

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6478701号  
(P6478701)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.

F 1

|             |              |                  |        |       |       |
|-------------|--------------|------------------|--------|-------|-------|
| <b>G03G</b> | <b>9/097</b> | <b>(2006.01)</b> | GO 3 G | 9/097 | 3 6 5 |
| <b>G03G</b> | <b>9/09</b>  | <b>(2006.01)</b> | GO 3 G | 9/09  |       |
| <b>G03G</b> | <b>9/08</b>  | <b>(2006.01)</b> | GO 3 G | 9/08  | 3 8 1 |

GO 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 6 (全 34 頁)

|           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-35597 (P2015-35597)    |
| (22) 出願日  | 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)      |
| (65) 公開番号 | 特開2016-157006 (P2016-157006A) |
| (43) 公開日  | 平成28年9月1日 (2016. 9. 1)        |
| 審査請求日     | 平成30年1月19日 (2018. 1. 19)      |

|           |  |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 000001007<br>キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (74) 代理人  | 110002860<br>特許業務法人秀和特許事務所                 |
| (74) 代理人  | 100085006<br>弁理士 世良 和信                     |
| (74) 代理人  | 100100549<br>弁理士 川口 嘉之                     |
| (74) 代理人  | 100106622<br>弁理士 和久田 純一                    |
| (74) 代理人  | 100131532<br>弁理士 坂井 浩一郎                    |
| (74) 代理人  | 100125357<br>弁理士 中村 剛                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー及びトナーの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結着樹脂、顔料、ポリマー部位を有する顔料分散剤、ワックス、及びワックス分散剤を含有するトナー粒子を含むトナーを製造する方法であって、該方法が、下記(i)又は(ii)の工程を有し、

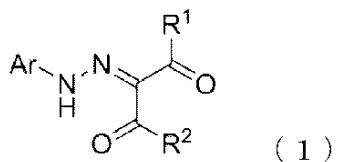
該顔料分散剤の溶解度パラメータをSP1、該ワックス分散剤の溶解度パラメータをSP2としたとき、SP1とSP2の差の絶対値が0.00以上0.56以下であることを特徴とするトナーの製造方法。

(i) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、及び該結着樹脂を形成する重合性単量体を含有する組成物の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる該重合性単量体を重合する重合工程

(ii) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、該結着樹脂、及び有機溶媒を含有する樹脂溶液の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる有機溶媒を除去する有機溶媒除去工程

## 【請求項 2】

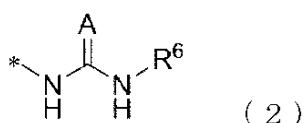
前記顔料分散剤が、下記式(1)で表される顔料吸着部位と、ポリマー部位と、を有する請求項1に記載のトナーの製造方法。



[式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立して、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、-OR<sup>3</sup>基、又は-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>基を表す。R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、又はアラルキル基を表す。Arは置換若しくは無置換のアリール基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及びArの少なくとも一つは置換基を有し、該置換基の少なくとも一つは連結基を介して前記ポリマー部位との結合部位を有する置換基である。]

### 【請求項3】

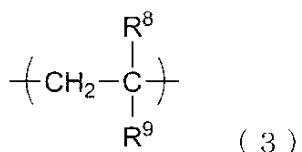
前記式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はArは、置換基として、下記式(2)で表される基を有する請求項2に記載のトナーの製造方法。



[式(2)中、\*は、式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はArとの結合位置を表し、R<sup>6</sup>は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アラルキル基、置換若しくは無置換のアルキルオキシカルボニル基、若しくは、置換若しくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基であるか、又は、式(2)で表される基がR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、若しくはArと結合することによって5員複素環を形成するための、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、若しくはArとの結合位置を表す。Aは、酸素原子、硫黄原子、又はNR<sup>7</sup>基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルキルオキシカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基を表す。]

【請求項 4】

前記ポリマー部位が下記式(3)で表される単量体単位を有する高分子である請求項2又は3に記載のトナーの製造方法。



[式(3)中、R<sup>8</sup>は、水素原子又はアルキル基を表す。R<sup>9</sup>は、置換若しくは無置換のフェニル基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルボン酸エステル基、又は置換若しくは無置換のカルボン酸アミド基を表す。]

【請求項5】

前記ワックス分散剤が

スチレン及びスチレン系以外の 1 種以上のビニル系単量体単位を含むビニル系樹脂成 分と。

炭化水素化合物と

が反応した構造を有する化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

前記炭化水素化合物がポリオレフィン、又はパラフィンであることを特徴とする請求項5に記載のトナーの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 支票分类 】

本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット方式記録法などの方法によって形成される静電潜像を現像してトナー画像を形成するために用いられるトナー及びトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンター等において、環境への配慮から、省エネルギー化が求められている。特に、定着エネルギーの低減が重要であり、その対策の一つとして、トナーの記録媒体上への載り量を減らす検討が行われている。そのためには、トナーの着色力を上げることが重要である。

トナーの着色力を向上させるためには、着色剤の添加量を多くするか、又は、着色剤のトナー粒子中の分散性を向上させることができることが考えられる。着色剤は一般的に高価であり、前者の方法では、トナーの原材料コストの上昇を招く難点がある。また、着色剤の添加量が多いと、着色剤自体の帯電性や極性の影響が発現しやすく、トナーの帯電性が低下する場合がある。10

水系媒体中で製造されるトナー粒子の製造工程において、顔料分散剤により顔料の分散性を一時的に向上させることができるが、重合性单量体や有機溶媒などの液体中における顔料は、トナー原材料添加時に分散安定性を失い凝集してしまうことがある。

【0003】

また、定着エネルギーを低減する別の方法としては、前記の載り量低減に加え、より低エネルギーで画像定着が可能な、いわゆる「低温定着性」を有するトナーであることが有効である。20

トナーの低温定着性を改善するための一般的な方法としては、使用する結着樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を低くする方法が挙げられる。しかしながら、単に結着樹脂の  $T_g$  を低下させるだけでは、低温での離型性が不足するため、 $T_g$  低下による粘度低下の効果が発揮される前に定着部材へのコールドオフセットが発生してしまう。これを抑制するためには、定着時のワックスのトナー表面への染み出しを速くする必要がある。しかし、より融点の低いワックスを用いてこれを達成しようとした場合、定着時の染み出しが速くなると同時に、保存中にもワックスのトナー表面への染み出しが起こりやすくなり、耐熱保存性との両立が困難になる。

【0004】

そこで、ワックスの上記のような弊害を防ぐために、ワックスの融点を下げずに、トナー中における分散状態を制御することによって、ワックスの染み出しを向上させる試みが行われている。

特許文献 1 には、ポリエステル結着樹脂中の炭化水素ワックスの分散性を向上させるためにワックス分散剤を用いる方法が記載されている。炭化水素ワックスはポリエステルに対して相溶性が小さいがワックス分散剤を用いることによってワックスの分散性は向上する。

【0005】

一方、特許文献 2 には、水系媒体を用いてトナー製造を行う溶解懸濁法においてワックス分散剤を用いてワックスをトナー中に分散させる方法が記載されている。40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2013 - 228707 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 122667 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 1 に記載の方法は、トナー原材料を混練してから粉碎することによってトナー粒子を得る、いわゆる粉碎法によるトナー製造のみに適用できるものであり、水系媒体を50

用いてトナー製造を行う方法においては適したものではなかった。その理由は、混練中のシェアがかかることでトナー原材料が結着樹脂中にドメイン状で分散されるためである。

また、特許文献2に記載の方法は、ワックス分散剤によりワックスを分散させることができるもの、ワックス分散剤の添加により顔料が凝集してしまいトナーの着色力が低下しやすいことがわかった。

このように、顔料の凝集を抑制するために顔料分散剤を利用する方法は記載されているものの、顔料とワックスの分散性との両立について改善する必要があるものであった。

本発明は、水系媒体を用いたトナーの製造方法において、ワックスと顔料との分散を高いレベルで両立させ、良好なトナー着色力、低温定着性を有し、現像耐久性の高いトナーを提供することを目的とする。  
10

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0008】

結着樹脂、顔料、ポリマー部位を有する顔料分散剤、ワックス、及びワックス分散剤を含有するトナー粒子を含むトナーの製造方法であって、該方法は、下記(i)又は(ii)の工程を有し、

該顔料分散剤の溶解度パラメータをSP1、該ワックス分散剤の溶解度パラメータをSP2としたとき、SP1とSP2の差の絶対値が0.00以上0.56以下であるトナーの製造方法に関する。  
20

(i) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、及び該結着樹脂を形成する重合性単量体を含有する組成物の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる該重合性単量体を重合する重合工程

(ii) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、結着樹脂、及び有機溶媒を含有する樹脂溶液の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる有機溶媒を除去する有機溶媒除去工程。  
20

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明によれば、水系媒体を用いたトナーの製造方法において、ワックスと顔料の高度な分散を両立させ、良好なトナー着色力、低温定着性を有し、現像耐久性の高いトナーを得ることができる。  
30

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0010】

本発明は、結着樹脂、顔料、ポリマー部位を有する顔料分散剤、ワックス、及びワックス分散剤を含有するトナー粒子を含むトナーの製造方法である。そして、該トナーの製造方法は、下記(i)又は(ii)の工程を有し、

該顔料分散剤の溶解度パラメータをSP1、該ワックス分散剤の溶解度パラメータをSP2としたとき、SP1とSP2の差の絶対値が0.00以上0.56以下であることを特徴とする。これにより、顔料の分散性が良好で高いトナー着色力を有するトナーが得られる。

(i) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、及び結着樹脂を形成する重合性単量体を含有する組成物の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる該重合性単量体を重合する重合工程。  
40

(ii) 該顔料、該顔料分散剤、該ワックス、該ワックス分散剤、結着樹脂、及び有機溶媒を含有する樹脂溶液の粒子を水系媒体中で形成して懸濁液を得る造粒工程、並びに該懸濁液において該粒子に含まれる有機溶媒を除去する有機溶媒除去工程。  
40

##### 【0011】

まず、上記(i)又は(ii)の工程でワックス分散剤を添加すると着色力が低下してしまうメカニズムについて以下に述べる。

重合性単量体や有機溶媒等の媒体中で顔料分散剤により分散させた顔料は、上記重合性単量体を重合して結着樹脂を生成するまで、又は上記有機溶媒を除去するまでは、分散媒  
50

体が液体であるため、顔料が自由に動き回ることができる状態である。その状態でワックス分散剤を添加すると、顔料分散剤とワックス分散剤の親和性が低いため、顔料分散剤の分散安定化能力が失われ顔料が再凝集してしまうことが分かった。

そのため、ワックス分散剤と顔料分散剤の親和性を高める必要がある。上記顔料分散剤とワックス分散剤との親和性を評価する指標としては溶解度パラメータ（SP値）を用いて評価することが有効である。顔料分散剤のSP値（SP1）とワックス分散剤のSP値（SP2）が近いほど親和性が高いと判断できる。ワックス分散剤と親和性の高い顔料分散剤を用いると、ワックス分散剤を添加しても顔料分散剤のポリマー部位は媒体中への溶解性を保持しポリマーの立体反発効果を保持するため良好な顔料分散状態を保持することができます。

