度 (C i) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

【 0 0 5 5 】

【 数 1 】

計算式 2 :

$$Ca = \frac{\sum_{i=1}^n (Ci \times fi)}{\sum_{i=1}^n (fi)}$$

10

【 0 0 5 6 】

上記計算式 2 において、 f i は、円形度 (C i) の粒子の頻度である。

なお、円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「 F P I A - 2 0 0 0 」、
「 F P I A - 2 1 0 0 」、及び「 F P I A - 3 0 0 0 」等を用いて測定することができる。

【 0 0 5 7 】

(6) グリーントナー

本発明で得られる着色樹脂粒子は、そのまま、あるいは着色樹脂粒子とキャリア粒子
(フェライト、及び鉄粉等) により、トナーとしてもよいが、トナーの帯電性、流動性、
及び保存性等を調整する観点から、高速攪拌機 (例えば、商品名：ヘンシェルミキサー (
三井鉱山社製) 等) を用いて、着色樹脂粒子に、外添剤を混合して 1 成分トナーとしても
よく、着色樹脂粒子に、外添剤、さらにキャリア粒子を混合して 2 成分現像剤としてもよ
い。

20

【 0 0 5 8 】

外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カ
ルシウム、燐酸カルシウム、及び酸化セリウム等からなる無機微粒子；ポリメタクリル酸
メチル樹脂、シリコーン樹脂、及びメラミン樹脂等からなる有機微粒子；等が挙げられる
。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、無機微粒子の中でも、シリカ、及び酸化チタ
ンが好ましく、特にシリカが好適である。上記外添剤は、それぞれ単独で用いることもで
きるが、2 種以上を併用して用いることが好ましい。

30

本発明では、外添剤を、着色樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 1 ~ 6 重量部、
好ましくは 0 . 2 ~ 5 重量部の割合で用いることが望ましい。

【 0 0 5 9 】

上記 (1) ~ (6) の工程を経て製造されるグリーントナーは、着色剤として、シアン
着色剤とイエロー着色剤とを混合使用し、懸濁重合せしめて着色樹脂粒子を製造すること
により、緑色の再現性に優れ、多枚数の連続印刷を行なっても、優れた印字の細線再現性
を有し、且つ、高温高湿環境下においても、カブリ等による画質の劣化が起り難く、印字
耐久性などの印字性能に優れるグリーントナーである。

【 実施例 】

40

【 0 0 6 0 】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、こ
れらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び % は、特に断りのない限り重
量基準である。

本実施例及び比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

【 0 0 6 1 】

(1) 着色樹脂粒子

(1 - 1) 体積平均粒径 D v 、及び粒径分布 D v / D n

測定試料 (着色樹脂粒子) を約 0 . 1 g 秤量し、ピーカーに取り、分散剤としてアルキ
ルベンゼンスルホン酸水溶液 (富士フィルム社製、商品名：ドライウエル) 0 . 1 m l を

50

加えた。そのビーカーへ、更にアイソトンIIを10～30ml加え、20Wの超音波分散機で3分間分散させた後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）を用いて、アパーチャー径；100μm、媒体；アイソトンII、測定粒子個数；100,000個の条件下で、着色樹脂粒子の体積平均粒径（D_v）、及び個数平均粒径（D_n）を測定し、粒径分布（D_v/D_n）を算出した。

【0062】

（1-2）平均円形度

容器中に、予めイオン交換水10mlを入れ、その中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸）0.02gを加え、更に測定試料（着色樹脂粒子）0.02gを加え、超音波分散機で60W、3分間分散処理を行った。測定時の着色樹脂粒子濃度が3,000～10,000個/μlとなるように調整し、0.4μm以上の円相当径の着色樹脂粒子1,000～10,000個についてフロー式粒子像分析装置（シメックス社製、商品名：FPIA-2100）を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

10

円形度は下記計算式1に示され、平均円形度は、その平均をとったものである。

計算式1：

（円形度）＝（粒子の投影面積に等しい円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

【0063】

（2）印字試験

（2-1）初期印字濃度（N/N環境下）

後述するN/N環境下の印字耐久性試験の評価において、5枚目に、緑ベタ印字（印字濃度100%）を行ない、反射式画像濃度計（マクベス社製、商品名：RD918）を用いて、緑ベタ画像の初期印字濃度を測定した。

