

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6355378号
(P6355378)

(45) 発行日 平成30年7月11日 (2018. 7. 11)

(24) 登録日 平成30年6月22日 (2018. 6. 22)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/09 (2006. 01)

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/097 (2006. 01)

G 0 3 G 9/097 3 6 5

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 5 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2014-60338 (P2014-60338)
 (22) 出願日 平成26年3月24日 (2014. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2015-184454 (P2015-184454A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015. 10. 22)
 審査請求日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(73) 特許権者 000001007
 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 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 森 省誠
 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 関口 武史
 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

最終頁に続く

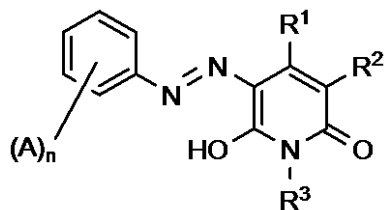
(54) 【発明の名称】 イエロートナーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するイエロートナーであって、着色剤として、一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするイエロートナー。

【化 1】



一般式 (1)

(一般式(1)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。 R^2 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基を表す。 R^3 は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。Aは、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基を表す。nは、2乃至5の整数を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)中、 R^1 がアルキル基またはアリール基、 R^2 がシアノ基またはカルボン酸エステル基、 R^3 が水素原子またはアルキル基であることを特徴とする請求項1に記

載のイエロートナー。

【請求項 3】

前記一般式(1)中、 R^1 がアルキル基、 R^2 がシアノ基、 R^3 がアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のイエロートナー。

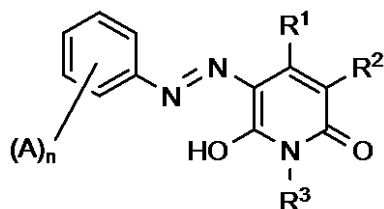
【請求項 4】

着色剤、ワックス及び重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を調製する工程と、
該重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程と、
該水系媒体中にて該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合してトナー粒子を得る工程と、
を含むイエロートナーの製造方法であって、

10

該着色剤が、一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするイエロートナーの製造方法。

【化 2】



一般式(1)

20

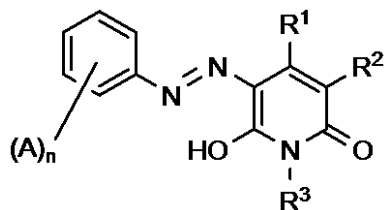
(一般式(1)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。 R^2 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基を表す。 R^3 は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。Aは、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基を表す。nは、2乃至5の整数を表す。)

【請求項 5】

水系媒体にワックスが分散したワックス分散液を調製する工程と、
水系媒体に樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液を調製する工程と、
水系媒体に着色剤が分散した着色剤分散液を調製する工程と、
該ワックス分散液、該樹脂粒子分散液及び該着色剤分散液を混合し、それぞれの分散液に含有される該ワックス、該樹脂粒子、該着色剤を凝集させて凝集体粒子を形成する凝集工程と、
該凝集体粒子を加熱し、融合する工程と、
を含むイエロートナーの製造方法であって、
前記着色剤が一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするイエロートナーの製造方法。

30

【化 3】



一般式(1)

40

(一般式(1)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。 R^2 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基を表す。 R^3 は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。Aは、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基を表す。nは、2乃至5の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

50

【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の記録方法に用いられるイエロートナーおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、カラー画像の普及が盛んで高画質化への要求が高まっている。デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿をブルー、グリーン、レッドの各色フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した潜像をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色現像剤を用い現像する。そのため、各色の現像剤中の着色剤が持つ着色力が画質に大きな影響を与えることになる。

10

【0003】

印刷業界におけるジャパンカラーを再現することやRGBワークフローに用いられるAdobe RGBに近づくことが重要である。このような色空間を確保するためには、色域の広い染料を用いることが有効である。

【0004】

トナー用のイエロー着色剤の代表的な例として、イソインドリノン、キノフタロン、イソインドリン、アントラキノン、アゾ骨格などを有する化合物が知られている。中でもイエロー染料として、透明性と着色力が高く、耐光性に優れるC・I・ソルベントイエロー162のようなピリドンアゾ骨格を用いる例がいくつか知られている（特許文献1、2参照）。

20

【0005】

また、カラーフィルター用途として二置換体以上のフェニル基を有するピリドンアゾ化合物が知られている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平07-140716号公報

【特許文献2】特開平11-282208号公報

【特許文献3】国際公開第2012/039361号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、高着色かつ耐光性などの諸特性の全てを高いレベルで満足するイエロートナーを満たすためには更なる改善が求められている。

【0008】

本発明の目的は、高着色力、耐光性に優れる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】

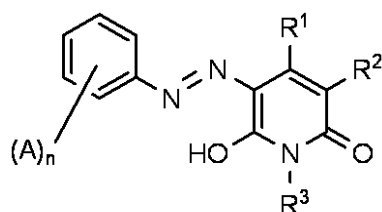
【0009】

上記課題は、以下の発明によって解決される。即ち、本発明は、少なくとも、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するイエロートナーであって、着色剤として、一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするイエロートナーを提供することである。

40

【0010】

【化 1】



一般式 (1)

【0011】

(一般式(1)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。 R^2 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基を表す。 R^3 は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。Aは、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基を表す。nは、2乃至5の整数を表す。)

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高着色力、耐光性の優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】化合物(1)の ^1H -NMRスペクトルを表す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

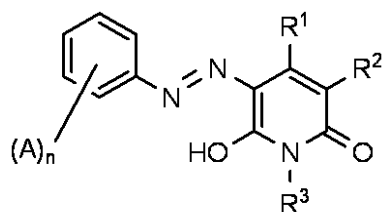
以下に、発明を実施するための形態を挙げて、本発明を説明する。

【0015】

本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、該着色剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることで、高着色力、耐光性の優れたトナーが得られることを見出し、本発明に至った。

【0016】

【化 2】



一般式 (1)

30

【0017】

(一般式(1)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。 R^2 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基を表す。 R^3 は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。Aは、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはスルホン酸アミド基を表す。nは、2乃至5の整数を表す。)

40

【0018】

トナーの着色剤として、高着色であり、かつ耐光性を優れたものにするには、以下に説明する事項が重要となる。着色力(高着色性)については、構造及び置換基効果による材料固有の特徴が重要である。またトナーにおいては、少なくとも結着樹脂およびワックス成分等を含有するため、染料と混在する結着樹脂やワックス成分との相溶性も重要である。特にトナーにおいて、染料と混在する結着樹脂やワックス成分との相溶性が劣ると、会

50

合または凝集が発生し、着色力を低下させる。従って、着色力の低下の原因となる着色体の会合、凝集を抑制するために、上記結着樹脂やワックス成分との相溶性は高くする必要がある。

【 0 0 1 9 】

また、上記着色剤、結着樹脂およびワックス成分において、染料と結着樹脂との相溶性と比べて、染料とワックス成分との相溶性は劣るため、ワックス成分の増加に伴って着色剤の会合や凝集が発生し、着色力が低下する。従って、これをも合わせて解決することが必要となってくる。

【 0 0 2 0 】

また本発明に係る一般式(1)の色素化合物は、少なくとも二置換体(式(1)中のAが2つ以上)であるため、一置換体(式(1)中のAが1つ)と比較して耐光性が優れている。これはピリドンアゾ骨格のジアゾ基部分の電子密度の状態が影響していると考えている。本発明においては、特にフェニル基に電子求引性基を2つ用いていることで、ジアゾ基の電子密度を低下させることができ、耐光性が向上したと考えている。

【 0 0 2 1 】

[色素化合物]

まず、色素化合物(着色剤)として用いられる上記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【 0 0 2 2 】

一般式(1)中の R^1 におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

一般式(1)中の R^1 におけるアリール基としては、特に限定されるものではないが、フェニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

一般式(1)中の R^1 におけるアミノ基としては、特に限定されるものではないが、アミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

一般式(1)中の R^1 がアルキル基であることが、耐光性が優れるため好ましく、より好ましくはメチル基である。

【 0 0 2 6 】

一般式(1)中の R^2 におけるカルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸ブチルエステル基、カルボン酸エチルヘキシルエステル基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

一般式(1)中の R^2 におけるカルボン酸アミド基としては、カルボン酸ジメチルアミド基、カルボン酸ジエチルアミド基、カルボン酸エチル(2-エチルヘキシル)アミド基、カルボン酸ブチル(エチル)アミド基等のカルボン酸ジアルキルアミド基；カルボン酸メチルアミド基、カルボン酸エチルアミド基、カルボン酸2-エチルヘキシルアミド等のカルボン酸モノアルキルアミド基等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

一般式(1)中の R^2 はシアノ基であることが、耐光性が優れるため好ましい。

【 0 0 2 9 】

一般式(1)中の R^3 におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、2-エチルプロピル、2-エチルヘキシル基、シクロヘキセニル基で置換されたエチル基等の飽和または不飽和の直鎖状、分岐状、若しくは、環状の炭素数1~20個の1級~3

10

20

30

40

50

級のアシル基が挙げられる。

【0030】

一般式(1)中の R^3 におけるアシル基としては、特に限定されるものではないが、ホルミル基、アセチル基、エチルヘキシノイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0031】

一般式(1)中の R^3 はエチル基、 n -ブチル基または2-エチルヘキシル基であることが、耐光性が優れるため好ましい。

【0032】

一般式(1)中のAにおけるカルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸ブチルエステル基、カルボン酸ヘキシルエステル基、カルボン酸(エチルヘキシル)エステル基、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基等が挙げられる。特に、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基の場合、溶解性および耐光性が優れるため好ましい。