10

【 0 0 1 2 】

しかしながら、ワックス分散剤と顔料分散剤の親和性を高めることは容易なことではなかった。顔料分散剤は、顔料を分散させる媒体の S P 値に近くないと分散能力を発揮しないが、該媒体の S P 値に近づけると、ワックス分散剤の S P 値と離れてしまう傾向にある。その結果、顔料分散剤とワックス分散剤の親和性が低くなるため顔料が凝集してしまうというトレードオフの関係にあった。このような状況下、本発明者らが鋭意検討した結果、上記 S P 1 と上記 S P 2 との差の絶対値を 0 . 0 0 以上 0 . 5 6 以下にすることで、ワックス分散剤添加時でも良好な顔料分散状態を保持できることを見出した。上記 S P 1 と上記 S P 2 との差の絶対値は 0 . 0 0 以上 0 . 1 5 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

20

また、本発明者らは、顔料分散剤とワックス分散剤の親和性が高く、顔料分散剤の顔料親和性がより高いほど、ワックスの分散性が良化し、低温定着性が良化することも見出した。

また、本発明者らは、顔料分散剤とワックス分散剤の親和性が高いほどワックス分散性が向上し、その結果、トナー粒子表面へのワックスの染み出しを低減でき、現像スジ等の耐久性を向上させることができることを見出した。また、顔料分散剤の顔料親和性が高いほど、顔料のトナー粒子表面への露呈が低減されることで、耐久性が更に向上することを見出した。

[ 0 0 1 4 ]

30

次に、本発明で用いる顔料分散剤について説明する。

本発明で用いる顔料分散剤としては、顔料に親和性を有する顔料吸着部位と、分散媒体に親和性を有するポリマー部位とを有するものを好適に用いることができる。

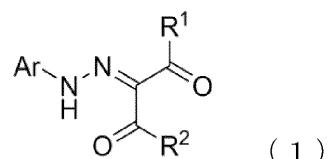
顔料吸着部位としては、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸基、アミノ基、ピリジン基等の塩基、又はアミド基、エステル基、アマイドアミン基等の極性基が挙げられる。また、ポリマー部位としては、ポリエステル、ポリウレタン、シリコーン等の重合体、又はこれらの共重合体が挙げられる。顔料分散剤と顔料を分散させる媒体との親和性を維持しつつ、顔料分散剤とワックス分散剤との親和性も高めるために、（好ましくは炭素数12～22の）長鎖アルキル基が顔料分散剤に導入されていることが好ましい。

本発明においては、下記式(1)で表される顔料吸着部位とポリマー部位とを有する顔料分散剤を用いることがより好ましい。

40

[ 0 0 1 5 ]

【化 1】



【 0 0 1 6 】

[式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立して、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、 $-OR^3$ 基、又は $-NR^4R^5$ 基を表す。 $R^3 \sim R^5$ は

50

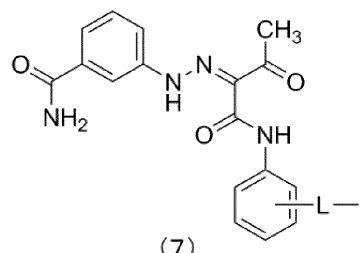
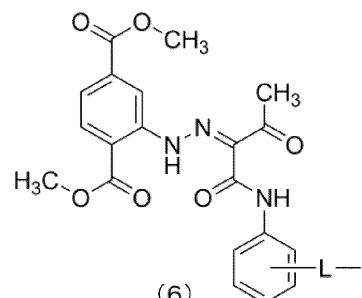
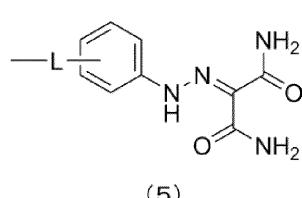
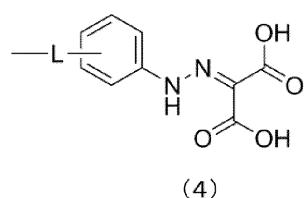
それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、又はアラルキル基を表す。Arは置換若しくは無置換のアリール基を表す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びArが有する置換基の少なくとも一つは、連結基を介して前記ポリマー部位との結合部位を有する置換基である。】

前記式(1)で表される顔料吸着部位であれば、顔料に対する親和性が向上できるため、より効率的に顔料表面にポリマー部位を担持させることができ、顔料分散性をより向上させることができる。

前記式(1)の具体例としては、例えば下記式(4)～(7)のような構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

【化2】



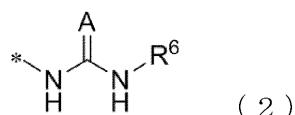
【0018】

[式(4)～(7)中、Lは前記ポリマー部位と結合するための二価の連結基を表す。】

また、前記式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はArは、置換基として、下記式(2)で表される基を有することによって、更に顔料に対する親和性を向上させることができ、顔料分散性をより高めることができる。

【0019】

【化3】



【0020】

[式(2)中、\*は、式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はArとの結合位置を表す。R<sup>6</sup>は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アラルキル基、置換若しくは無置換のアルキルオキシカルボニル基、若しくは、置換若しくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基であるか、又は、式(2)で表される基がR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、若しくはArと結合することによって5員複素環を形成するための、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、若しくはArとの結合位置を表す。Aは、酸素原子、硫黄原子、又はNR<sup>7</sup>基を表し、R<sup>7</sup>は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルキルオキシカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアラルキルオキシカルボニル基を表す。】

前記式(2)を有する前記(1)の具体例としては、例えば下記式(8)～(11)のような構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

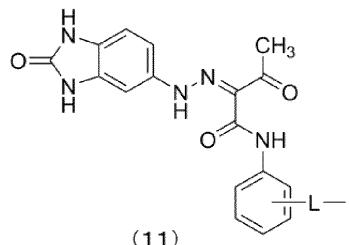
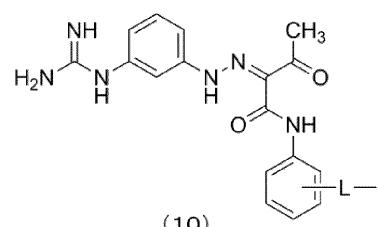
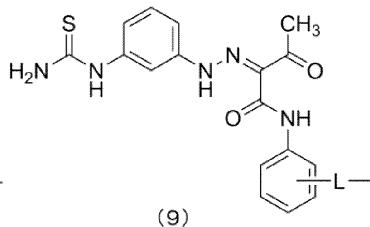
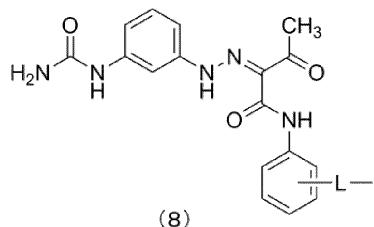
10

20

30

40

## 【化4】



10

## 【0022】

[式(8)～(11)中、Lは前記ポリマー部位と結合するための二価の連結基を表す。]

前記式(1)中の連結基、又は式(4)～(11)中のLとしては、特に限定されるものではないが、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-で示される基、-NR<sup>1~8</sup>-で示される基(R<sup>1~8</sup>は水素原子、アルキル基、フェニル基、又はアラルキル基を表す。)、及び-NHC(H)(CH<sub>2</sub>O H)-で示される基等が挙げられる。

20

前記R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>及びR<sup>1~8</sup>におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、及びシクロヘキシル基のような直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。

前記R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>及びR<sup>1~8</sup>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

30

A<sub>r</sub>はアリール基を表し、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

前記R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>におけるアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基が挙げられる。

前記R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>におけるアラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基が挙げられる。

## 【0023】

前記R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>におけるアルキル基及びフェニル基、並びにA<sub>r</sub>としてのアリール基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、(例えば炭素数1～4の)アルキル基、(例えば炭素数1～4の)アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホンアミド基、ウレア基、及びチオウレア基が挙げられる。

40

R<sup>7</sup>における、アルキル基の置換基、アルキルオキシカルボニル基の置換基、及びアラルキルオキシカルボニル基の置換基は、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、シアノ基、及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

## 【0024】

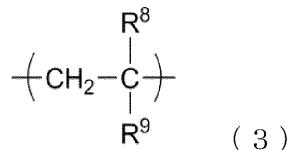
また、前記ポリマー部位は、重合性单量体や有機溶媒等の媒体中で溶け広がれば分散安定化能力を発揮するため、前記ポリマー部位は該媒体と親和性が高い、即ち該媒体のSP

50

値とポリマー部位の S P 値が近いほどよい。一般的には該媒体と類似した化学構造、類似した極性を有するようなポリマーが好ましい。例えば、トナー粒子の結着樹脂がスチレンアクリル樹脂である場合は、前記ポリマー部位が下記式(3)で表される単量体単位を有する高分子である顔料分散剤を用いることで、前記スチレンアクリル樹脂の重合前のスチレン系重合性単量体、又はアクリル系重合性単量体中でポリマー部位が十分に溶け広がり分散安定化能力を発揮する。

## 【0025】

## 【化5】



10

## 【0026】

[式(3)中、R<sup>8</sup>は、水素原子又はアルキル基を表し、R<sup>9</sup>は、置換若しくは無置換のフェニル基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルボン酸エステル基、又は置換若しくは無置換のカルボン酸アミド基を表す。]

式(3)中のR<sup>8</sup>におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、及びシクロヘキシル基のような直鎖、分岐、又は環状のアルキル基が挙げられる。

20

上記R<sup>8</sup>は、水素原子、又はメチル基であることが好ましい。

## 【0027】

上記式(3)中のR<sup>9</sup>におけるカルボン酸エステル基としては、例えば、メチルエステル基、エチルエステル基、n-ブロピルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、イソブチルエステル基、sec-ブチルエステル基、tert-ブチルエステル基、オクチルエステル基、ノニルエステル基、デシルエステル基、ウンデシルエステル基、ドデシルエステル基、ヘキサデシルエステル基、オクタデシルエステル基、エイコシルエステル基、ドコシルエステル基、2-エチルヘキシルエステル基、フェニルエステル基、ベンジルエステル基、及び2-ヒドロキシエチルエステル基のような直鎖、又は分岐のエステル基が挙げられる。

30

上記式(3)中のR<sup>9</sup>におけるカルボン酸アミド基としては、例えば、N-メチルアミド基、N,N-ジメチルアミド基、N-エチルアミド基、N,N-ジエチルアミド基、N-イソプロピルアミド基、N,N-ジイソプロピルアミド基、N-n-ブチルアミド基、N,N-ジ-n-ブチルアミド基、N-イソブチルアミド基、N,N-ジイソブチルアミド基、N-sec-ブチルアミド基、N,N-ジ-sec-ブチルアミド基、N-tert-ブチルアミド基、N-オクチルアミド基、N,N-ジオクチルアミド基、N-ノニルアミド基、N,N-ジノニルアミド基、N-デシルアミド基、N,N-ジデシルアミド基、N-ウンデシルアミド基、N,N-ジウンデシルアミド基、N-ドデシルアミド基、N,N-ジドデシルアミド基、N-ヘキサデシルアミド基、N-オクタデシルアミド基、N-フェニルアミド基、N-(2-エチルヘキシル)アミド基、及びN,N-ジ(2-エチルヘキシル)アミド基のような直鎖、又は分岐のアミド基が挙げられる。