20

【0064】

（2-2）細線再現性（N/N環境下）

細線再現性試験には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（印刷スピード：A4サイズ20枚/分）を用い、現像装置のトナーカートリッジに、グリーントナーを充填した後、印字用紙をセットした。

常温常湿（N/N）環境下（温度：23℃、湿度：50%）で、24時間放置した後、同環境下にて、2×2ドットライン（幅約85μm）で連続して線画像を形成し、10,000枚まで連続印刷を行なった。

30

500枚毎に、印字評価システム（YA-MA社製、商品名：RT2000）を用いて線画像の濃度分布データを採取した。

採取した線画像の濃度分布データより、濃度の最大値の半値における線画像の線の全幅を線幅とし、1枚目に採取した印字用紙に形成された線幅を基準にして、当該線幅の差を10μm以下に維持できる連続印刷枚数を調べた。

なお、表1中、「10,000<」とあるのは、10,000枚の時点においても、線幅の差を10μm以下に維持できたことを示す。

【0065】

（2-3）印字耐久性（N/N環境下、H/H環境下）

印字耐久性試験には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（印刷スピード：A4サイズ20枚/分）を用い、現像装置のトナーカートリッジに、グリーントナーを充填した後、印字用紙をセットした。

40

常温常湿（N/N）環境下（温度：23℃、湿度：50%）で、24時間放置した後、同環境下にて、5%印字濃度で10,000枚まで連続印刷を行なった。

500枚毎に、緑ベタ印字（印字濃度100%）を行ない、反射式画像濃度計（マクベス社製、商品名：RD918）を用いて緑ベタ画像の印字濃度を測定した。さらに、その後、白ベタ印字（印字濃度0%）を行ない、白ベタ印字の途中でプリンターを停止させ、現像後の感光体上における非画像部のトナーを、粘着テープ（住友スリーエム社製、商品名：スコッチメンディングテープ810-3-18）に付着させた後、剥ぎ取り、それを印字用紙に貼り付けた。次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の白色度（B）を、

50

白色度計（日本電色社製、商品名：ND-1）で測定し、同様にして、未使用の粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定し、この白色度の差（B-A）をカブリ値（%）とした。この値が小さいほど、カブリが少なく良好であることを示す。

印字濃度が1.3%以上で、且つカブリ値が3%以下の画質を維持できる連続印刷枚数を調べた。

また、同様の印字耐久性試験を、高温高湿（H/H）環境下（温度：35、湿度：80%）においても行なった。

なお、表1中、「10,000<」とあるのは、10,000枚の時点においても、印字濃度が1.3%以上で、且つカブリ値が3%以下の画質を維持できたことを示す。

【0066】

（実施例1）

モノビニル単量体としてスチレン80部及びn-ブチルアクリレート20部、シアン着色剤としてC.I.Pigment Blue 15:3（クラリアント社製、商品名：Hostaperm Blue B4G）2部、イエロー着色剤としてC.I.Pigment Yellow 175（クラリアント社製、商品名：Permanent Yellow GRX83）2部、及び表面処理剤としてチタネートカップリング剤（味の素ファインテクノ社製、商品名：KR44）1部、帯電制御剤として正帯電の帯電制御樹脂（藤倉化成社製、商品名：FCA-207P、スチレン/アクリル樹脂）1部、架橋性の重合性単量体としてジビニルベンゼン0.6部、分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン0.8部、及びマクロモノマーとしてポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成社製、商品名：AA6、得られる重合体のTg=94）0.5部を、攪拌装置で攪拌、混合した後、さらにメディア式分散機を用いて均一に分散させた。ここに、離型剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリスレート6部を添加、混合、溶解して、重合性単量体組成物を得た。

【0067】

他方、室温下で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.2部を溶解した水溶液を、攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。