10

【0033】

一般式(1)中のAにおけるカルボン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、カルボン酸ジメチルアミド基、カルボン酸ジエチルアミド基、カルボン酸ブチル(エチル)アミド基、カルボン酸ジ(エチルヘキシル)アミド基、カルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)アミド基等のカルボン酸ジアルキルアミド基；カルボン酸メチルアミド基、カルボン酸エチルアミド基、カルボン酸(エチルヘキシル)アミド基、カルボン酸(2-エチルヘキシル)アミド基等のカルボン酸モノアルキルアミド基が挙げられる。特に、カルボン酸(2-エチルヘキシル)アミド基の場合、溶解性および耐光性が優れるため好ましい。

20

【0034】

一般式(1)中のAにおけるスルホン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、スルホン酸メチルエステル基、スルホン酸エチルエステル基、スルホン酸ブチルエステル基、スルホン酸ヘキシルエステル基、スルホン酸エチルヘキシルエステル基、スルホン酸(2-エチルヘキシル)エステル基等が挙げられる。特に、カルボン酸(2-エチルヘキシル)エステル基の場合、溶解性および耐光性が優れるため好ましい。

【0035】

一般式(1)中のAにおけるスルホン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、スルホン酸ジメチルアミド基、スルホン酸ジエチルアミド基、スルホン酸ブチル(エチル)アミド基、スルホン酸ジ(2-エチルヘキシル)アミド基等のスルホン酸ジアルキルアミド基、スルホン酸(2-エチルヘキシル)アミド基等のスルホン酸モノアルキルアミド基、が挙げられる。特に、スルホン酸ジ(2-エチルヘキシル)アミド基の場合、溶解性および耐光性が優れるため好ましい。

30

【0036】

本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物は、特許文献3に記載されている公知の方法を参考にして合成することが可能である。

【0037】

一般式(1)で表される化合物の好ましい例として、化合物(1)~(30)を以下に示すが、本発明に用いられる一般式(1)で表わされる化合物は、特に下記の化合物に限定されるものではない。

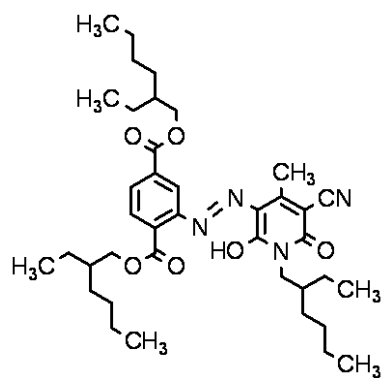
40

【0038】

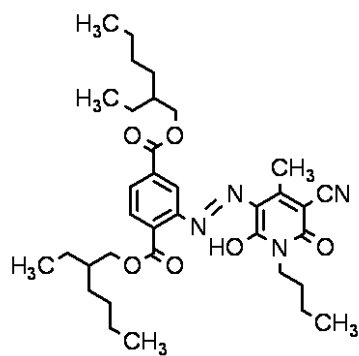
また、一般式(1)の化合物は、アゾ体で表記されている。しかし、一般式(1)の化合物は、アゾ-ヒドラゾ互変異性体が存在し、ヒドラゾ体も本発明の範疇である。

【0039】

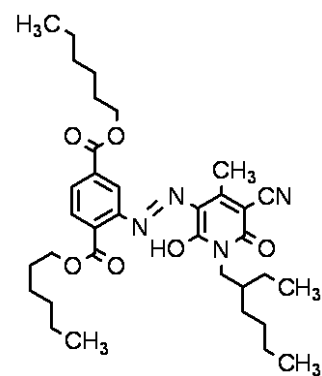
【化 3】



化合物 (1)

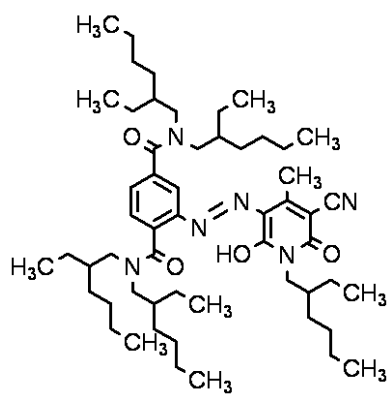


化合物 (2)

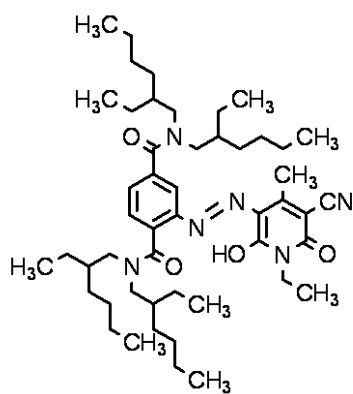


化合物 (3)

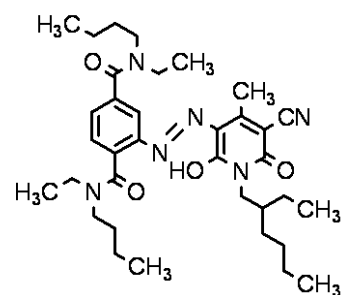
10



化合物 (4)



化合物 (5)

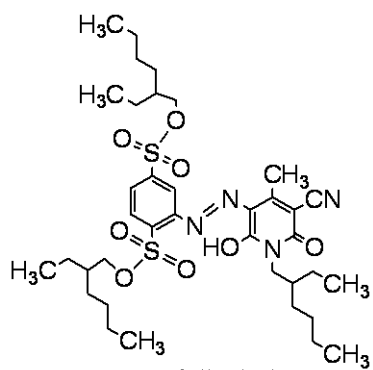


化合物 (6)

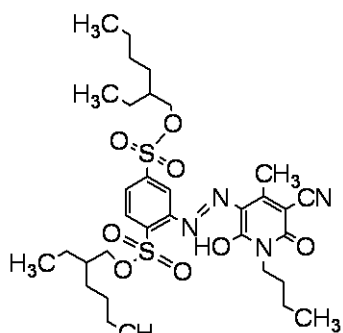
20

【 0 0 4 0 】

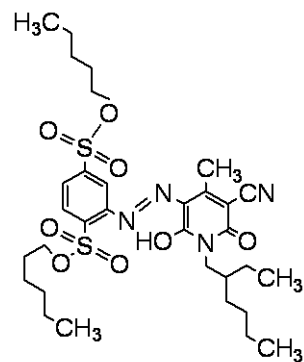
【化 4】



化合物 (7)

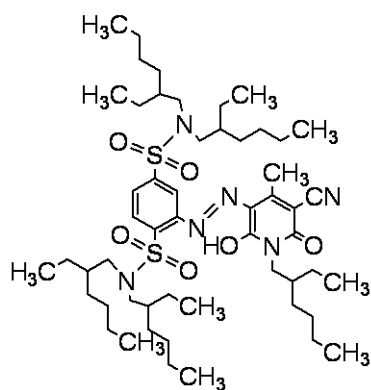


化合物 (8)

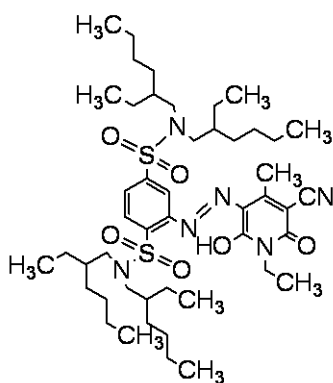


化合物 (9)

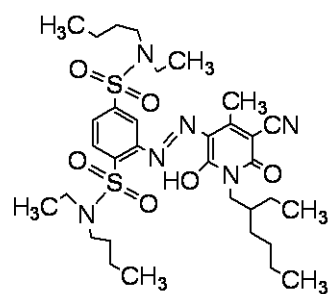
10



化合物 (10)

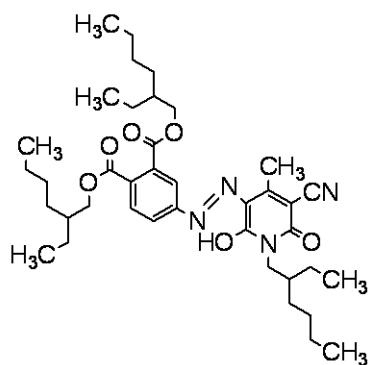


化合物 (11)

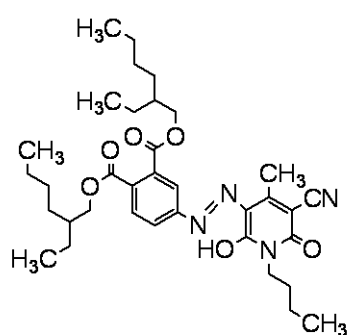


化合物 (12)

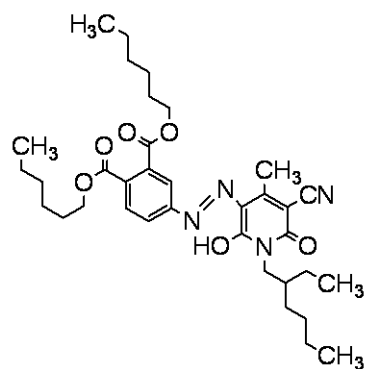
20



化合物 (13)

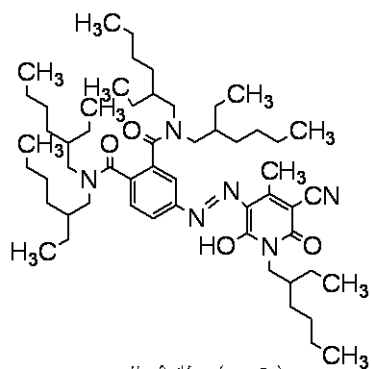


化合物 (14)