40

これらのカルボン酸エステル基及びカルボン酸アミド基の中でも、炭素数12~22の長鎖アルキル基を有するものが好ましい。

## 【0028】

上記式(3)中のR<sup>9</sup>における、フェニル基の置換基、カルボン酸エステル基の置換基、カルボン酸アミド基の置換基は、例えば、メトキシ基及びエトキシ基のようなアルコキシ基、N-メチルアミノ基及びN,N-ジメチルアミノ基のようなアミノ基、アセチル基のようなアシル基、フッ素原子、及び塩素原子のようなハロゲン原子が挙げられる。

R<sup>9</sup>は上記の中でも、フェニル基、又はカルボン酸エステル基であることが好ましい。

50

## 【0029】

前記ポリマー部位は、上記式(3)で表される単量体単位の割合を変化させることで分散媒体との親和性を制御することができる。分散媒体がスチレンのような非極性媒体の場合には、前記式(3)中のR<sup>9</sup>がフェニル基である単量体単位の割合を大きくすることが媒体との親和性の点で好ましい。

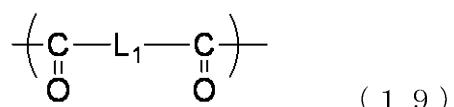
また、媒体がアクリル酸エステルのようなある程度極性がある媒体の場合には、上記式(3)中のR<sup>9</sup>がカルボキシル基、カルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基である単量体単位の割合を大きくすることが、媒体との親和性の点で好ましい。さらに、顔料分散剤のSP値を、ワックス分散剤のSP値に近づけるために、該ポリマー部位の共重合体組成を調整することが顔料分散性の観点で好ましい。また、本発明の顔料分散剤のSP値をワックス分散剤のSP値に近づけるため、前記ポリマー部位に(好ましくは炭素数12~22の)長鎖アルキル基を導入することが有効である。10

## 【0030】

また、トナー粒子の結着樹脂がポリエステルである場合には、前記ポリマー部位もポリエステルであることが有効な場合がある。この場合においても、顔料分散剤のSP値をワックス分散剤のSP値に近づけるため、前記ポリマー部位に(好ましくは炭素数12~22の)長鎖アルキル基を導入することが有効である。この場合のポリマー部位としては、具体的には、下記式(19)と、下記式(20)又は式(21)で示されるユニットを有する重合体、若しくは下記式(22)で示されるユニットを有する重合体が挙げられる。20

## 【0031】

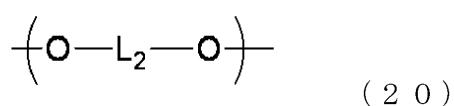
## 【化6】



[式(19)中、L<sub>1</sub>はアルキレン基、アルケニレン基、又はアリーレン基を表す。]

## 【0032】

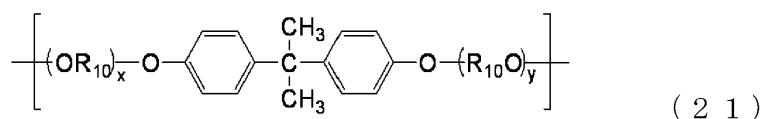
## 【化7】



[式(20)中、L<sub>2</sub>はアルキレン基、又はフェニレン基を表す。]

## 【0033】

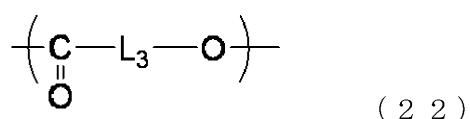
## 【化8】



[式(21)中、R<sub>10</sub>はエチレン基又はプロピレン基を表す。x、yはそれぞれ0以上の整数値であり、且つx+yの平均値は2~10である。]

## 【0034】

## 【化9】



10

20

30

40

50

[式(22)において、 $L_3$ はアルキレン基又はアルケニレン基を表す。]

【0035】

式(19)～(22)において、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,3-シクロヘキシレン基又は1,4-シクロヘキシレン基等の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造を有するアルキレン基等が挙げられる。

アルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘキサジエニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、デセニレン基、オクタデセニレン基、エイコセニレン基又はトリアコンテニレン基が挙げられる。これらアルケニレン基は直鎖状構造、分岐状構造及び環状構造のいずれの構造を有していてもよい。また、少なくとも一つ以上の二重結合を有していればよく、二重結合の位置はいずれの箇所にあってもよい。

また、アリーレン基としては、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、2,3-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基又は4,4'-ビフェニレン基等が挙げられる。

【0036】

前記ポリマー部位は(好ましくは炭素数12～22の)長鎖アルキル基を有することが好ましい。ポリマー部位に長鎖アルキル基を導入する方法としては、例えば、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ドコシル等の炭素数12～22のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルをモノマーに用いる方法が挙げられる。

ポリマー部位がポリエステルである場合は、例えば、炭素数12～22のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、(メタ)アクリル酸との共重合体を得た後に、該共重合体の存在下、ポリエステルのモノマーを用いて縮重合することにより、長鎖アルキル基が導入されたポリエステルを得ることができる。

ポリマー部位における、炭素数12～22のアルキル基を有するモノマーの比率は、好ましくは1.0mol%以上24mol%以下であり、より好ましくは1.0mol%以上18mol%以下であり、さらに好ましくは2.0mol%以上18.0mol%以下である。

【0037】

前記ポリマー部位の分子量は、顔料の分散性を向上させる点で数平均分子量が500以上であることが好ましい。さらに分散媒体への親和性を向上させるために、該ポリマー部位の数平均分子量は200000以下であることが好ましい。さらに、製造容易性の観点から、該ポリマー部位の数平均分子量は2000～5000であることがより好ましい。

前記顔料分散剤中の前記顔料吸着部位の位置は、ランダムに点在していても、一端に一つ若しくは複数のブロックを形成して偏在していてもよい。

前記顔料分散剤中の前記顔料吸着部位の数は、顔料への親和性と、分散媒への親和性とのバランスから、ポリマー部位を形成する単量体数100に対して0.5～1.0であることが好ましく、より好ましくは0.5～5である。

前記顔料分散剤の含有量は、顔料100部に対して、1.0質量部以上50質量部以下であることが好ましく、5.0質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

【0038】

次に本発明で用いるワックス分散剤について説明する。

スチレンアクリル樹脂、又はポリエステルを主成分とする結着樹脂中に、ワックス分散剤を用いて炭化水素系ワックスを分散させる際に、前記ワックス分散剤は前記結着樹脂と前記炭化水素系ワックスの両者に親和性を有していることがワックス分散性向上の点で好

10

20

30

40

50

ましい。なお、本発明において、主成分とは、その含有量が少なくとも 50 質量 % であることを示す。

具体的には、例えば、前記ワックス分散剤が、スチレン及びスチレン系以外の 1 種以上のビニル系単量体単位を含むビニル系樹脂成分と炭化水素化合物とが反応した構造を有する化合物であることが好ましい。また、ポリエステルを主成分とする結着樹脂の場合には、前記ワックス分散剤がポリエステル樹脂成分と炭化水素化合物とが反応した構造を有する化合物であることが有効な場合もある。

また、前記炭化水素化合物としてはポリオレフィン、又はパラフィンであることが製造容易性の点で好ましい。

#### 【0039】

10

上記のようなワックス分散剤であれば、ワックス分散剤中の結着樹脂親和性部位であるビニル系樹脂成分とワックス親和性部位である炭化水素化合物部位とが、それぞれスチレンアクリル系樹脂を主成分とする結着樹脂及び炭化水素系ワックスに対して最適化される。その結果、ワックスの分散性が向上し、定着時におけるワックスのトナー層表面への染み出しがよくなり、低温定着時の離型性が向上する。

ワックス分散剤中の炭化水素化合物部位としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン類；パラフィンワックス、フィッシャートロブシユワックスのような直鎖脂肪族炭化水素化合物；マイクロクリスタリンワックスの等の合成ワックス類を用いることができる。トナーに炭化水素系ワックスを用いる場合には、ワックス親和性部位として炭化水素化合物を用いることが好ましく、親和性の観点から同種のものとすることがさらに好ましい。

20

#### 【0040】

ワックス分散剤中のビニル系樹脂部位の S P 値はビニル系重合性単量体の組成によって適宜調整できる。結着樹脂とビニル系樹脂成分の組成を同一とすると両者の親和性は最大になると考えられる。さらに、ワックス分散剤の S P 値を、前記顔料分散剤の S P 値に近づけるようなビニル系重合体単量体の組成にすることが、顔料分散性の観点で好ましい。ワックス分散剤中の炭化水素化合物部位は、用いる炭化水素化合物により S P 値は異なるが、トナーに用いる炭化水素系ワックスと同種のものとすると両者の親和性は最大になると考えられる。

#### 【0041】

30

ワックス分散剤中の炭化水素化合物部位の量は、ワックス分散剤全体の 1.0 mol % 以上 50 mol % 以下であることが好ましい。炭化水素化合物部位の量が 1.0 mol % 以上であれば、ワックスとワックス分散剤の親和性が高くなり、50 mol % 以下であれば、結着樹脂とワックス分散剤の親和性が高くなり、ワックスの分散性を向上できる。

ワックス分散剤のトナー中の質量基準の含有量 W b % とワックスのトナー中の質量基準の含有量 W a % が  $0.10 \leq W_b / W_a \leq 2.00$  の関係を満たすことが好ましい。  $0.10 \leq W_b / W_a \leq 2.00$  であれば、ワックスを分散させるために十分なワックス分散剤量となり、 $W_b / W_a > 2.00$  であれば、ワックスに対し過剰量のワックス分散剤がないので、トナー中のワックス分散性が向上できる。

#### 【0042】

40

本発明に用いるワックス分散剤は、スチレン及びスチレン系以外の 1 種以上のビニル系重合性単量体を含むビニル系樹脂成分と、炭化水素化合物と、が反応した構造を有することが好ましい。

スチレン系以外のビニル系重合性単量体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、iso - プロピルアクリレート、n - プチルアクリレート、iso - ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、n - アミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル系重合性単量体類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、iso - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタ

50

クリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート等のメタクリル系重合性单量体類を用いることができる。

#### 【0043】

次に本発明のトナー粒子の製造方法を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

まず、前記(i)の工程、即ち懸濁重合法による製造方法の例を工程ごとに説明する。  
(重合性单量体組成物調製工程)

重合性单量体、ワックス、ワックス分散剤、顔料、顔料分散剤等を混合し、重合性单量体組成物を調製する。顔料と顔料分散剤は予め媒体攪拌ミルなどで重合性单量体又は有機溶媒中に分散させた後に他の組成物と混合してもよいし、全ての組成物を混合した後に分散させてもよい。上記重合性单量体組成物中には必要に応じて極性樹脂、染料、荷電制御剤等を適宜加えることができる。