【0068】

上記水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温下で、上記重合性単量体組成物を投入し、攪拌した。そこへ重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名：パーブチルO）6部を添加した後、インライン型乳化分散機（荏原製作所社製、商品名：エパラマイルダー）を用いて、15,000rpmの回転数で10分間高速剪断攪拌して分散を行ない、重合性単量体組成物の液滴形成を行なった。

【0069】

上記重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、90に昇温し、重合反応を開始させた。重合転化率が、ほぼ100%に達したときに、シェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート1部、及びイオン交換水10部に溶解したシェル用重合開始剤である2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）（和光純薬社製、商品名：VA-086、水溶性）0.3部を添加し、90で4時間反応を継続した後、水冷して反応を停止し、コアシェル型構造を有する着色樹脂粒子の水分散液を得た。

【0070】

上記着色樹脂粒子の水分散液を、室温下で、硫酸を攪拌しながら滴下し、pHが6.5以下となるまで酸洗浄を行なった。次いで、濾過分離を行ない、得られた固形分にイオン交換水500部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄・濾過・脱水）を数回繰り返して行なった。次いで、濾過分離を行ない、得られた固形分を乾燥機の容器内に入れ、45で48時間乾燥を行ない、乾燥した着色樹脂粒子を得た。

なお、乾燥により得られた着色樹脂粒子の体積平均粒径（Dv）は7.8μm、粒径分

10

20

30

40

50

布 (D_v / D_n) は 1.18、平均円形度 0.978 であった。

【0071】

上記により得られた着色樹脂粒子 100 部に、個数平均一次粒径 7 nm のシリカ微粒子 (キャボット社製、商品名: TG820F) 0.8 部、及び個数平均一次粒径 35 nm のシリカ微粒子 (日本アエロジル社製、商品名: NA50Y) 1 部を添加し、高速攪拌機 (三井鉱山社製、商品名: ヘンシェルミキサー) を用いて、混合攪拌して外添処理を行ない、実施例 1 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

【0072】

(実施例 2)

実施例 1 において、イエロー着色剤の種類を、C. I. Pigment Yellow 213 (クラリアント社製、商品名: Hostaperm Yellow H5G) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

10

【0073】

(実施例 3)

実施例 1 において、シアン着色剤の種類を、C. I. Pigment Blue 16 (BASF 社製、商品名: Heliogen Blue D 7490) に変更し、表面処理剤を、アルミニウムカップリング剤 (味の素ファインテクノ社製、商品名: AL-M) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

20

【0074】

(実施例 4)

実施例 1 において、シアン着色剤の種類を、C. I. Pigment Blue 16 (BASF 社製、商品名: Heliogen Blue D 7490) に変更し、イエロー着色剤の種類を、C. I. Pigment Yellow 185 (BASF 社製、商品名: Paliotol Yellow D1155) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

【0075】

(実施例 5)

実施例 1 において、シアン着色剤の種類を、C. I. Pigment Blue 16 (BASF 社製、商品名: Heliogen Blue D 7490) に変更し、イエロー着色剤の種類を、C. I. Pigment Yellow 180 (クラリアント社製、商品名: Fsatt Yellow HG) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

30

【0076】

(実施例 6)

実施例 1 において、シアン着色剤の種類を、C. I. Pigment Blue 16 (BASF 社製、商品名: Heliogen Blue D 7490) に変更し、イエロー着色剤の種類を、C. I. Pigment Yellow 155 (クラリアント社製、商品名: Toner Yellow 3GP) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

40

【0077】

(実施例 7)

実施例 1 において、シアン着色剤の種類を、C. I. Pigment Blue 16 (BASF 社製、商品名: Heliogen Blue D 7490) に変更し、イエロー着色剤の種類を、C. I. Pigment Yellow 151 (クラリアント社製、商品名: H4GN) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 7 のグリーントナーを作製し、試験に供した。

【0078】

(比較例 1)