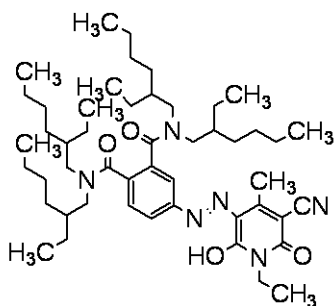


化合物 (15)

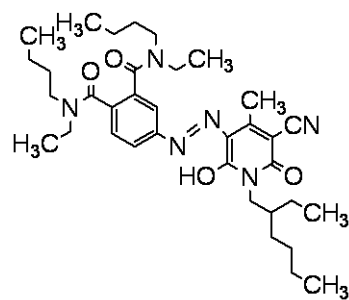
30



化合物 (16)



化合物 (17)

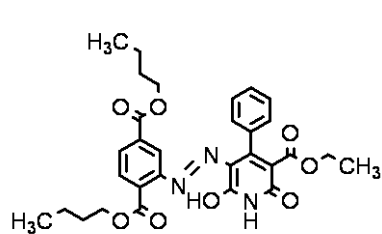


化合物 (18)

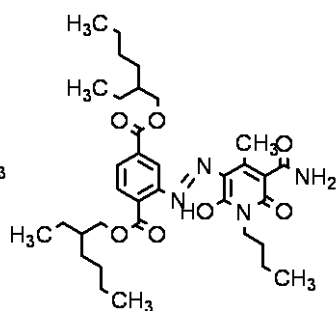
40

【0041】

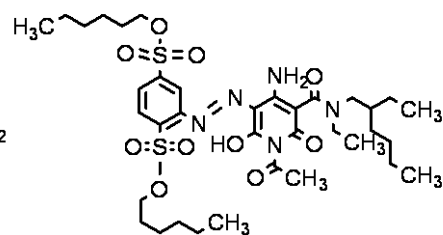
【化 5】



化合物 (19)

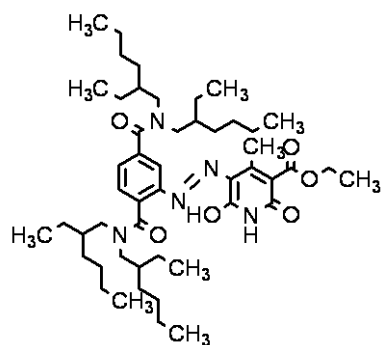


化合物 (20)

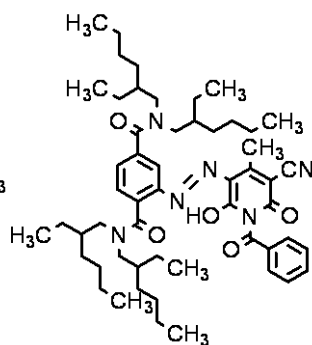


化合物 (21)

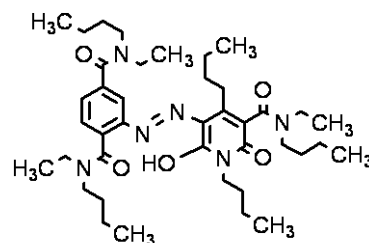
10



化合物 (22)

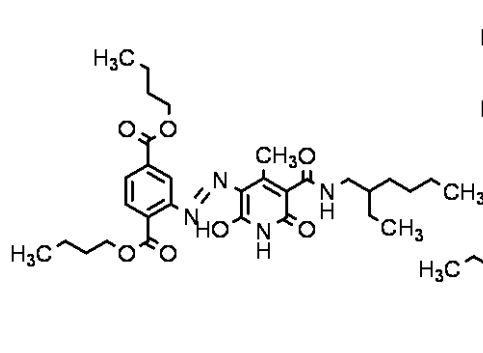


化合物 (23)

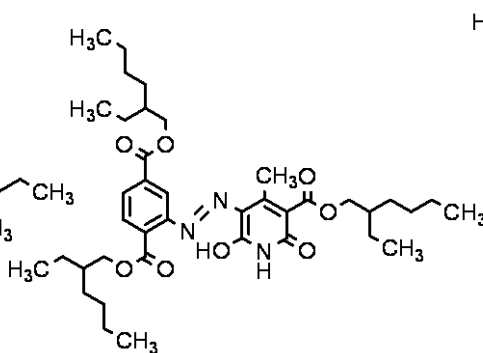


化合物 (24)

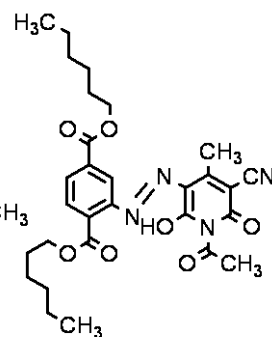
20



化合物 (25)

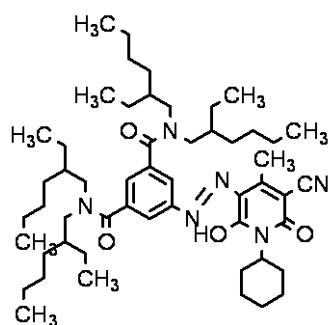


化合物 (26)

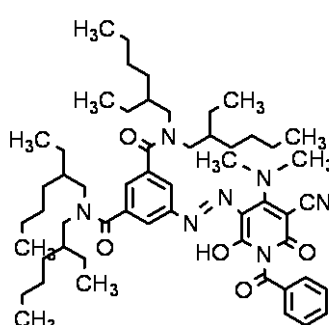


化合物 (27)

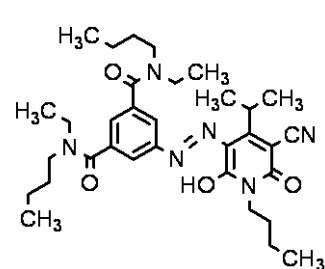
30



化合物 (28)



化合物 (29)



化合物 (30)

40

【0042】

[トナーについて]

一般式(1)で表される化合物の含有量は、結着樹脂100質量部に対し1~20質量部であることが好ましい。

【0043】

また、一般式(1)で表される化合物は、色調を調整するために、これらの化合物を単

50

独で、あるいは公知のイエロー染料を組み合わせることもできる。

【0044】

また、一般式(1)で表される化合物は、一般的なイエロー顔料と組み合わせることも可能である。特に、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー180またはC.I.ピグメントイエロー155と組み合わせることで良好なイエロー色を得る上で効果的である。これらの顔料は、単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

【0045】

また、着色剤はトナーを製造する際に、着色剤を分散媒体に分散させた色素分散体として用いてもよい。

【0046】

<色素分散体>

以下、色素分散体について説明する。

【0047】

本発明のイエロートナーに用いられる色素分散体は、有機溶剤、又は有機溶剤と水との混合物である分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物を分散処理することで得られる。色素分散体の調製方法としては、具体的には、以下の方法が挙げられる。分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物と、必要に応じて樹脂を溶かし込み、攪拌しながら十分に分散媒体になじませる。さらに、ボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミルの如き分散機により機械的せん断力を加えることで、上記化合物を均一な微粒子状に微分散することができる。

【0048】

本発明において、色素分散体中の一般式(1)で表される化合物の含有量は、分散媒体100質量部に対して1.0~30.0質量部であることが好ましく、より好ましくは2.0~20.0質量部、特に好ましくは3.0~15.0質量部である。上記一般式(1)で表される化合物の含有量が上記の範囲内であれば、色素分散体としての粘度の上昇を抑制でき、また、一般式(1)で表される化合物の分散媒体中における分散性を更に向上させ、良好な着色力を発揮することができる。

【0049】

分散媒体として用いられる有機溶剤としては、以下のものが挙げられる。メチルアルコール、エチルアルコール、変成エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセタートの如きエステル類；ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブロムエタンの如きハロゲン化炭化水素系溶剤；ジエチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類；ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等のヘテロ元素（硫黄、窒素等）含有有機化合物類。

【0050】

また、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する場合、分散媒体として用いられる有機溶剤として、重合性単量体を用いることが好ましい。重合性単量体は、付加重合性単量体であることが好ましい。具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、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、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル

10

20

30

40

50

、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きアクリレート系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸アミド等のメタクリレート系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレン、シクロヘキセン等のオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、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、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン化合物を挙げることができる。これらは使用用途に応じて、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。特に、上記重合性単量体の中でも、スチレン、アクリレート系単量体、又は、メタクリレート系単量体であることが好ましく、これらを単独もしくは併用することが好ましい。特に扱い易さから、分散媒体として、スチレンが好ましい。

【0051】

前記色素分散体には、上述の通り、樹脂を加えてもよい。色素分散体に含有させる樹脂としては目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されないが、溶解懸濁法にてトナーを製造する場合には、結着樹脂となる樹脂を溶解させればよい。結着樹脂として用いられる樹脂としては、具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレンアクリル系共重合体（例えば、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体）、ポリエステル樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルメチルエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0052】

色素分散体は乳化剤を用いて水に分散させることが出来る。例えば、樹脂を含有する色素分散体を水に分散させた場合には、溶解懸濁法でトナーを製造することができる。この場合に用いられる乳化剤としては、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。アニオン界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウムの脂肪酸石鹸、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

【0053】

< 結着樹脂 >

本発明のイエロートナーに用いられる結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0054】

具体的には、以下の重合性単量体の単独重合体或いは共重合体であるビニル系樹脂が挙げられる。上記重合性単量体として、具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン或いはスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチ

10

20

30

40

50

ル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - ブチル、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 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酸エステル；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；ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；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ケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類を例示できる。ただし、結着樹脂として用いられる樹脂はビニル系樹脂に限定されない。ビニル系樹脂以外の樹脂としては、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の非ビニル縮合系樹脂も用いることができる。また、これら非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体も用いることができる。これらの樹脂は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 5 5 】