#### (造粒工程)

分散安定剤を含む水系分散媒を調製し、高剪断力を有する攪拌機を設置した攪拌槽に投入する。ここに重合性单量体組成物を添加し、攪拌することにより分散・造粒し、重合性单量体組成物の粒子が形成された懸濁液を得る。重合性单量体組成物の分散液滴径の分布は、得られるトナー粒子の粒径分布にそのまま反映されるので、重合性单量体組成物の分散液滴径を均一にすることが好ましい。

#### 【0044】

##### (重合工程)

上述のようにして得られた懸濁液において、重合性单量体組成物の粒子に含まれる重合性单量体を重合することにより、結着樹脂が生成された樹脂粒子分散液を得る。本発明における重合工程には、温度調節可能な一般的な攪拌槽を用いることができる。

重合温度は40.0以上、一般的には50.0以上90.0以下で行われる。重合温度は終始一定でもよいが、所望の分子量分布を得る目的で重合工程後半に昇温してもよい。攪拌に用いられる攪拌翼は樹脂粒子分散液を滞留させることなく浮遊させ、かつ槽内の温度を均一に保てるようなものならばどのようなものを用いてもよい。

#### (揮発成分除去工程)

重合工程が終了した樹脂粒子分散液中から未反応の重合性单量体などを除去するために、揮発成分除去工程を行ってもよい。揮発成分除去工程は樹脂粒子分散液を攪拌手段が設置された攪拌槽で加熱、攪拌することによって行う。揮発成分除去工程時の加熱条件は重合性单量体など除去したい成分の蒸気圧を考慮し適宜調節される。揮発成分除去工程は常圧又は減圧下で行うことができる。

#### 【0045】

##### (固液分離工程、洗浄工程及び乾燥工程)

トナー粒子表面に付着した分散安定剤を除去する目的で、樹脂粒子分散液を酸又はアルカリで処理してもよい。トナー粒子から分散安定剤を除去した後、一般的な固液分離法によりトナー粒子を水系媒体と分離するが、酸又はアルカリ、及びそれらに溶解した分散安定剤成分を完全に取り除くため、再度水を添加してトナー粒子を洗浄することが好ましい。この洗浄工程を何度か繰り返し、十分な洗浄が行われた後に、再び固液分離してトナー粒子を得る。得られたトナー粒子は必要であれば公知の乾燥手段により乾燥してもよい。

#### (分級工程)

こうして得られたトナー粒子に、さらにシャープな粒度分布を要求される場合には風力分級機などで分級工程を行なうことにより、所望の粒度分布から外れる粒子を分別して取り除くこともできる。

#### 【0046】

次に、前記(ii)の工程、即ち溶解懸濁法による製造方法の例を工程ごとに説明する。

10

20

30

40

50

(樹脂溶液調製工程)

有機溶媒中に結着樹脂、ワックス、ワックス分散剤、顔料、及び顔料分散剤等を加え、樹脂溶液を調製する。顔料の分散性向上の目的でホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機のような分散機を用いてもよい。また予めこれらの分散機で有機溶媒中に顔料分散剤を用いて顔料を分散させたものを用いてもよい。上記樹脂溶液中には、必要に応じて極性樹脂、染料、荷電制御剤等を適宜加えることができる。

(造粒工程)

次いで、前述の樹脂溶液を、分散安定剤を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機若しくは超音波分散機のような高剪断力分散機を用いて懸濁させ、造粒を行うことにより、樹脂溶液の粒子が形成された懸濁液を得る。

10

【0047】

(有機溶媒除去工程)

次いで、得られた懸濁液において、該粒子に含まれる有機溶媒を蒸発除去することによって、樹脂組成物中の樹脂を析出させ、樹脂粒子とすることにより、樹脂粒子分散液を得る。有機溶媒除去工程の条件は前述の懸濁重合法によるトナーの製造方法における揮発成分除去工程の条件と同様である。

(固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程及び分級工程)

得られた樹脂粒子分散液に対して、固液分離工程、洗浄工程及、乾燥工程及び分級工程を前述の懸濁重合法によるトナーの製造方法における条件と同様に行うことができる。

20

【0048】

次に、本発明のトナー粒子の製造方法に用いる事ができる材料（顔料分散剤、及びワックス分散剤以外の材料について）を例示して具体的に説明するが、以下に限定されるものではない。

本発明で用いることができる重合性单量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性单量体としては、单官能性重合性单量体又は多官能性重合性单量体を使用することができる。

【0049】

前記单官能性重合性单量体としては、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、*2,4*-ジメチルスチレン、*p-n*-ブチルスチレン、*p-tert*-ブチルスチレン、*p-n*-ヘキシルスチレン、*p-n*-オクチルスチレン、*p-n*-ノニルスチレン、*p-n*-デシルスチレン、*p-n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、及び、*p*-フェニルスチレン等のスチレン誘導体類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシリカルアクリレート、*2*-エチルヘキシリカルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシリカルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、及び、*2*-ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性单量体類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシリカルメタクリレート、*2*-エチルヘキシリカルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、及び、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性单量体類；多官能性重合性单量体としては、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ジアクリレート、*1,6*-ヘキサン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、トリ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、*2,2'*-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロ

40

50

パン、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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、及び、ジビニルエーテル等が挙げられる。

10

#### 【0050】

単官能性重合性单量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、又は、多官能性重合性单量体と多官能性重合性单量体とを組み合わせて、又は、多官能性重合性单量体を単独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用する。重合性单量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独若しくは混合して、又は、それらとほかの重合性单量体と混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性の観点から好ましい。

#### 【0051】

本発明に係る結着樹脂としては、ポリエステルを用いることもできる。ポリエステルとしては、アルコールモノマーとカルボン酸モノマーが縮重合したものが用いられる。アルコールモノマーとしては以下のものが挙げられる。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、ポリオキシプロピレン(3.3)-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、ポリオキシプロピレン(2.0)-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、ポリオキシプロピレン(6)-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のアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレンジオール、1,3-プロピレンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ソルビトル、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン。

20

#### 【0052】

一方、カルボン酸モノマーとしては、以下のものが挙げられる。フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6~18のアルキル基若しくはアルケニル基で置換されたコハク酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物。

40

また、その他にも以下のモノマーを使用することが可能である。グリセリン、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類。

#### 【0053】

それらの中でも、特に、下記一般式(12)で表されるビスフェノール誘導体を2価アルコールモノマー成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン

50

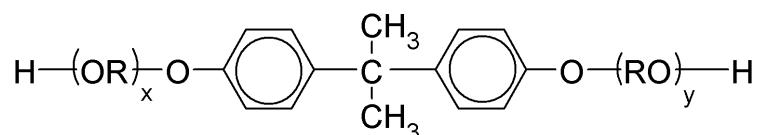
酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸モノマー成分として、これらのポリエステルユニット成分で縮重合した樹脂が良好な帯電特性を有するので好ましい。

また、その他にも以下のモノマーを使用することが可能である。グリセリン、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類。

それらの中でも、特に、下記一般式(12)で表されるビスフェノール誘導体を2価アルコールモノマー成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸モノマー成分として、これらのポリエステルユニット成分で縮重合した樹脂が良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0054】

【化10】



(12)

10

20

[式(12)中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。]

【0055】

本発明のトナーの結着樹脂としてスチレンアクリル系樹脂を用いる場合には、極性樹脂を添加することもできる。極性樹脂としては、前記のポリエステル又はカルボキシル基含有スチレン系樹脂が好ましい。極性樹脂としてポリエステル又はカルボキシル基含有スチレン系樹脂を用いることで、該樹脂がトナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、当該樹脂自身のもつ潤滑性が期待できる。

【0056】

30

カルボキシル基含有スチレン系樹脂としては、スチレン系のアクリル酸共重合体、スチレン系のメタクリル酸共重合体、スチレン系のマレイン酸共重合体などが好ましく、特にスチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸系共重合体が帯電量を制御しやすく好ましい。また、カルボキシル基含有スチレン系樹脂は1級又は2級の水酸基を有するモノマーを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン- -メチルスチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。1級又は2級の水酸基を有するモノマーを含有した樹脂は極性が大きく、長期放置安定性がより良好となる。

40

極性樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上20質量部以下が好ましく、2.0質量部以上10質量部以下がより好ましい。

【0057】

本発明のトナーの顔料としては、以下に示すブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの顔料及び必要に応じて染料を用いることができる。

ブラック顔料としては、公知のブラック顔料を用いることができる。例えば、ブラック顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。

また、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン顔料、又は染料を混合させて、ブラックに調節したものが挙げられる。

50

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーネス法、ランプブラック法等の製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。

#### 【0058】

本発明に用いるカーボンブラックの平均一次粒径は、特に制限はないが、平均一次粒径が14.0~80.0nmであることが好ましく、より好ましくは25.0~50.0nmである。

なお、カーボンブラックの平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影して測定することができる。

上記カーボンブラックは単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。 10

これらは粗製顔料であってもよく、本発明の顔料分散剤の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料組成物であってもよい。

#### 【0059】

イエロー顔料としては、公知のイエロー顔料を用いることができる。

顔料系のイエロー顔料としては、縮合顔料分散剤、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193、199が挙げられる。 20

また、本発明においては、必要に応じてイエロー染料を顔料と併用してもよい。イエロー染料としては、C.I.solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C.I.disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

中でも、C.I.Pigment Yellow 155、180などの縮合顔料が、本発明で用いられる顔料分散剤において、前記式(1)で表される顔料吸着部位と構造が類似しているため、吸着性が高く好ましい。また、本発明の顔料分散剤は、置換基を適宜選択し、顔料との親和性を強くすることができるため、C.I.Pigment Yellow 185などのイソインドリン化合物などにも吸着性が高く、好ましい。 30

#### 【0060】

マゼンタ顔料としては、公知のマゼンタ顔料を用いることができる。

マゼンタ顔料としては、縮合顔料、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I.Pigment Violet 19が挙げられる。 40

中でも、C.I.Pigment Red 150などの縮合顔料が、本発明で用いられる顔料分散剤において、前記式(1)で表される顔料吸着部位と構造が類似しているため、吸着性が高く好ましい。また、本発明の顔料分散剤は、置換基を適宜選択し、顔料との親和性を強くすることができるため、C.I.Pigment Red 122やC.I.Pigment Violet 19などのキナクリドン化合物などにも吸着性が高く好ましい。

#### 【0061】

シアン顔料としては、公知のシアン顔料を用いることができる。

シアン顔料としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が用いられる。具体的には、C.I.Pigment Blue 1 50

、 7、 15、 15 : 1、 15 : 2、 15 : 3、 15 : 4、 60、 62、 66 が挙げられる。

本発明で用いる顔料は、単独又は異種のものを混合し、更には固溶体の状態で用いてもよい。また、本発明における顔料は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHT透明性、トナー中への分散性の点から良好なものを適宜選択される。顔料の添加量は、結着樹脂100質量部に対し1.00質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