50

結着樹脂としてSBM-600（：商品名、三洋化成社製、スチレン-アクリル共重合体樹脂）86部、シアン着色剤としてC.I. Pigment Blue 15:3（クラリアント社製、商品名：Hostaperm Blue B4G）2部、イエロー着色剤としてC.I. Pigment Yellow 180（クラリアント社製、商品名：Fsat Yellow HG）2部、離型剤としてハイマー550P（：商品名、三洋化成社製、ポリプロピレン系ワックス）4部、及び帯電制御剤としてトリフェニルメタン誘導体（クラリアント社製、商品名：コピーブルーER）1部を、混練機（加圧式ニーダー）を用い、約130 で20分間混練した後、冷却し、次いでハンマーミルで粗粉碎し、続いてI型ジェットミルDR分級機（NPK社製）により、平均粒子径7.8μmとなるまで微粉碎及び分級し、比較例1のグリーントナーを作製し、試験に供した。

10

【0079】

（比較例2）

イエロー着色剤の種類を、C.I. Pigment Yellow 151（クラリアント社製、商品名：H4GN）に変更したこと以外は、比較例1と同様にして比較例2のグリーントナーを作製し、試験に供した。

【0080】

（結果）

各実施例及び比較例で作製したグリーントナーの試験結果を、表1に示す。

なお、表1中の注記は以下のとおりである。

*1：チタネート（チタネートカップリング剤）、アルミニウム（アルミニウムカップリング剤）

20

*2：CCR（帯電制御樹脂）、CCA（帯電制御剤）

【0081】

【 表 1 】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
(着色剤)										
シソ	種類	P. B. 15:3	同左	P. B. 16	同左	同左	同左	同左	P. B. 15:3	同左
着色剤	添加量(部)	2	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
IR-	青色の種類	P. Y. 175	P. Y. 213	P. Y. 175	P. Y. 185	P. Y. 180	P. Y. 155	P. Y. 151	P. Y. 180	P. Y. 151
着色剤	添加量(部)	2	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
(その他の添加剤)										
表面処理剤 *1		チナート	同左	チナート	チナート	同左	同左	同左	—	—
帯電制御剤 *2		CCR	同左	同左	同左	同左	同左	同左	CCA	同左
(着色樹脂粒子)										
製造方法		懸濁	同左	同左	同左	同左	同左	同左	粉砕法	同左
体積平均粒径 Dv(μm)		7.8	7.7	7.7	7.8	7.8	7.6	7.7	7.8	7.6
粒径分布 Dv/Dn		1.18	1.17	1.19	1.21	1.18	1.20	1.22	1.35	1.38
平均円形度		0.978	0.974	0.976	0.977	0.976	0.975	0.974	0.931	0.938
(印字試験)										
初期印字濃度		1.6	1.6	1.5	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2
細線再現性(枚)(N/N)		10,000<	10,000<	10,000<	10,000<	10,000<	10,000<	10,000<	6,000	7,000
印字耐久性(枚)(N/N)		10,000<	10,000<	10,000<	10,000<	9,000	10,000<	10,000<	5,000	5,000
印字耐久性(枚)(H/H)		8,000	8,000	7,000	7,000	7,000	7,000	8,000	3,000	4,000

【 0 0 8 2 】

(澱 粉 の 増 量)

10

20

30

40

50

表 1 に記載されている試験結果より、以下のことが分かる。

比較例 1 及び 2 のグリーントナーは、表面処理剤、及び帯電制御樹脂も用いず、粉碎法により製造されたことに起因し、緑色の再現性が悪く、且つ印字性能にも劣るグリーントナーであった。

【 0 0 8 3 】

これに対して、実施例 1 ~ 7 のグリーントナーは、着色剤として、シアン着色剤とイエロー着色剤とを混合使用し、表面処理剤、及び帯電制御樹脂も用いて、懸濁重合法により製造されたことに起因し、着色剤の分散性及び着色力を向上させることができ、安定した帯電性をトナー粒子に付与させることができたため、緑色の再現性に優れ、且つ印字性能にも優れるグリーントナーであった。

これらの中でも、実施例 1 及び 2 のグリーントナーは、シアン着色剤とイエロー着色剤を、それぞれ「P . B . 1 5 : 3」と「P . Y . 1 7 5」との組み合わせ、及び「P . B . 1 5 : 3」と「P . Y . 2 1 3」との組み合わせで用いたことに起因し、緑色の再現性、及び印字性能にも特に優れるグリーントナーであった。