また、ポリエステル樹脂は、酸由来の構成成分（ジカルボン酸）とアルコール由来の構成成分（ジオール）とから合成されるものである。本発明において、「酸由来の構成成分」とは、ポリエステル樹脂の合成前には酸成分であった構成部位を指し、「アルコール由来の構成成分」とは、ポリエステル樹脂の合成前にはアルコール成分であった構成部位を指す。

【 0 0 5 6 】

本発明において、酸由来の構成成分は、特に限定されるものではないが、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分、2 重結合を持つジカルボン酸由来の構成成分、スルホン酸基を持つジカルボン酸由来の構成成分が挙げられる。具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼリン酸、セバシン酸、1, 9 - ノナンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、1, 13 - トリデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 16 - ヘキサデカンジカルボン酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸、それらの低級アルキルエステルや酸無水物が挙げられる。特に、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分が好ましく、さらに、脂肪族ジカルボン酸における脂肪族部位が飽和カルボン酸である事が好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

アルコール由来の構成成分としては、特に限定されるものではないが、脂肪族ジオールが望ましい。例えば、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ドデカンジオール、1, 12 - ウンデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオールが挙げられる。

30

【 0 0 5 8 】

ポリエステル樹脂は、特に制限はされないが、特に全成分中、アルコール成分 / 酸成分が 45 / 55 ~ 55 / 45 の mol 比であるものが好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

また、ポリエステル樹脂は、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帯電特性において環境依存性が大きくなりやすくなる。そのため、酸価は 90 mg KOH / g 以下であることが好ましく、50 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。また、水酸基価は 50 mg KOH / g 以下であることが好ましく、30 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。但し、トナーの摩擦帯電特性を考慮すると、3 mg KOH / g 以上であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明において、トナーの機械的強度を高めると共に、トナー分子の分子量を制御するために、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることもできる。

50

【 0 0 6 1 】

本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、二官能の架橋剤や多官能の架橋剤を用いることができる。二官能の架橋剤として、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、およ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等が挙げられる。

10

【 0 0 6 2 】

多官能の架橋剤としては、特に限定されるものではないが、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およびそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)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およびトリアリルトリメリテート等が挙げられる。

20

【 0 0 6 3 】

これらの架橋剤は、前記結着樹脂を得るために用いられる重合性単量体100質量部に対して、0.05~10質量部用いることが好ましく、さらには0.1~5質量部用いることがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

結着樹脂のガラス転移温度は、好ましくは45~80であり、より好ましくは55~70である。また、結着樹脂の数平均分子量(Mn)は2,500~50,000であることが好ましい。また、結着樹脂の重量平均分子量(Mw)は10,000~1,000,000であることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

<ワックス>

本発明においてトナーの構成材料として用いられるワックスとしては、特に限定されるものではないが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャー・トロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、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およびそれらの誘導体等が挙げられる。尚、上記誘導体には、酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。また、高級脂肪族アルコール等のアルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪族あるいはその化合物、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併せて用いることができる。

30

40

【 0 0 6 6 】

ワックスの添加量としては、結着樹脂100質量部に対して2.5~15.0質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは3.0~10.0質量部の範囲である。ワックスの添加量を上記の範囲に調整することによって、オイルレス定着を容易にすると共に、帯電特性への影響もより低く抑えることが可能となる。

【 0 0 6 7 】

本発明に用いられるワックスは、50以上200以下の融点のものが好ましく、55以上150以下の融点のものがさらに好ましい。なお、ワックスの融点が50以上200以下である場合、トナーの耐ブロッキング性が更に向上し、さらに、定着時のワックスの染み出しも向上し、オイルレス定着における剥離性も向上させることができる

50

。

【0068】

なお、本発明における融点とは、ASTM D3418-82に準じて測定された示差走査熱量(DSC)曲線における主体吸熱ピーク温度を示す。具体的には、ワックスの融点は、示差走査熱量計(メトラートレード社製：DSC822)を用い、測定温度範囲を30~200、昇温速度を5/minとし、常温常湿環境下における2回目の昇温過程によって温度30~200の範囲におけるDSC曲線を得、得られたDSC曲線における主体吸熱ピーク温度である。

【0069】

<その他のトナー構成材料>

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤を含有していても良い。これにより、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を容易に行うことが可能となる。

【0070】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の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。

【0071】

荷電制御剤は、トナーを負荷電性に制御するものとして、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはアルコキシスルホニル基を有する重合体または共重合体、サリチル酸誘導体およびその金属錯体、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、芳香族モノおよびポリカルボン酸や、その金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、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、樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。

【0072】

また、トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシンおよ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等の4級アンモニウム塩、およ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およびこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リン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、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類、樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。これらを単独であるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0073】

本発明のイエロートナーは、無機微粉体や樹脂粒子がトナー粒子に対して外部添加されていてもよい。無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物や、これらを表面処理したものの微粉体が挙げられ、樹脂粒子としては、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂の如き樹脂粒子が挙げられる。これらの無機微粉体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤の機能を有する外添剤である。

【0074】

[トナー粒子の製造方法]

以下にトナー粒子の製造方法について説明するが、本発明はこれらの製造方法に限定されるものではない。

【0075】

トナー粒子を製造するための方法としては、例えば、粉碎法、懸濁重合法、懸濁造粒法

10

20

30

40

50

、乳化重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法、エステル伸張重合法等が挙げられる。

【0076】

＜懸濁重合法によるトナー粒子の製造＞

懸濁重合法は以下の工程を含む製造方法である。

着色剤、ワックス及び重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を調製する工程。

該重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程。

該水系媒体中にて該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合してトナー粒子を得る工程。

尚、重合開始剤は、重合性単量体組成物中に含有させても良く、また、造粒前、造粒宙に添加しても良い。

【0077】

上記トナーの製造方法における重合性単量体組成物は、前記着色剤を第1の重合性単量体に分散させた分散液（色素分散体）を、第2の重合性単量体と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、着色剤を第1の重合性単量体中に十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の重合性単量体と混合することにより、着色剤がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。なお、第1の重合性単量体と第2の重合性単量体とは、同一の重合性単量体であっても異なる重合性単量体であってもよい。

【0078】

前記懸濁重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤が挙げられる。より具体的には、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（イソブチレート）の如きアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ジ tert -ブチルパーオキシド、tert -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert -ヘキシルパーオキシベンゾエート、tert -ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物系重合開始剤、過酸化水素 - 第1鉄系、BPO - ジメチルアニリン系、セリウム（IV）塩 - アルコール系等のレッドックス開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインメチルケタール等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独または2つ以上組み合わせて使用することができる。

【0079】

前記重合開始剤の添加量は、重合性単量体100質量部に対して0.1～20質量部の範囲である場合が好ましく、より好ましくは0.1～10質量部の範囲である場合である。前記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、単独または混合して使用される。

【0080】

前記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、公知の無機系および有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、リン酸カルシウム、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、アルミナ等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、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、デンプン等が挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。具体的には、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等が挙げられる。

【0081】

前記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性単量体100質量部に対して0.2～2.0質量部の範囲となるような割合で使用する事が該重合性単量体組成物の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100質量部に対して300～3000質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0082】

本発明において、前記の難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させてもよい。ただ、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤粒子を得るために、水中にて高速撹拌しながら前記難水溶性無機分散安定化剤を生成・調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化剤として使用する場合、高速撹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とを混合してリン酸カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

【0083】

<懸濁造粒法によるトナー粒子の製造>

本発明のトナーに含有されるトナー粒子は、懸濁造粒法により製造された粒子であっても良い。懸濁造粒法においては、加熱工程を有さないため、低融点ワックスを用いた場合に起こる樹脂とワックスとの相溶化を抑制し、相溶化に起因するトナーのガラス転移温度の低下を抑制することができる。また、懸濁造粒法は、結着樹脂となるトナー材料の選択肢が広く、一般的に定着性に有利とされるポリエステル樹脂を主成分にすることが容易である。そのため、懸濁重合法を適用しにくい樹脂組成のトナーを製造する場合に有利な製造方法である。

【0084】

懸濁造粒法を用いる場合は、例えば、下記のようにしてトナー粒子を製造することができる。

【0085】

まず、着色剤、結着樹脂及びワックスを、溶剤中で混合して溶剤組成物（色素分散体）を調製する。次に、該溶剤組成物を液体媒体中に分散して溶剤組成物の粒子を造粒してトナー粒子懸濁液を得る。そして、得られた懸濁液を加熱したり、反応容器内を減圧したりして溶剤を除去することでトナー粒子を得ることができる。

【0086】

前記溶剤組成物は、着色剤を第1の溶剤に分散させて得られた分散液を、さらに他のトナー材料と共に第2の溶剤と混合して調製されたものであることが、好ましい。これによって、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。

【0087】

前記懸濁造粒法に用いることができる溶剤としては、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素の如き含ハロゲン炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールの如きアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンジルアルコールエチルエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。なお、これら溶媒は、単独または2種類以上混合して用いることができる。これらのうち、前記トナー粒子懸濁液中の溶剤を容易に除去することができるという理由から、沸点が低く、且つ前記結着樹脂を十分に溶解できる溶剤を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

前記溶剤の使用量としては、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して、5 0 ~ 5 0 0 0 質量部の範囲である場合が好ましく、1 2 0 ~ 1 0 0 0 質量部の範囲である場合がより好ましい。

【 0 0 8 9 】

前記懸濁造粒法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、懸濁重合法で用いられるものを同じく用いることができる。前記分散安定剤の使用量としては、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 2 0 質量部の範囲である場合が、該溶剤組成物の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。