本発明のトナーにおいて、顔料と、本発明で用いられる顔料分散剤との好ましい質量組成比は、100 : 0.10 ~ 100 : 30.0、さらに好ましくは、100 : 0.50 ~ 100 : 15.0 の範囲である。

#### 【0062】

ワックスとしては、好ましくは炭化水素系ワックスが用いられる。炭化水素系ワックスとしては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロブッシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類などが挙げられる。

炭化水素系ワックスは結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上30質量部以下使用するのが好ましい。本発明に用いられるワックスの融点は30.0以上130以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは60.0以上100以下の範囲である。上記のような熱特性を呈するワックスを用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、ワックスによる離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保される。

#### 【0063】

また、本発明のトナー粒子は、荷電制御剤を使用してもよい。中でも、トナー粒子を負荷電性に制御する荷電制御剤を用いることが好ましい。該荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、ノンメタルカルボン酸系化合物及びその誘導体が挙げられる。また、スルホン酸基、スルホン酸塩基、あるいは、スルホン酸エステル基を有するスルホン酸樹脂を好ましく用いることができる。荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.01質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.50質量部以上10.0質量部以下である。

#### 【0064】

溶解懸濁法における樹脂溶液に用いる有機溶媒は、結着樹脂、ワックスなどトナー粒子の原材料となるものと相溶するものであれば特に限定されるものではないが、溶媒除去の観点から水の沸点以下でもある程度の蒸気圧があるものが好ましい。例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを用いることができる。

#### 【0065】

また、水系媒体中に添加する分散安定剤としては、公知の界面活性剤や有機分散剤、無機分散剤を使用することができる。無機分散剤としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩；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、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物。これらの無機分散剤は、重合終了後に酸あるいはアルカリを加えて溶解することにより、ほぼ完全に取り除くことができる。

#### 【0066】

また、本発明のトナーは、トナー粒子（外添剤を処理する前のトナー粒子）の表面に無

10

20

30

40

50

機微粉体を有することが好ましい。無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帶電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粉体はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在する。

本発明における無機微粉体は、一次粒子の個数平均粒径 (D<sub>1</sub>) が 4.00 nm 以上 50.0 nm 以下であることが好ましい。

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粉体又はその複合酸化物などが使用できる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミニウム微粉体やチタン酸ストロンチウム微粉体等が挙げられる。これら無機微粉体は、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。

#### 【0067】

10

さらに、本発明に用いられるトナーには、さらに他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末のような滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、あるいは例えは酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機及び／又は無機微粉体を現像性向上剤として少量用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

本発明のトナーは、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

#### 【0068】

20

以下に、本発明で規定する各物性値の計算方法及び測定方法を記載する。

##### <溶解度パラメータ (S P 値) の計算方法>

本発明における S P 値は、Fedorov の下記式(13)を用いて求めた。ここでの e<sub>i</sub> 及び、v<sub>i</sub> の値は著「コーティングの基礎科学」54～57頁、1986年（横書店）の表3～9による原子及び原子団の蒸発エネルギーとモル体積(25)」を参考にした。

$$i = [E_v / V]^{(1/2)} = [e_i / v_i]^{(1/2)} \quad \text{式(13)}$$

E<sub>v</sub> : 蒸発エネルギー

V : モル体積

e<sub>i</sub> : i 成分の原子又は原子団の蒸発エネルギー

v<sub>i</sub> : i 成分の原子又は原子団のモル体積

30

#### 【0069】

##### <分子量の測定方法>

ワックス分散剤のピークトップ分子量 (M<sub>p</sub>) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のようにして測定する。

まず、室温で、ブロックポリマー、及びトナーをテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0.20 μm の耐溶剤性メンプランフィルター「マイショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THF に可溶な成分の濃度が 0.80 % となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : 高速 GPC 装置「HLC-8220 GPC」[東ソー(株)製]

40

カラム : L F - 604 の 2 連 [昭和電工(株)製]

溶離液 : THF

流速 : 0.60 ml/min

オーブン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.02 ml

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「T S K スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

50

## 【0070】

## &lt;酸価の測定方法&gt;

樹脂の酸価は以下の方法により測定した。

基本操作はJIS K-0070に基づく。

1) 試料0.50~2.00gを精秤する。このときの質量をM(g)とする。

2) 50.0mLのビーカーに試料を入れ、テトラヒドロフラン/エタノール(2/1)の混合液25.0mLを加え溶解する。

3) 0.10mol/LのKOHのエタノール溶液を用い、電位差滴定測定装置を用いて滴定を行う[例えば、平沼産業(株)製自動滴定測定装置「COM-2500」等が利用できる。]。

4) この時のKOH溶液の使用量をS(mL)とする。同時にブランクを測定して、この時のKOHの使用量をB(mL)とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOH溶液のファクターである。

## 【数1】

$$\text{酸価[mg KOH/g]} = \frac{(S-B) \times f \times 5.61}{M}$$

## 【0071】

## &lt;共重合体組成比の分析方法&gt;

本発明の顔料分散剤、ワックス分散剤の構造決定は、以下の装置を用いて行った。

<sup>1</sup>H NMR: 日本電子(株)製ECA-400(使用溶媒 重クロロホルム)

<sup>13</sup>C NMR: ブルカーバイオスピニ(株)製FT-NMR AVANCE-600(使用溶媒 重クロロホルム)

なお、<sup>13</sup>C NMRは、クロム(III)アセチルアセトナートを緩和試薬として用いた逆ゲートデカップリング法により定量化し組成分析を行った。

## 【0072】

## &lt;トナーの平均粒径及び粒度分布測定&gt;

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等種々の方法で測定可能である。本発明においてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布及び重量分布を算出する。トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。

測定装置としては、100μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が1.00%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2.00μmから60.0μmまでに設定する。

## 【0073】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製 250 ml 丸底ビーカーに前記電解水溶液 200 ml を入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで 24 回転 / 秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の 100 ml 平底ビーカーに前記電解水溶液 30.0 ml を入れる。この中に分散剤として「コンタミノン N」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 10.0 % 水溶液、和光純薬工業社製) をイオン交換水で 3.00 質量倍に希釈した希釈液を 0.30 ml 加える。 10

(3) 発振周波数 50 kHz の発振器 2 個を位相を 180 度ずらした状態で内蔵し、電気的出力 120 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス社製) を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノン N を 2.00 ml 添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー 10.0 mg を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。また、トナー粒子の造粒性を確認する際には、重合反応終了後のトナー粒子懸濁液を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに 60.0 秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が 10.0 以上 40.0 以下となる様に適宜調節する。 20

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が 5.00 % となるよう調整する。そして、測定粒子数が 50000 個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径 (D4) 及び個数平均粒径 (D1) を算出する。なお、専用ソフトでグラフ / 体積 % と設定したときの、「分析 / 重量統計値 (算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径 (D4) である。専用ソフトでグラフ / 個数 % と設定したときの、「分析 / 個数統計値 (算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径 (D1) である。 30

造粒工程における造粒性については、コールターカウンターで測定された D50 重量 % / D50 個数 % により調べた。D50 体積 % / D50 個数 % とは、重量分布基準の 50 % 粒径 / 個数分布基準の 50 % 粒径である。

## 【実施例】

## 【0074】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。実施例中及び比較例中の部及び % は特に断りがない場合、全て質量基準である。

## 【0075】

<顔料分散剤のポリマー部位の製造例 1 >

プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 部を窒素置換しながら加熱し液温 120 以上で還流させ、そこへ、スチレン 51.5 部、メタクリル酸 1.30 部、及び tert - ブチルパーオキシベンゾエート [ 有機過酸化物系重合開始剤、日油 (株) 製、商品名 : パーブチル Z ] 1.00 部を混合したものを 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、溶液を 3 時間攪拌した後、液温 170 まで昇温しながら常圧蒸留し、液温 170 到達後は 1 hPa で減圧下 1 時間蒸留して脱溶媒し、樹脂固体を得た。該固体をテトラヒドロフランに溶解し、n - ヘキサンでの再沈殿による精製でポリマー部位 (A - 1) 51.6 部を得た。得られたポリマー部位 (A - 1) の物性を下記表 1 に示す。 40

## 【0076】

<顔料分散剤のポリマー部位の製造例 2 ~ 5 >

10

20

30

40

50

前記顔料分散剤のポリマー部位の製造例1において、モノマーの仕込み量を表2のように変更した。それ以外は同様にして、ポリマー部位(A-2)～(A-5)を得た。得られたポリマー部位(A-2)～(A-5)の物性を下記表1に示す。

**【0077】**

**【表1】**

表1. ポリマー部位の組成比及び分子量

|                  |                 | ポリマー部位 |       |       |       |     |
|------------------|-----------------|--------|-------|-------|-------|-----|
|                  |                 | A-1    | A-2   | A-3   | A-4   | A-5 |
| モノマー比率<br>(mol%) | スチレン            | 97     | 93    | 89    | 85    | 81  |
|                  | メタクリル酸<br>ステアリル | 0      | 4     | 8     | 12    | 16  |
|                  | メタクリル酸          | 3      | 3     | 3     | 3     | 3   |
| 重量平均分子量(Mn)      | 21300           | 21700  | 21400 | 21300 | 21500 | 10  |
| 数平均分子量(Mn)       | 6500            | 6600   | 6500  | 6400  | 6300  | 20  |
| 酸価(mgKOH/g)      | 14.5            | 14.4   | 14.5  | 14.6  | 14.3  | 30  |

**【0078】**

<顔料分散剤のポリマー部位の製造例6>

前記式(19)中のL<sub>1</sub>がフェニレン基、前記式(21)中のR10がエチレン基、x、yはそれぞれ1であるポリエステルを下記に従い合成した。

オキシエチレン化ビスフェノールA31.6部、テレフタル酸14.8部、架橋剤としてグリセリン5.50部、触媒として酸化ジ-n-ブチルスズ0.0005部を、不活性ガスとして窒素ガスを導入しながら200で加熱溶融し攪拌した。副生する水の流出が終了した後、1時間かけて230まで昇温し、2時間加熱攪拌し、溶融状態で樹脂を取り出した。常温で冷却し、水洗する事により樹脂(A-6)を得た。得られたポリマー部位(A-6)の物性を下記表2に示す。

**【0079】**

<顔料分散剤のポリマー部位の製造例7>

次に前記ポリマー部位(A-6)に長鎖アルキル基を導入したポリエステルを下記に従い合成した。

プロピレングリコールモノメチルエーテル100部を窒素置換しながら加熱し液温120以上で還流させ、そこへ、メタクリル酸ステアリル40.0部、メタクリル酸1.30部、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエート[有機過酸化物系重合開始剤、日油(株)製、商品名:パープチルZ]1.00部を混合したものを3時間かけて滴下した。滴下終了後、溶液を3時間攪拌した後、液温170まで昇温しながら常圧蒸留し、液温170到達後は1hPaで減圧下1時間蒸留して脱溶媒し、樹脂固形物を得た。該固形物をテトラヒドロフランに溶解し、n-ヘキサンでの再沈殿による精製で、数平均分子量2400のメタクリル酸ステアリル/メタクリル酸共重合体を得た。