【 0 0 9 0 】

< 粉砕法によるトナー粒子の製造 >

10

粉砕法によってトナー粒子を製造する場合には、着色剤及び結着樹脂を含有する着色樹脂粉体に必要に応じてワックス、荷電制御剤、その他の添加剤が用いられる。

【 0 0 9 1 】

粉砕法トナーは、混合機、熱混練機、分級機等の公知の製造装置を用いて製造することができる。

【 0 0 9 2 】

まず、結着樹脂、着色剤、ワックス及び荷電制御剤、必要に応じてその他の材料をヘンシェルミキサー又はボールミルといった混合機により十分混合する。次に、ロール、ニーダー又はエクストルーダーといった熱混練機を用いて熔融させる。さらに、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、ワックスを分散させる。冷却固化の後、粉砕及び分級を行ってトナーを得ることができる。

20

【 0 0 9 3 】

粉砕法において、結着樹脂は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。2 種以上の樹脂を混合して用いる場合、トナーの粘弾性特性を制御するために、分子量の異なる樹脂を混合することが好ましい。

【 0 0 9 4 】

< 乳化凝集法によるトナー粒子の製造 >

次に、乳化凝集法によるトナー粒子の製造方法について説明する。

【 0 0 9 5 】

乳化凝集法とは、以下の工程を含む製造方法である。

30

水系媒体にワックスが分散したワックス分散液を調製する工程、

水系媒体に樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液を調製する工程、

水系媒体に着色剤が分散した着色剤分散液を調製する工程、

該ワックス分散液、該樹脂粒子分散液及び該着色剤分散液を混合し、それぞれの分散液に含有される該ワックス、該樹脂粒子、該着色剤を凝集させて凝集体粒子を形成する凝集工程、及び

該凝集体粒子を加熱し、融合する工程。

尚、水系媒体は、水を主要成分としている媒体を意味する。水系媒体の具体例としては、水そのもの、水に pH 調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したもの等が挙げられる。

40

【 0 0 9 6 】

乳化凝集法を用いる場合、融合工程の後に、洗浄工程、乾燥工程を行うことが一般的である。

【 0 0 9 7 】

各粒子の分散液には、界面活性剤等の分散剤を添加する事ができる。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

【 0 0 9 8 】

本発明の界面活性剤としては、水溶性高分子、無機化合物、及び、イオン性または非イオン性の界面活性剤が挙げられる。特に、分散性の問題から分散性が高いイオン性が好ま

50

しく、特に、アニオン性界面活性剤が好ましく使われる。

【0099】

また、洗浄性と界面活性の観点から、界面活性剤の分子量は、100～10,000であることが好ましく、より好ましくは200～5,000である。

【0100】

当該界面活性剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、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等のアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミノオキサイドの如き両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機化合物が挙げられる。

【0101】

なお、これらは1種単独で用いても良く、また、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0102】

(ワックス分散液)

乳化凝集法で用いられるワックス分散液は、ワックスを水系媒体に分散させることで調製される。ワックス分散液は公知の方法で調製される。なお、ワックスは上述のワックスを使用することが可能である(樹脂粒子分散液)。

【0103】

上記樹脂粒子分散液は、樹脂粒子を水性媒体に分散させることで調製される。

【0104】

本発明において、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体を意味する。水系媒体の具体例としては、水そのもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。

【0105】

上記樹脂粒子分散液に含まれる樹脂粒子を構成する樹脂としては、結着樹脂として例示した樹脂を用いることができる。本発明に用いる樹脂粒子分散液は、樹脂粒子を水系媒体に分散させてなる。上記樹脂粒子分散液は公知の方法で調製される。例えば、ビニル系単量体、特にスチレン系単量体を構成要素とする樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液の場合は、当該単量体を、界面活性剤などを用いて乳化重合を実施する事で樹脂粒子分散液を調製することができる。

【0106】

また、その他の方法で作製した樹脂(例えば、ポリエステル樹脂)の場合は、水にイオン性の界面活性剤及び高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により分散させる。その後、溶剤を蒸散することにより、樹脂粒子分散液を作製することができる。また、樹脂に界面活性剤を加え、ホモジナイザーなどの分散機により水中にて乳化分散する方法や転相乳化法などにより、樹脂粒子分散液を調製してもよい。

【0107】

樹脂粒子分散液中の、樹脂粒子の体積基準のメジアン径は0.005～1.0μmが好ましく、0.01～0.4μmがより好ましい。該樹脂粒子の体積基準のメジアン径が上記範囲を満たすことによって、適切な粒径のトナーをより容易に得やすくなる。

【0108】

樹脂粒子の平均粒径は、動的光散乱法(DLS)、レーザー散乱法、遠心沈降法、field-flow fractionation法、電気的検知体法の如き測定法によって測定することができる。なお、本発明において、樹脂粒子の平均粒径とは、特に断りが無ければ、後述するように、20、0.01質量%固形分濃度で、動的光散乱法(DL

10

20

30

40

50

S)ノレーザードップラー法で測定された体積基準の50%累積粒径値(D50)の事を意味する。

【0109】

(着色剤粒子分散液)

乳化凝集法で用いられる着色剤粒子分散液は、着色剤を界面活性剤と共に水系媒体に分散させることで調製される。調製方法の具体例を以下に説明する。

【0110】

まず、本発明の一般式(1)で表わされる化合物を分散液として調整する。また、一般式(1)で表わされる化合物の混合した分散液とすることも可能である。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

10

【0111】

用いられる界面活性剤の使用量は、トナー中の界面活性剤の除去のしやすさの観点から、着色剤100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~5.0質量部であり、更に好ましくは0.5質量部~3.0質量部である。その結果、得られたトナー中に残留する界面活性剤量が少なくなり、トナーの画像濃度が高く、且つ、カブリが発生しにくいといった効果が得られる。

【0112】

[凝集工程]

凝集体粒子を形成させる方法としては、特に限定されるものではないが、pH調整剤、凝集剤、安定剤を上記混合液中に添加・混合し、温度、機械的動力(攪拌)を適宜加える方法が好適に例示できる。

20

【0113】

pH調整剤としては、特に限定されるものではないが、アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ、硝酸、クエン酸等の酸が挙げられる。

【0114】

凝集剤としては、特に限定されるものではないが、塩化ナトリウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム等の無機金属塩の他、2価以上の金属錯体が挙げられる。

【0115】

安定剤としては、主に界面活性剤が挙げられる。

30

【0116】

界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、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等のアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムの如き無機化合物が挙げられる。なお、これらは1種を単独で用いても良く、また界面活性剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0117】

ここで形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に限定されるものではないが、通常、得ようとするトナー粒子の平均粒径と同じ程度になるように制御するとよい。制御は、前記凝集剤等の添加・混合時の温度と上記攪拌混合の条件を適宜設定・変更することにより容易に行うことができる。さらに、トナー粒子間の融着を低減するため、上記pH調整剤、上記界面活性剤を適宜投入することができる。

【0118】

50

〔融合工程〕

融合工程では、上記凝集体粒子を加熱して融合することでトナー粒子を形成する。

【0119】

加熱の温度としては、凝集体粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度（ T_g ）から樹脂の分解温度の間であればよい。凝集工程と同様の攪拌下で、界面活性剤の添加やpH調整により、凝集の進行を止め、樹脂粒子の樹脂のガラス転移温度以上の温度に加熱を行うことにより凝集体粒子を融合・合一させる。

【0120】

加熱の時間としては、融合が十分に為される程度でよく、具体的には10分間～10時間程度行えばよい。

【0121】

また、融合工程の前後に、微粒子を分散させた微粒子分散液を添加混合して上記凝集体粒子に微粒子を付着させてコア・シェル構造を形成する工程（付着工程）をさらに含むことも可能である。

【0122】

〔洗浄工程〕

融合工程後に得られたトナー粒子を、適切な条件で洗浄、濾過、乾燥することにより、トナー粒子を得る。この場合、トナーとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、上記トナー粒子を十分に洗浄することが好ましい。

【0123】

洗浄方法として、限定されるものではないが、トナー粒子を含む懸濁液を濾過し、得られた濾物に蒸留水を用いて攪拌洗浄し、さらにこれを濾過することで行うことができる。トナーの帯電性の観点から、濾液の電気伝導度が $150\mu S/cm$ 以下になるまで洗浄を繰り返す。濾液の電気伝導度を $150\mu S/cm$ 以下にすることで、トナーの帯電特性の低下を抑制し、結果としてカブリ発生の抑制や画像濃度のより向上させることができる。

【0124】

〔乾燥工程〕

乾燥は、通常の振動型流動乾燥法、スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法の如き公知の方法を利用することができる。トナー粒子の乾燥後の含水分率は、1.5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0質量%以下である。

【0125】

本発明のイエロートナーは、重量平均粒径（ D_4 ）が $4.0\sim 9.0\mu m$ であることが好ましく、より好ましくは $4.9\sim 7.5\mu m$ である。イエロートナーの重量平均粒径（ D_4 ）が上記範囲を満たす場合、帯電安定性が向上し、多数枚の連続現像動作（耐久動作）において、画像カブリや現像スジがより生じにくくなる。また、ハーフトーン部の再現性もより向上する。

【0126】

本発明のイエロートナーは、重量平均粒径（ D_4 ）と個数平均粒径（ D_1 ）の比（以下、重量平均粒径（ D_4 ）/個数平均粒径（ D_1 ）または D_4/D_1 とも称する）が1.35以下であることが好ましく、より好ましくは1.30以下である。イエロートナーが、上記関係を満たすことによって、カブリ発生の抑制や転写性が向上すると共に、線幅の太さがより均一となる。

【0127】

なお、本発明のイエロートナーの重量平均粒径（ D_4 ）と個数平均粒径（ D_1 ）は、トナー粒子の製造方法によってその調整方法は異なる。例えば、懸濁重合法の場合は、水系分散媒体調製時に使用する分散剤濃度や反応攪拌速度、または反応攪拌時間等をコントロールすることによって調整することができる。

【0128】

本発明のイエロートナーは、フロー式粒子像分析装置で測定される該イエロートナーの平均円形度が0.930以上0.995以下であることが好ましく、より好ましくは0.