次に、上記メタクリル酸ステアリル/メタクリル酸共重合体12.0部、オキシエチレン化ビスフェノールA31.6部、テレフタル酸14.8部、架橋剤としてグリセリン5.50部、触媒として酸化ジ-n-ブチルスズ0.0005部を、不活性ガスとして窒素ガスを導入しながら200で加熱溶融し攪拌した。副生する水の流出が終了した後、1時間かけて230まで昇温し、2時間加熱攪拌し、溶融状態で樹脂を取り出した。常温で冷却し、水洗する事により樹脂(A-7)を得た。得られたポリマー部位(A-7)の物性を下記表2に示す。

**【0080】**

【表2】

表 2. ポリマー部位の組成比及び分子量

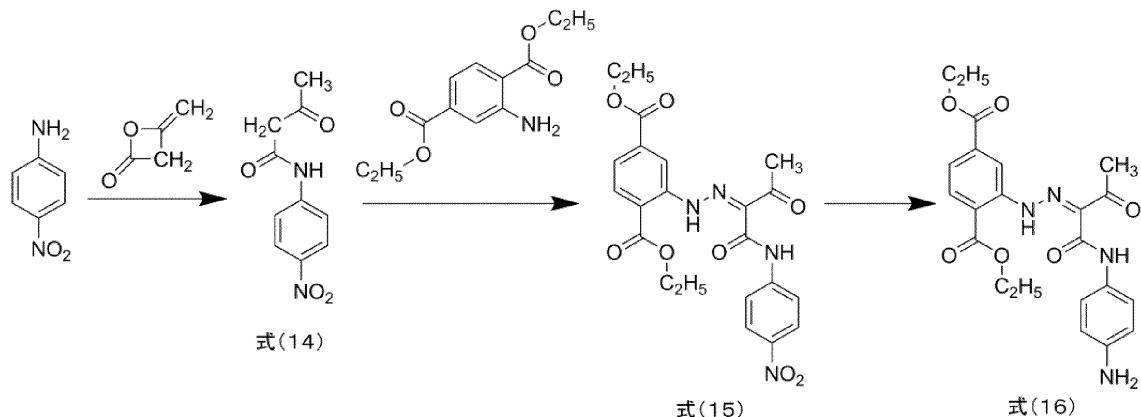
|                |                 | ポリマー部位 |       |
|----------------|-----------------|--------|-------|
|                |                 | A-6    | A-7   |
| 組成比率<br>(mol%) | ポリエステル          | 100    | 74    |
|                | メタクリル酸<br>ステアリル | -      | 23    |
|                | メタクリル酸          | -      | 3     |
| 重量平均分子量 (Mn)   |                 | 7930   | 16400 |
| 数平均分子量 (Mn)    |                 | 2400   | 5900  |
| 酸価 (mgKOH/g)   |                 | 11.6   | 14.4  |

〔 0 0 8 1 〕

### < 顔料吸着部位の製造例 1 >

下記スキームに従い、顔料吸着部位（16）を得た。

【化 1 1】



【 0 0 8 2 】

まず、クロロホルム 30.0 部に 4-ニトロアニリン（東京化成工業株式会社製）3.11 部を加え、10 以下に氷冷し、ジケテン（東京化成工業株式会社製）1.89 部を加えた。その後、65 で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、濃縮して式（14）の化合物を得た。

次に、2-アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4.25部に、メタノール40.0部、濃塩酸5.29部を加えて10以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム2.10部を水6.00部に溶解させたものを加えて同温度で1時間反応させた。次いでスルファミン酸0.99部を加えて更に20分間攪拌した（ジアゾニウム塩溶液）。メタノール70.0部に、式(14)の化合物を4.51部加えて、10以下に氷冷し、前記ジアゾニウム塩溶液を加えた。その後、酢酸ナトリウム5.83部を水7.00部に溶解させたものを加えて、10以下で2時間反応させた。反応終了後、水300部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで式(15)の化合物を得た。

次に、N,N-ジメチルホルムアミド150部に化合物(15)8.58部及びパラジウム-活性炭素(パラジウム5%)0.40部を加えて、水素ガス雰囲気下(反応圧力0.1~0.40MPa)、40.0で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を濾別し、濃縮して顔料吸着部位式(16)を得た。

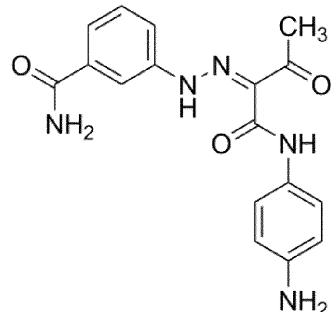
## 【0083】

&lt;顔料吸着部位の製造例2&gt;

顔料吸着部位の製造例1において、2-アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4.25部であったところ、3-アミノベンズアミド（東京化成工業株式会社製）2.75部にした。それ以外は顔料吸着部位の製造例1と同様にして、顔料吸着部位（17）を得た。

## 【0084】

【化12】



(17)

10

## 【0085】

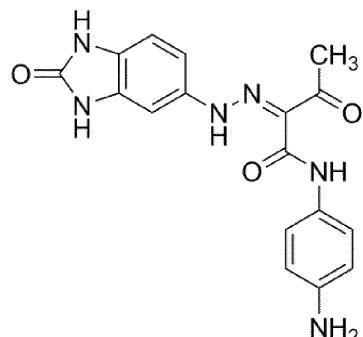
&lt;顔料吸着部位の製造例3&gt;

顔料吸着部位の製造例1において、2-アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4.25部であったところ、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン（東京化成工業株式会社製）3.05部にした。それ以外は顔料吸着部位の製造例1と同様にして、顔料吸着部位（18）を得た。

20

## 【0086】

【化13】



(18)

30

## 【0087】

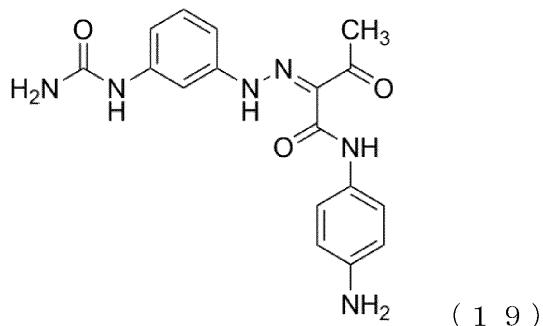
&lt;顔料吸着部位の製造例4&gt;

顔料吸着部位の製造例1において、2-アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4.25部であったところ、(3-アミノフェニル)尿素（Waterstone Technology, LLC製）3.10部にした。それ以外は顔料吸着部位の製造例1と同様にして、顔料吸着部位（19）を得た。

40

## 【0088】

【化 1 4】



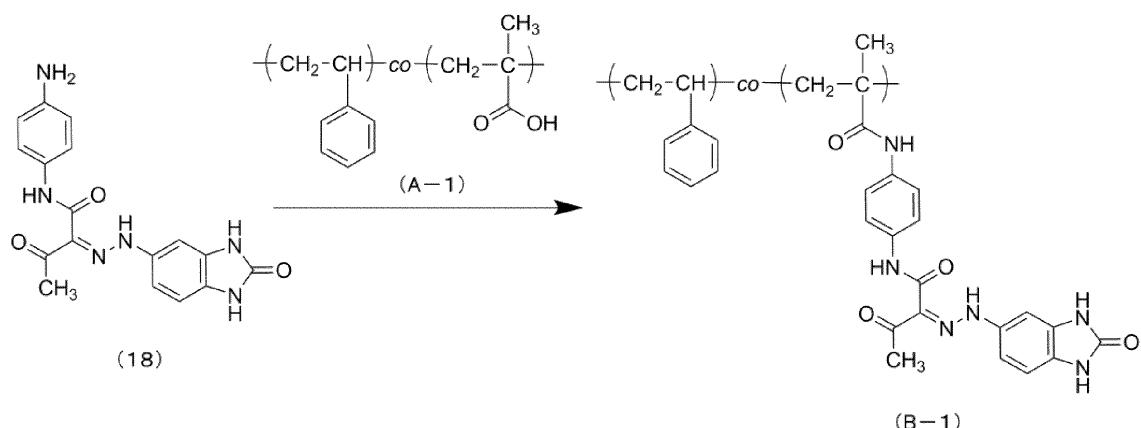
10

( 0 0 8 9 )

### < 顔料分散剤の製造例 1 >

下記スキームに従い、顔料分散剤（B-1）を得た。

【化 1 5 】



20

〔 0 0 9 0 〕

テトラヒドロフラン500部に、顔料吸着部位(18)1.50部を加えて、65まで加熱し溶解した。溶解後50℃に温度を下げ、ポリマー部位(A-1)を15.0部溶解し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド・塩酸塩(EDC·HCl)2.45部を加えて50℃で5時間攪拌した。液温を徐々に室温に戻し、一晩攪拌することにより反応を完結させた。反応終了後、溶液を濾過して濃縮しメタノールによる再沈殿を行うことにより精製し、顔料分散剤(B-1)を得た。得られた顔料分散剤(B-1)の共重合体組成比とSP値を下記表3に示す。

30

[ 0 0 9 1 ]

## < 顔料分散剤の製造例 2 ~ 1 0 >

前記顔料分散剤の製造例1において、ポリマー部位(A-1)をポリマー部位(A-2)～(A-5)にそれぞれ変更した以外は顔料分散剤の製造例1と同様にして、顔料分散剤(B-2)～(B-5)を得た。また、前記顔料分散剤の製造例1において、ポリマー部位(A-1)を(A-5)に、顔料吸着部位(18)を前記顔料吸着部位(19)にそれぞれ変更した以外は顔料分散剤の製造例1と同様にして、顔料分散剤(B-6)を得た。また、前記顔料分散剤の製造例1において、ポリマー部位(A-1)を(A-4)に、顔料吸着部位(18)を前記顔料吸着部位(16)～(17)にそれぞれ変更した以外は顔料分散剤の製造例1と同様にして、顔料分散剤(B-7)～(B-8)を得た。また、前記顔料分散剤の製造例1において、ポリマー部位(A-1)をポリマー部位(A-6)～(A-7)にそれぞれ変更した以外は顔料分散剤の製造例1と同様にして、顔料分散剤(B-9)～(B-10)を得た。