10

20

30

40

50

960以上0.990以下であることが、トナーの転写性が大幅に改善される点から好ましい。

【0129】

〔液体現像剤及びその製造方法〕

また、本発明のトナーは液体現像法に用いられる現像剤（以下、液体現像剤と呼ぶ）に用いることも出来る。

【0130】

以下、液体現像剤の製造方法について説明する。

【0131】

まず、液体現像剤を得るには、電気絶縁性担体液に、一般式（1）で表される化合物を含有する着色樹脂粉体、必要に応じて、電荷制御剤、ワックス等の助剤を分散または溶解させて製造する。また、先に、濃縮トナーを作り、さらに電気絶縁性担体液で希釈して現像剤を調製するというような、二段法で調製してもよい。

10

【0132】

分散機としては、特に限定されるものではないが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

【0133】

着色樹脂粉体に、更に公知の顔料や染料等の着色剤を単独、または、2種以上を組み合わせ、追加して用いることもできる。

20

【0134】

ワックス及び着色剤は前記と同様である。

【0135】

電荷制御剤としては、静電荷現像用液体現像剤に用いられているものであれば、特に制限される事はないが、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、オレイン酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、大豆レシチン、アルミニウムオクトエート等が挙げられる。

【0136】

本発明で用いられる電気絶縁性担体液としては、特に制限はないが、 $10^9 \cdot \text{cm}$ 以上の高い電気抵抗と3以下の低い誘電率を有する有機溶剤を使用する事が好ましい。

30

【0137】

具体的には、ヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素溶剤、アイソパーH、G、K、L、M（エクソン化学（株）製）、リニアレンジマーA-20、A-20H（出光興産（株）製）のように沸点が68～250の温度範囲のものが好ましい。これらは、系の粘度が高くない範囲で単独、または、2種以上併用して用いてもよい。

【実施例】

【0138】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物（5）、（19）、（21）、（22）、（28）を用いるイエロートナー（11）～（15）に係る実施例11～15は、参考例11～15である。また、文中「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。得られた反応生成物の同定は、下記に挙げる装置を用いた複数の分析方法によって行った。即ち、使用した分析装置は、 ^1H -核磁気共鳴分光分析装置（ECA-400、日本電子（株）製）、MALDI MS（autoflex装置、ブルカー・ダルトニクス社製）を用いた。尚、MALDI MSにおいて検出イオンはネガティブモードを採用した。

40

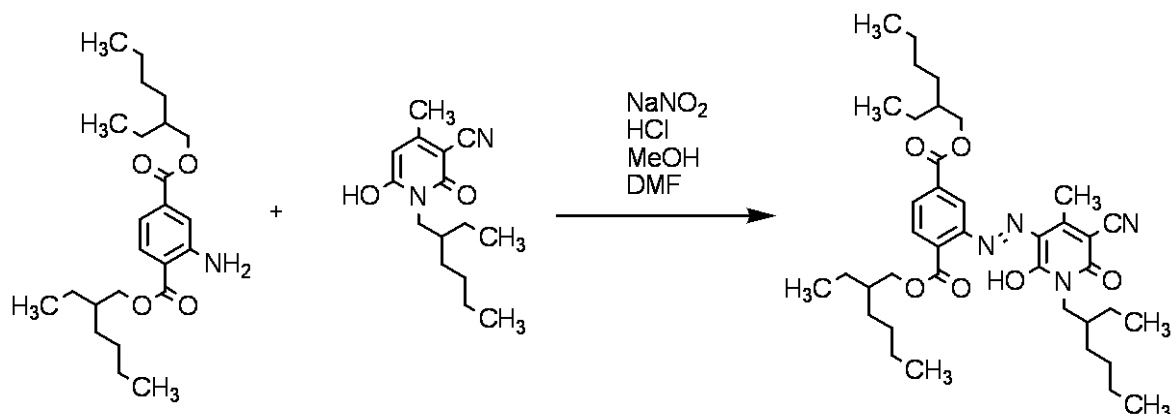
【0139】

合成例：化合物（1）の製造

50

【 0 1 4 0 】

【 化 6 】



アミン化合物 (1)

ピリドン化合物 (1)

化合物 (1)

【 0 1 4 1 】

アミン化合物 (1) 1.6 g のメタノール (MeOH) 40 mL 溶液を 5 に冷却した後、35% の塩酸 0.7 mL を滴下した。これに亜硝酸ナトリウム 0.30 g の水 3 mL 溶液を滴下した (ジアゾ化 A 液)。また別途、ピリドン化合物 (1) 1.04 g のメタノール (MeOH) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化 A 液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、更に 0 ~ 5 で 3 時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、pH を 6 に中和した後、クロロホルムで有機層を抽出した。この有機層を減圧濃縮することで得られた粘体をカラムクロマトグラフィーにより精製 (展開溶媒: ヘプタン / 酢酸エチル) し、1.65 g の化合物 (1) を得た。

【 0 1 4 2 】

[化合物 (1) についての分析結果]

[1] ¹H - NMR (400 MHz、CDCl₃、室温、図 1 参照): (ppm) = 1.5 - 1.83 (1H, s), 8.65 (1H, s), 8.17 (1H, d), 7.91 (1H, d), 4.41 - 4.25 (4H, m), 3.99 - 3.94 (2H, m), 2.67 (3H, s), 2.19 - 2.16 (4H, m), 1.93 - 1.71 (3H, m), 1.52 - 1.24 (22H, m), 0.99 - 0.87 (16H, m)。

[2] MALDI - TOF - MS による質量分析: m/z = 677.317 (M - H)⁺

【 0 1 4 3 】

[イエロートナーの製造]

以下に記載する方法で本発明のイエロートナー及び比較イエロートナーを製造した。

【 0 1 4 4 】

< 実施例 1 >

上記化合物 (1) 5 質量部、スチレン 120 質量部の混合物をアトライター (三井鉱山社製) により 3 時間溶解させて色素分散体 (1) を得た。

【 0 1 4 5 】

高速攪拌装置 T. K. ホモミキサー (プライミクス株式会社製) を備えた 2 L 用四つ口フラスコ中にイオン交換水 710 部と 0.1 mol/l - リン酸三ナトリウム水溶液 450 部を添加し、回転数を 12000 rpm に調整し、60 に加温した。ここに 1.0 mol/l - 塩化カルシウム水溶液 68 質量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散安定剤リン酸カルシウムを含む水系分散媒体を調製した。

【 0 1 4 6 】

- ・色素分散体 (1) 133.2 質量部
 - ・スチレン 46.0 質量部
 - ・n - ブチルアクリレート 34.0 質量部
 - ・サリチル酸アルミニウム化合物 2.0 質量部
- (オリエント化学工業株式会社製 ポントロン E - 88)

- ・極性樹脂 10.0質量部
(プロピレンオキシド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 65$ 、 $M_w = 10000$ 、 $M_n = 6000$)
- ・エステルワックス 25.0質量部
(DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度 = 70 、 $M_n = 704$)
- ・ジビニルベンゼン 0.10質量部

上記にて、処方された水系分散媒体を 60 に加熱した後、T.K.ホモミキサーを用いて 5000 rpm にて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)10質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。次に、前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、回転数 12000 rpm を維持しつつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、液温を 60 に昇温して重合を5時間継続させた後、液温を 80 に昇温させ8時間重合を継続させた。重合反応終了後、 80 /減圧下で残存単量体を留去した後、液温を 30 まで冷却し、重合体微粒子分散体を得た。

【0147】

次に、重合体微粒子分散体を洗浄容器に移し、攪拌しながら、希塩酸を添加して $\text{pH } 1.5$ に調整し、2時間攪拌させた。濾過器で固液分離を行い、重合体微粒子を得た。重合体微粒子の水への再分散と固液分離とを、リン酸カルシウムを含むリン酸とカルシウムの化合物を十分に除去されるまで、繰り返し行った。その後、最終的に固液分離した重合体微粒子を、乾燥機で十分に乾燥してイエロートナー粒子(1)を得た。

【0148】

得られたイエロートナー粒子(1)100質量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体(一次粒子の数平均粒径 7 nm)1.00質量部、ルチル型酸化チタン微粉体(一次粒子の数平均粒径 45 nm)0.15質量部、ルチル型酸化チタン微粉体(一次粒子の数平均粒径 200 nm)0.50質量部をヘンシェルミキサー(日本コークス工業株式会社製)で5分間乾式混合して、本発明のイエロートナー(1)を得た。

【0149】

<実施例2、3>

実施例1において、化合物(1)5質量部を、化合物(2)6質量部(実施例2)、化合物(14)7質量部(実施例3)に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(2)、(3)を得た。

【0150】

<比較例1>

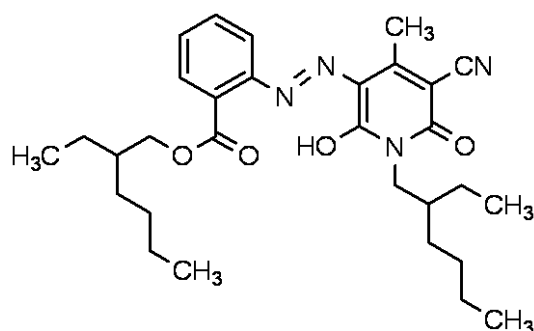
実施例1において、化合物(1)を比較化合物(1)にした以外は実施例1と同様にして、比較用のイエロートナー(比1)を得た。

【0151】

比較用化合物(1)の構造を以下に示す。

【0152】

【化7】



比較化合物(1)

【 0 1 5 3 】

< 実施例 4、5、6 >

実施例 1 ~ 3 において、エステルワックス 25.0 質量部を 12.5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のイエロートナー (4)、(5)、(6) を得た。

【 0 1 5 4 】

< 比較例 2 >

比較例 1 において、エステルワックス 25.0 質量部を 12.5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして比較用のイエロートナー (比 2) を得た。

【 0 1 5 5 】

< 実施例 7、8、9 >

実施例 1 ~ 3 において、エステルワックス 25.0 質量部を 37.5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のイエロートナー (7)、(8)、(9) を得た。

【 0 1 5 6 】

< 比較例 3 >

比較例 1 において、エステルワックス 25.0 質量部を 37.5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして比較用のイエロートナー (比 3) を得た。

【 0 1 5 7 】

< 実施例 10 >

スチレン 82.6 質量部、n - ブチルアクリレート 9.2 質量部、アクリル酸 1.3 質量部、ヘキサンジオールアクリレート 0.4 質量部、n - ラウリルメルカプタン 3.2 質量部を混合し溶解させた。この溶液にネオゲン R K (第一工業製薬社製) 1.5 質量部のイオン交換水 150 質量部の水溶液を添加して、分散させた。さらに 10 分間ゆっくりと攪拌しながら、過硫酸カリウム 0.15 質量部のイオン交換水 10 質量部の水溶液を添加した。窒素置換をした後、70℃で 6 時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が 12.5 質量%、体積基準のメジアン径が 0.2 μm の樹脂粒子分散液を得た。

【 0 1 5 8 】

エステルワックス (DSC 測定における最大吸熱ピークのピーク温度 = 70℃、 $M_n = 704$) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 385 質量部に混合させ、湿式ジェットミル J N 100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散してワックス分散液を得た。ワックス分散液の濃度は 20 質量%であった。

【 0 1 5 9 】

化合物 (1) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 885 部に混合させ、湿式ジェットミル J N 100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して化合物 (1) 分散液を得た。

【 0 1 6 0 】

化合物 (1) 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μm であり、化合物 (1) 分散液の濃度は 10 質量%であった。

【 0 1 6 1 】

樹脂粒子分散液 160 質量部、ワックス分散液 10 質量部、化合物 (1) 分散液 10 質量部、硫酸マグネシウム 0.2 部をホモジナイザー (I K A 社製: ウルトラタラックス T 50) を用いて分散させた後、攪拌させながら、65℃まで加温した。65℃で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0 μm である凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲン R K (第一工業製薬社製) 2.2 質量部を加えた後、80℃まで昇温して 120 分間攪拌して、融合した球形トナー粒子を得た。冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 質量部のイオン交換水で、60 分間攪拌洗浄した。トナー粒子を含む溶液をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150 $\mu\text{S} / \text{cm}$ 以下となるまで同様な洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子を得た。

【 0 1 6 2 】

上記トナー粒子 100 質量部に、BET 法で測定した比表面積が 200 m^2 / g である

10

20

30

40

50

疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、イエロートナー（10）を得た。

【0163】

<実施例 11、12>

実施例 10 において、化合物（1）100 質量部をそれぞれ化合物（5）60 質量部（実施例 11）、化合物（21）55 質量部（実施例 12）に変更した以外は実施例 10 と同様にして本発明のイエロートナー（11）、（12）を得た。

【0164】

<比較例 4>

実施例 10 において、化合物（1）を比較化合物（1）にした以外は実施例 10 と同様にして、比較用のイエロートナー（比 4）を得た。

10

【0165】

<実施例 13>

結着樹脂（ポリエステル樹脂）100 質量部（ $T_g = 55$ 、酸価 20 mg KOH/g 、水酸基価 16 mg KOH/g 、分子量： $M_p = 4500$ 、 $M_n = 2300$ 、 $M_w = 38000$ ）、化合物（19）：5 質量部、1,4-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物：0.5 質量部、パラフィンワックス（最大吸熱ピーク温度 78 ）：5 質量部を、ヘンシェルミキサー（FM-75J 型、三井鉱山（株）製）でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機（PCM-45 型、池貝鉄鋼（株）製）にて 60 kg/hr の *Feed* 量で混練（吐出時の混練物温度は約 150 ）した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機（T-250：ターボ工業（株）製）にて 20 kg/hr の *Feed* 量で微粉碎した。

20

【0166】

更に得られたトナー微粉碎物を、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級することで、トナー粒子を得た。

【0167】

上記トナー粒子 100 質量部に、BET 法で測定した比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ である疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、イエロートナー（13）を得た。

【0168】

<実施例 14、15>

実施例 13 において、化合物（19）5 質量部をそれぞれ化合物（22）5 質量部（実施例 14）、化合物（28）5 質量部（実施例 15）に変更した以外は実施例 13 と同様の方法にして本発明のイエロートナー（14）、（15）を得た。

30

【0169】

<比較例 5>

実施例 12 において、化合物（22）5 質量部を比較化合物（1）に変更した以外は実施例 12 と同様の方法にして比較用のイエロートナー（比 5）を得た。

【0170】

<実施例 16>

実施例 1 において、化合物（1）5 質量部を C.I. ピグメントイエロー 185（BAS F社製、商品名「PALIOTOL Yellow D1155」）4 質量部、化合物（1）3 質量部に変更した。これ以外は実施例 1 と同様の方法にして本発明のイエロートナー（16）を得た。

40

【0171】

<実施例 17>

実施例 10 と同様の方法で、固形分濃度が 12.5 質量%、体積基準のメジアン径が $0.2 \mu\text{m}$ の樹脂粒子分散液とワックス粒子分散液の濃度は 20 質量%のワックス分散液を得た。

【0172】

50

C . I . ピグメントイエロー 180 (D I C 株式会社製、商品名「S Y M U L E R F a s t Y e l l o w B Y 2 0 0 0 G T」) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 885 質量部に混合させ、湿式ジェットミル J N 100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して C . I . ピグメントイエロー 180 分散液を得た。

【0173】

C . I . ピグメントイエロー 180 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μ m であり、C . I . ピグメントイエロー 180 分散液の濃度は 10 質量% であった。

【0174】

化合物 (1) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 885 質量部に混合させ、湿式ジェットミル J N 100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して化合物 (1) 分散液を得た。

【0175】

化合物 (1) 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μ m であり、化合物 (1) 分散液の濃度は 10 質量% であった。

【0176】

樹脂粒子分散液 160 質量部、ワックス分散液 10 質量部、C . I . ピグメントイエロー 180 分散液 3 質量部、化合物 (1) 分散液 4 質量部、硫酸マグネシウム 0.2 部をホモジナイザー (I K A 社製：ウルトラタラックス T 50) を用いて分散させた後、攪拌させながら、65 まで加温した。65 で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0 μ m である凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲン R K (第一工業製薬社製) 2.2 質量部を加えた後、80 まで昇温して 120 分間攪拌して、融合した球形トナー粒子を得た。冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 質量部のイオン交換水で、60 分間攪拌洗浄した。トナー粒子を含む溶液をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150 μ S / c m 以下となるまで同様な洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子を得た。

【0177】

上記トナー粒子 100 質量部に、B E T 法で測定した比表面積が 200 m^2 / g である疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で乾式混合し、イエロートナー (17) を得た。

【0178】

< 実施例 18 >

結着樹脂 (ポリエステル樹脂) : 100 質量部 (T g = 55 、酸価 20 $\text{mg KOH} / \text{g}$ 、水酸基価 16 $\text{mg KOH} / \text{g}$ 、分子量 : M p = 4500、M n = 2300、M w = 38000)、C . I . ピグメントイエロー 155 (クラリアント社製、商品名「T o n e r Y e l l o w 3 G P」) : 3 質量部、化合物 (22) : 3 質量部、1,4-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 : 0.5 質量部、パラフィンワックス (最大吸熱ピーク温度 78) : 5 質量部を、ヘンシェルミキサー (F M - 75 J 型、三井鉱山 (株) 製) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機 (P C M - 45 型、池貝鉄鋼 (株) 製) で 60 kg / hr の F e e d 量で混練 (吐出時の混練物温度は約 150) した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機 (T - 250 : ターボ工業 (株) 製) にて 20 kg / hr の F e e d 量で微粉碎した。

【0179】

更に得られたトナー微粉碎物を、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級することで、トナー粒子を得た。

【0180】

上記トナー粒子 100 質量部に、B E T 法で測定した比表面積が 200 m^2 / g である疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で乾式混合し、イエロートナー (18) を得た。

【0181】

10

20

30

40

50

(1) イエロートナーの重量平均粒径 (D_4)、及び個数平均粒径 (D_1) の測定

上記イエロートナーの個数平均粒径 (D_1) 及び重量平均粒径 (D_4) はコールター法による粒度分布解析にて測定した。測定装置として、コールターカウンター T A - I I あるいはコールターマルチサイザー I I (ベックマン・コールター株式会社製) を用い、該装置の操作マニュアルに従い測定した。電解液は、1 級塩化ナトリウムを用いて、約 1 % 塩化ナトリウム水溶液を調製した。例えば、I S O T O N - I I (コールターサイエンティフィックジャパン株式会社製) が使用できる。具体的な測定方法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として、界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を、0 . 1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料 (トナー) を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行う。得られた分散処理液を、アパチャーとして 1 0 0 μ m アパチャーを装着した前記測定装置により、2 . 0 0 μ m 以上のトナーの体積、個数を測定してトナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナーの個数分布から求めた個数平均粒径 (D_1) と、トナーの体積分布から求めたトナーの重量平均粒径 (D_4) (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) 及び D_4 / D_1 を求めた。