40

得られた顔料分散剤（B-2）～（B-10）の共重合体組成比とSP値を下記表3に示す。

〔 0 0 9 2 〕

50

## 【表3】

表3. 顔料分散剤の共重合体組成比とSP値

| 顔料分散剤  | 顔料吸着部位 | ポリマー部位 | 共重合体組成比 (mol%) |             |        |        | 顔料分散剤のSP値 |
|--------|--------|--------|----------------|-------------|--------|--------|-----------|
|        |        |        | スチレン           | メタクリル酸ステアリル | 顔料吸着部位 | ポリエステル |           |
| (B-1)  | (18)   | (A-1)  | 97             | 0           | 3      | -      | 11.13     |
| (B-2)  | (18)   | (A-2)  | 93             | 4           | 3      | -      | 10.86     |
| (B-3)  | (18)   | (A-3)  | 89             | 8           | 3      | -      | 10.64     |
| (B-4)  | (18)   | (A-4)  | 85             | 12          | 3      | -      | 10.45     |
| (B-5)  | (18)   | (A-5)  | 81             | 16          | 3      | -      | 10.30     |
| (B-6)  | (19)   | (A-5)  | 81             | 16          | 3      | -      | 10.22     |
| (B-7)  | (16)   | (A-4)  | 85             | 12          | 3      | -      | 10.26     |
| (B-8)  | (17)   | (A-4)  | 85             | 12          | 3      | -      | 10.37     |
| (B-9)  | (18)   | (A-6)  | -              | -           | 1      | 99     | 12.90     |
| (B-10) | (18)   | (A-7)  | -              | 23          | 3      | 74     | 10.33     |

10

20

## 【0093】

## &lt;ワックス分散剤の製造例1&gt;

攪拌機、温度計、窒素導入管、及び減圧装置を備えた反応容器に、キシレン600部、及びポリエチレンワックス(融点77、平均分子量489)240部を入れて十分溶解し、窒素置換を行った。これを175に昇温した後、スチレン1685部、n-アクリル酸ブチル475部、ジ-t-ブチルパーオキサイド78.0部、及びキシレン455部の混合溶液を3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持して重合を行った。次いで脱溶媒を行い、ワックス分散剤(C-1)を得た。ワックス分散剤(C-1)の共重合体組成比とSP値を下記表4に示す。

## 【0094】

30

## &lt;ワックス分散剤の製造例2&gt;

攪拌機、温度計、窒素導入管、及び減圧装置を備えた反応容器に、キシレン600部、及びフィッシャートロプシュワックス360部を入れて十分溶解し、窒素置換を行った。これを175に昇温した後、スチレン1507部、n-アクリル酸ブチル111部、アクリロニトリル25.4部、ジ-t-ブチルパーオキサイド78.0部、及びキシレン455部の混合溶液を3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持して重合を行った。次いで脱溶媒を行い、ワックス分散剤(C-2)を得た。ワックス分散剤(C-2)の共重合体組成比とSP値を下記表4に示す。

## 【0095】

## 【表4】

40

表4. ワックス分散剤の共重合体組成比とSP値

| ワックス分散剤 | ワックス親和性部位        | 結着樹脂親和性部位  | 共重合体組成比 (mol%) |          |          |           | ワックス分散剤のSP値 |
|---------|------------------|------------|----------------|----------|----------|-----------|-------------|
|         |                  |            | スチレン           | アクリル酸ブチル | アクリロニトリル | ワックス親和性部位 |             |
| (C-1)   | ポリエチレンワックス       | スチレンアクリル樹脂 | 79             | 18       | -        | 2         | 10.30       |
| (C-2)   | フィッシャートロプッシュワックス | スチレンアクリル樹脂 | 87             | 5        | 3        | 4         | 10.40       |

## 【0096】

## &lt;トナーの製造例1&gt;

50

下記方法で懸濁重合法によるトナーを製造した。

(マスター バッチ分散液の調製)

スチレン単量体 100 部に対して、下記材料を用意した。

・カーボンブラック (Nipex 35 [Orion Engineered Carbon 社製]) : 20.0 部

・顔料分散剤 (B-2) : 2.00 部

・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E 84 (オリエント化学工業社製)〕: 3.00 部

これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ (140 部) を用いて 200 rpm にて 25 度 180 分間攪拌を行い、マスター バッチ分散液 1 を調製した。 10

【0097】

(水系媒体の調製)

イオン交換水 710 部に 0.10 M - Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液 450 部を投入し 60 に加温した後、1.00 M - CaCl<sub>2</sub> 水溶液 67.70 部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

(重合性単量体組成物の調製)

・マスター バッチ分散液 1 : 40.0 部

・スチレン単量体 : 31.0 部

・n-ブチルアクリレート単量体 : 27.0 部

・炭化水素系ワックス (フィッシャートロブシュワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 = 78、Mw = 750) : 9.00 部

・ワックス分散剤 (C-1) : 4.50 部

上記材料を 65 に加温し、TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、6,000 rpm にて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートの 70.0 % トルエン溶液 8.20 部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。 20

【0098】

(造粒工程)

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 65 、 N<sub>2</sub> 雰囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 18000 rpm で 10 分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 67 に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が 90 % に達したところで、0.10 mol / リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体の pH を 9 に調整した。更に昇温速度 4.0 / h で 80

に昇温し 4 時間反応させた。その際のトナー粒子の重量平均粒径は、5.80 μm 、 D<sub>50</sub> 体積 / D<sub>50</sub> 個数は、1.10 であった。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。その際のトナー粒子の重量平均粒径は、5.80 μm 、 D<sub>50</sub> 体積 / D<sub>50</sub> 個数は、1.25 であった。その後水系媒体を冷却し、塩酸を加え pH を 1.4 にし、6 時間攪拌することでトナー粒子表面に吸着しているリン酸カルシウム塩を溶解し、トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度 40.0 にて 48 時間乾燥した。得られた乾燥品を、多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で、重量平均粒径が 12.7 μm 以上の量を 0.50 重量 % 、個数平均粒径が 4.00 μm 以上の量が 20.0 個数 % になるよう厳密に分級除去した。重量平均粒径 (D<sub>4</sub>) 5.80 μm のトナー粒子 (D-1) を得た。 30

(無機微粉体処理工程)

・トナー粒子 (D-1) : 100 部

・シリカ微粉体 (RY200 : 日本エロジル社製) : 1.50 部

・ジメチルシリコーンオイルで表面処理されたルチル型酸化チタン微粉体 (平均一次粒径 30 nm) : 0.20 部

上記材料をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 5 分間乾式混合して、トナー (D- 50

1)を得た。

**【0099】**

<トナーの製造例2～7>

前記トナーの製造例1において、顔料分散剤(B-2)を顔料分散剤(B-3)～(B-8)にそれぞれ変更した以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてトナー(D-2)～(D-7)を得た。

**【0100】**

<トナーの製造例8、9>

前記トナーの製造例1において、カーボンブラックを、ピグメントレッド122、又はピグメントイエロー155(クラリアント社製、商品名「Toner Yellow 3 GP」)にそれぞれ変更した以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてトナー(D-8)、(D-9)を得た。

10

**【0101】**

<トナーの製造例10>

前記トナーの製造例1において、ワックス分散剤(C-1)を、ワックス分散剤(C-2)に変更した以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてトナー(D-10)を得た。

**【0102】**

<トナーの製造例11>

下記方法で溶解懸濁法によるトナーを製造した。

(マスターバッチ分散液の調製)

20

- ・酢酸エチル：180部
- ・カーボンブラック：12.0部
- ・顔料分散剤(B-10)：1.20部
- ・ガラスビーズ(1mm)：130部

を混合し、アトライター[日本コードス工業(株)製]により3時間分散させ、メッシュで濾過する事でマスターバッチ分散液2を調製した。

**【0103】**

(トナー組成物混合液の調製)

- ・マスターバッチ分散液2：96.0部
- ・極性樹脂[飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとフタル酸の重縮合物、 $T_g$ ：75.9、 $M_w$ ：11000、 $M_n$ ：4200、酸価：11mg KOH/g)]:85.0部
- ・炭化水素ワックス(フィッシャートロブッシュワックス、DSC測定における最大吸熱ピークのピーク温度：80、 $M_w$ ：750)：9.00部
- ・ワックス分散剤(C-1)：4.50部
- ・サリチル酸アルミニウム化合物[オリエント化学工業(株)製、商品名：ボントロンE-84]：2.00部
- ・酢酸エチル(溶媒)：10.0部

上記組成をボールミルで24時間分散する事により、トナー組成物混合液200部を得た。

40

(水系媒体の調整)

- ・炭酸カルシウム(アクリル酸系共重合体で被覆)：20.0部
- ・カルボキシメチルセルロース[セロゲンBS-H、第一工業製薬(株)製]：0.50部
- ・イオン交換水：99.5部

上記組成をボールミルで24時間分散する事により、カルボキシメチルセルロースを溶解し、水系媒体を得た。

**【0104】**

(造粒工程)

該水系媒体1200部を、高速攪拌装置T.K.ホモミキサー[プライミクス(株)製]に入れ、回転羽根を周速度20.0m/secで攪拌しながら、上記トナー組成物混合

50

液 1 0 0 0 部を投入し、25.0 一定に維持しながら 1 分間攪拌して懸濁液を得た。

(脱溶媒工程)

上記懸濁液 2 2 0 0 部をフルゾーン翼 [ (株) 神鋼環境ソリューション製 ] により周速度 45.0 m / min で攪拌しながら、液温を 40.0 一定に保ち、プロワーを用いて上記懸濁液面上の気相を強制吸気し、溶媒除去を開始した。その際、溶媒除去開始から 15 分後に、イオン性物質として 1.00 % に希釀したアンモニア水 75.0 部を添加し、続いて溶媒除去開始から 1 時間後に上記アンモニア水 25.0 部を添加し、続いて溶媒除去開始から 2 時間後に上記アンモニア水 25.0 部を添加し、最後に溶媒除去開始から 3 時間後に上記アンモニア水 25.0 部を添加し、アンモニア水の総添加量を 150 部とした。更に液温を 40.0 に保ったまま、溶媒除去開始から 17 時間保持し、懸濁粒子から溶媒 (酢酸エチル) を除去したトナー分散液を得た。溶媒除去工程で得られたトナー分散液 300 部に、10.0 mol / l 塩酸 80.0 部を加え、更に 0.10 mol / l 水酸化ナトリウム水溶液により中和処理後、吸引濾過によるイオン交換水洗浄を 4 回繰り返して、トナーケーキを得た。得られたトナーケーキを真空乾燥機で乾燥し、目開き 45.0  $\mu\text{m}$  の篩で篩分しトナー粒子 (D - 11) を得た。  
10

【0105】

(無機微粉体処理工程)

- ・トナー粒子 (D - 11) : 100 部
- ・シリカ微粉体 (RY200 : 日本エロジル社製) : 1.50 部
- ・ジメチルシリコーンオイルで表面処理されたルチル型酸化チタン微粉体 (平均一次粒径 30 nm) : 0.20 部

上記材料をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 5 分間乾式混合して、トナー (D - 1) を得た。

【0106】

<比較用トナーの製造例 1>

前記トナーの製造例 1において、顔料分散剤 (B - 2) を顔料分散剤 (B - 1) に変更し、ワックス分散剤 (C - 1) を用いなかったこと以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 12) を得た。

<比較用トナーの製造例 2>

前記トナーの製造例 1において、顔料分散剤 (B - 2) 、及びワックス分散剤 (C - 1) を用いなかったこと以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 13) を得た。  
30

【0107】

<比較用トナーの製造例 3>

前記トナーの製造例 1において、顔料分散剤 (B - 2) を顔料分散剤 (B - 1) に変更した以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 14) を得た。