10

【 0 1 8 2 】

上記チャンネルとしては、2 . 0 0 ~ 2 . 5 2 μ m、2 . 5 2 ~ 3 . 1 7 μ m、3 . 1 7 ~ 4 . 0 0 μ m、4 . 0 0 ~ 5 . 0 4 μ m、5 . 0 4 ~ 6 . 3 5 μ m、6 . 3 5 ~ 8 . 0 0 μ m、8 . 0 0 ~ 1 0 . 0 8 μ m、1 0 . 0 8 ~ 1 2 . 7 0 μ m、1 2 . 7 0 ~ 1 6 . 0 0 μ m、1 6 . 0 0 ~ 2 0 . 2 0 μ m、2 0 . 2 0 ~ 2 5 . 4 0 μ m、2 5 . 4 0 ~ 3 2 . 0 0 μ m、3 2 . 0 0 ~ 4 0 . 3 0 μ m の 1 3 チャンネルを用いる。

20

【 0 1 8 3 】

評価は以下のように行い、 D_4 / D_1 が 1 . 3 5 未満であれば、良好な粒度分布であると判断した。

【 0 1 8 4 】

A : D_4 / D_1 が 1 . 3 0 未満

B : D_4 / D_1 が 1 . 3 0 以上、1 . 3 5 未満

C : D_4 / D_1 が 1 . 3 5 以上

【 0 1 8 5 】

【表 1】

トナー No.	化合物 No.	トナー	D4	D4/D1	粒度分布
1	1	懸濁重合法	6.33	1.29	A
2	2	懸濁重合法	5.98	1.19	A
3	14	懸濁重合法	5.67	1.26	A
4	1	懸濁重合法	6.22	1.28	A
5	2	懸濁重合法	6.02	1.20	A
6	14	懸濁重合法	6.05	1.27	A
7	1	懸濁重合法	5.78	1.28	A
8	2	懸濁重合法	6.15	1.21	A
9	14	懸濁重合法	6.25	1.28	A
10	1	乳化凝集法	6.21	1.22	A
11	5	乳化凝集法	6.76	1.21	A
12	21	乳化凝集法	6.11	1.22	A
13	19	粉碎法	5.13	1.14	A
14	22	粉碎法	5.12	1.15	A
15	28	粉碎法	5.22	1.14	A
16	PY185/1	懸濁重合法	5.78	1.30	B
17	PY180/1	乳化凝集法	6.27	1.21	A
18	PY155/22	粉碎法	6.05	1.26	A
比 1	比 1	懸濁重合法	7.42	1.29	A
比 2	比 1	懸濁重合法	6.99	1.27	A
比 3	比 1	懸濁重合法	6.75	1.22	A
比 4	比 1	乳化凝集法	6.21	1.21	A
比 5	比 1	粉碎法	6.94	1.33	B

【0186】

表 1 で示すように、懸濁重合（実施例 1 ～ 9、16、比較例 1 ～ 3）、乳化凝集重合（実施例 10 ～ 12、17、比較例 4）または粉碎法（実施例 13 ～ 15、18、比較例 5）により、本発明で得られるイエロートナーは精度よく作製することができる。

【0187】

（2）イエロートナーを用いた画像サンプル評価

次に上述のイエロートナー（1）～（18）、及び、（比 1）～（比 5）を用いて、画像サンプルを出力し後述する画像特性を比較評価した。尚、画像特性の比較に際し画像形成装置として LBP-5300（キヤノン社製）の改造機を使用した通紙耐久を行った。改造内容としてはプロセスカートリッジ（以下 CRG とする）内の現像ブレードを厚み 8 μm の SUS ブレードに交換した。その上でトナー担持体である現像ローラーに印加する現像バイアスに対して -200V のブレードバイアスを印加できるようにした。

【0188】

評価に際しては各イエロートナーを個別に充填した CRG を評価項目毎に用意した。そして各々のトナーを充填した CRG ごとに画像形成装置にセッティングし、下記に記載した評価項目毎に評価した。

【0189】

まず上述のイエロートナー（1）～（18）、及び、（比 1）～（比 5）の各画像サンプルに関して、反射濃度計 SpectroLineo（Gretag Macbeth 社製）にて、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色度（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を測定した。

【0190】

< トナーの光学濃度（OD）評価 >

通常環境（温度 25 / 湿度 60 % RH）下において最大トナー載り量を 0.45 mg / cm² に調整した 16 階調画像サンプルをカラー複写機 CLC - 1100 改造機（キヤノン（株）製、定着オイル塗布機構を省いた）を用いて作成した。このとき、画像サンプルの基紙としては、CLC カラーコピー用紙（キヤノン（株）製）を用いた。得られた画像サンプルを SpectroLineo（Gretag Machbeth 社製）にて分析した。分析結果では最大トナー乗りの量の階調におけるイエロー光学濃度 OD（Y）で評価した。尚、着色性の分散性が優れているほどトナーの光学濃度は高くなる。

【0191】

A：OD（Y）が 1.6 以上（着色性が非常に高い）

B：OD（Y）が 1.5 以上、1.6 未満（着色性が高い）

C：OD（Y）が 1.5 未満（着色性が低い）

10

【0192】

< トナーの耐光性評価 >

色度測定の際に得られた画像サンプルをキセノン試験装置（Atlas Ci 4000、スガ試験機（株）製）に投入し、（照度：340 nm で 0.39 W / m²、温度：40、相対湿度：60 %）の条件下、50 時間曝露した。印字物の反射濃度を試験前後で測定した。初期の色度をそれぞれ a_0^* 、 b_0^* 、 L_0^* とし、曝露後の色度をそれぞれ a^* 、 b^* 、 L^* としたとき、色差 E を以下のように定義し、算出した。

【0193】

【数 1】

20

$$\Delta E = \sqrt{(a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 + (L^* - L_0^*)^2}$$

【0194】

評価基準は以下の通りである。

【0195】

A：E < 3.0

B：3.0 ≤ E < 5.0

C：5.0 ≤ E

30

【0196】

実施例及び比較例の各評価結果を表 1 にまとめた。表 1 中、PY185、PY180、PY155 は、それぞれ C.I. ピグメントイエロー 185、C.I. ピグメントイエロー 180、C.I. ピグメントイエロー 155 を示す。

【0197】

【表 2】

トナー No.	化合物 No.	トナー	OD	OD の評価	50 時間後の ΔE	耐光性評価
1	1	懸濁重合法	1.63	A	2.6	A
2	2	懸濁重合法	1.65	A	3.1	B
3	14	懸濁重合法	1.61	A	2.3	A
4	1	懸濁重合法	1.64	A	2.6	A
5	2	懸濁重合法	1.65	A	3.1	B
6	14	懸濁重合法	1.62	A	2.3	A
7	1	懸濁重合法	1.61	A	2.6	A
8	2	懸濁重合法	1.64	A	3.1	B
9	14	懸濁重合法	1.60	A	2.3	A
10	1	乳化凝集法	1.60	A	4.9	B
11	5	乳化凝集法	1.62	A	4.8	B
12	21	乳化凝集法	1.61	A	2.9	A
13	19	粉碎法	1.64	A	2.8	A
14	22	粉碎法	1.66	A	2.9	A
15	28	粉碎法	1.63	A	4.6	B
16	PY185/1	懸濁重合法	1.59	B	1.5	A
17	PY180/1	乳化凝集法	1.55	B	2.0	A
18	PY155/22	粉碎法	1.58	B	1.3	A
比 1	比 1	懸濁重合法	1.46	C	8.4	C
比 2	比 1	懸濁重合法	1.49	C	8.4	C
比 3	比 1	懸濁重合法	1.36	C	8.4	C
比 4	比 1	乳化凝集法	1.42	C	9.7	C
比 5	比 1	粉碎法	1.41	C	7.3	C

10

20

【0198】

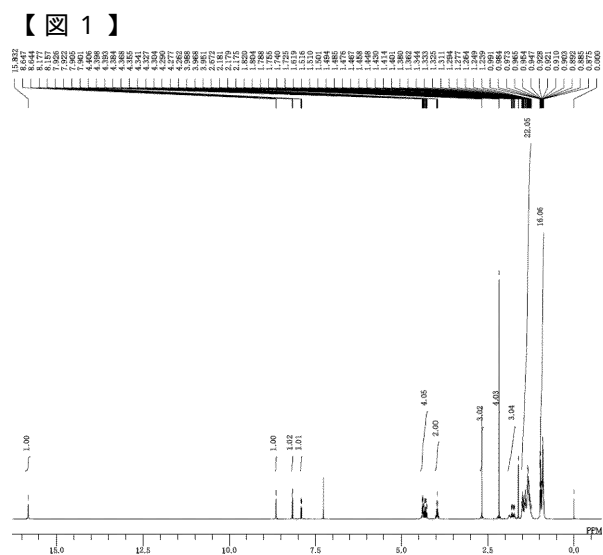
表 2 より明らかなように、一般式 (1) の色素化合物 (着色剤) を用いて作製したトナーは、比較化合物を用いて作製したトナーと比較して、高着色力であって、耐光性が優れている事が分かる。また、ワックスの量に対して着色に影響がないこともわかった。

30

【産業上の利用可能性】

【0199】

本発明によれば、高着色力かつ高耐光性なトナーとして使用することができる。



フロントページの続き

- (72)発明者 新藤 太一
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 宮 崎 健
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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2014-029520(JP,A)
特開2011-257706(JP,A)
国際公開第2012/039361(WO,A1)
特開2011-257707(JP,A)

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