<比較用トナーの製造例 4>

前記トナーの製造例 1において、顔料分散剤 (B - 2) を用いなかったこと以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 15) を得た。

【0108】

<比較用トナーの製造例 5>

前記トナーの製造例 1において、カーボンブラックを、ピグメントレッド 122 に変更し、顔料分散剤 (B - 2) を顔料分散剤 (B - 1) に変更した以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 16) を得た。  
40

<比較用トナーの製造例 6>

前記トナーの製造例 1において、カーボンブラックを、ピグメントイエロー 155 (クライアント社製、商品名「Toner Yellow 3GP」) に変更し、顔料分散剤 (B - 2) を顔料分散剤 (B - 1) に変更した。それ以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー (D - 17) を得た。

【0109】

50

## &lt; 比較用トナーの製造例 7 &gt;

前記トナーの製造例 1において、ワックス分散剤（C - 1）をワックス分散剤（C - 2）に変更した以外は、前記トナーの製造例 1と同様にしてトナー（D - 18）を得た。

## &lt; 比較用トナーの製造例 8 &gt;

前記トナーの製造例 1 において、顔料分散剤（B - 10）を顔料分散剤（B - 9）に変更した以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にしてトナー（D - 19）を得た。

## 【0110】

## 〔実施例 1〕

下記方法にて、本発明のトナーの着色力を評価した。

トナー（D - 1）を現像剤とし、温度 23°、相対湿度 50% 環境下で A4 のカラーレーザーコピア用紙（キヤノン製、80.0 g/m<sup>2</sup>）を用いて画像評価を行った。画像形成装置としては市販のレーザープリンターである LBP - 5400（キヤノン製）の改造機を用いた。評価機（改造機）の改造点は以下のとおりである。  
10

評価機本体のギア及びソフトウェアを変更することにより、プロセススピードが 360 mm/sec となるようにした。

評価に用いるカートリッジはシアンカートリッジを用いた。すなわち、市販のシアンカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、本発明によるトナーを 150 g 充填して評価を行った。なお、マゼンタ、イエロー、ブラックの各ステーションにはそれぞれ製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたマゼンタ、イエロー、及びブラックカートリッジを挿入して評価を行った。  
20

## 【0111】

## 〔1〕画像濃度 1.40 時の紙上のトナーの載り量

定着時の温度中心値が 160° になるように上記プリンターを改造し、A4 の普通紙（GF - C081A4：キヤノンマーケティングジャパン社製）の紙中心に濃度測定用の 10 mm × 10 mm のベタ画像を出力した。濃度測定用の 10 mm × 10 mm のベタ画像の、マクベス反射濃度計 RD918（マクベス社製）にて測定される画像濃度が、1.40 になるように現像コントラストを調整した。

上記設定における紙上の未定着トナーの載り量（単位：mg/cm<sup>2</sup>）を測定し以下、下記表 5 のようにランク付けを行った。着色力 1.40 を出すために必要なトナー載り量が少ないほど高い着色力を有するトナーである。  
30

## 【0112】

## 〔表 5〕

表 5

| ランク |   |
|-----|---|
| A   | 0.35mg/cm <sup>2</sup> 未満。顔料の分散が非常に良化しており、紙上の載り量の大幅な低減ができる。                           |
| B   | 0.35mg/cm <sup>2</sup> 以上 0.43mg/cm <sup>2</sup> 未満。顔料の分散が良化しており、紙上の載り量の低減ができる。       |
| C   | 0.43mg/cm <sup>2</sup> 以上 0.47mg/cm <sup>2</sup> 未満。顔料分散剤を添加しなかつた場合と同じであり、顔料分散の効果がない。 |
| D   | 0.47mg/cm <sup>2</sup> 以上。ランク C よりも顔料の分散が悪化。  |

## 【0113】

## 〔実施例 2～11、比較例 1～8〕

実施例 1において、トナー（D - 1）を、表 6 に記載のトナーに変更し、評価した。評価結果を表 6 に示す。

## 【0114】

10

20

30

40

50

## 【表6】

表6

|       | トナー  | 顔料               | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 | S P 値 |         | 顔料分散剤と<br>ワックス分散剤<br>のS P 値差 | 評価結果<br>画像濃度1.40<br>時のトナー載り量 |
|-------|------|------------------|-------|---------|-------|---------|------------------------------|------------------------------|
|       |      |                  |       |         | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 |                              |                              |
| 実施例1  | D-1  | カーボンブラック         | B-2   | C-1     | 10.86 | 10.30   | 0.56                         | B (0.42)                     |
| 実施例2  | D-2  | カーボンブラック         | B-3   | C-1     | 10.64 | 10.30   | 0.34                         | B (0.39)                     |
| 実施例3  | D-3  | カーボンブラック         | B-4   | C-1     | 10.45 | 10.30   | 0.15                         | A (0.35)                     |
| 実施例4  | D-4  | カーボンブラック         | B-5   | C-1     | 10.30 | 10.30   | 0.00                         | A (0.33)                     |
| 実施例5  | D-5  | カーボンブラック         | B-6   | C-1     | 10.22 | 10.30   | 0.08                         | A (0.34)                     |
| 実施例6  | D-6  | カーボンブラック         | B-7   | C-1     | 10.26 | 10.30   | 0.04                         | B (0.40)                     |
| 実施例7  | D-7  | カーボンブラック         | B-8   | C-1     | 10.37 | 10.30   | 0.07                         | B (0.38)                     |
| 実施例8  | D-8  | ピグメントレッド<br>122  | B-5   | C-1     | 10.30 | 10.30   | 0.00                         | A (0.34)                     |
| 実施例9  | D-9  | ピグメントイエ<br>ロー155 | B-5   | C-1     | 10.30 | 10.30   | 0.00                         | A (0.34)                     |
| 実施例10 | D-10 | カーボンブラック         | B-4   | C-2     | 10.45 | 10.40   | 0.05                         | B (0.36)                     |
| 実施例11 | D-11 | カーボンブラック         | B-10  | C-1     | 10.33 | 10.30   | 0.03                         | A (0.33)                     |
| 比較例1  | D-12 | カーボンブラック         | B-1   | なし      | 11.13 | -       | -                            | A (0.34)                     |
| 比較例2  | D-13 | カーボンブラック         | なし    | なし      | -     | -       | -                            | C (0.45)                     |
| 比較例3  | D-14 | カーボンブラック         | B-1   | C-1     | 11.13 | 10.30   | 0.83                         | D (0.47)                     |
| 比較例4  | D-15 | カーボンブラック         | なし    | C-1     | -     | 10.30   | -                            | D (0.58)                     |
| 比較例5  | D-16 | ピグメントレッド<br>122  | B-1   | C-1     | 11.13 | 10.30   | 0.83                         | D (0.49)                     |
| 比較例6  | D-17 | ピグメントイエ<br>ロー155 | B-1   | C-1     | 11.13 | 10.30   | 0.83                         | D (0.48)                     |
| 比較例7  | D-18 | カーボンブラック         | B-1   | C-2     | 11.13 | 10.40   | 0.73                         | D (0.50)                     |
| 比較例8  | D-19 | カーボンブラック         | B-9   | C-1     | 12.9  | 10.3    | 2.6                          | D (1.23)                     |

## 【0115】

比較例2より、顔料分散剤、及びワックス分散剤を添加しなかったトナーの画像濃度1.40を出すための載り量は0.45 mg/cm<sup>2</sup>であった。これを評価の基準値とする。

比較例1より、比較例2に対して顔料分散剤を添加したトナーは非常に良好な着色力を有することが分かった。ワックス分散剤を添加しないトナーにおいては、顔料分散剤(B-1)のポリマー部位がトナーの結着樹脂を形成する重合性単量体に対し親和性が高かつたことにより顔料分散が良化した。

比較例3より、顔料分散剤とワックス分散剤のS P 値差が0.83の場合には、着色力が悪化したが、実施例1~7は、該S P 値差が0.00~0.56の範囲であり、顔料分散剤とワックス分散剤の親和性が高かつたことにより着色力が良化することが分かった。また、該S P 値差が小さいほど着色力が良化することが分かった。

比較例4より、比較例2に対してワックス分散剤を添加したトナーは顔料が著しく凝集し、着色力が大幅に低下したことが分かった。

## 【0116】

## 〔実施例12〕

下記方法にて、本発明のトナー中のワックス分散性を評価した。

トナー中のワックス分散性は、トナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察し、ワックスによって形成されたドメインの断面積の平均の円相当径を測定し、任意に選択したトナー1

10

20

30

40

50

0個の平均値をもって評価した。詳細には、トナー（D-4）を可視光硬化性包埋樹脂（D-800、日新EM社製）で包埋し、超音波ウルトラミクロトーム（EM5、ライカ社製）により60.0nm厚に切削し、真空染色装置（フィルジエン社製）によりRu染色を行った。その後、透過型電子顕微鏡（H7500、日立社製）により加速電圧120kVで観察を行った。観察するトナーは、重量平均粒径から±2.0μm以内のものを10個選んで撮影を行った。

ワックス分散性の評価基準は以下のとおりである。ワックスドメインの円相当径が小さいほどワックスの分散性がよい。

- A : ワックスドメインの円相当径が200nm未満
- B : ワックスドメインの円相当径が200nm以上500nm未満 10
- C : ワックスドメインの円相当径が500nm以上1000nm未満
- D : ワックスドメインの円相当径が1000nm以上1500nm未満
- E : ワックスドメインの円相当径が1500nm以上

本発明のトナー（D-4）のワックス分散性の評価結果を下記表7に示す。

#### 【0117】

また、下記方法にて、本発明のトナーの低温定着性を評価した。

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター（HP Color Laser Jet 3525dn、HP社製）を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりにトナー（D-4）を充填した。次いで、受像紙（HP Laser JET 90、HP社製 90.0g/m<sup>2</sup>）上に、充填したトナーを用いて、縦2.00cm横15.0cmの未定着のトナー画像（0.90mg/cm<sup>2</sup>）を、通紙方向に対し上端部から1.00cmの部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。 20

まず、常温常湿環境下（23、60%RH）、プロセススピードを400mm/s、定着線圧25kgfに設定し、初期温度を130として設定温度を5ずつ順次昇温させながら、各温度で上記未定着画像の定着を行った。

低温定着性の評価基準は以下の通りである。低温側定着開始点とは、低温オフセット現象（トナーの一部が定着器に付着してしまう現象）が観察されない下限温度のことである。

- A : 低温側定着開始点が145以下（低温定着性が特に優れている） 30
- B : 低温側定着開始点が150以上155以下（低温定着性に優れている）
- C : 低温側定着開始点が160以上165以下（低温定着性に問題はない）
- D : 低温側定着開始点が170以上175以下（低温定着性にやや劣る）
- E : 低温側定着開始点が180以上（低温定着性に劣る）

本発明のトナー（D-4）の低温定着性の評価結果を下記表7に示す。

#### 【0118】

##### 〔実施例13～15、比較例9及び10〕

実施例12において、トナー（D-4）を、下記表7に記載のトナーに変更し、評価した。評価結果を表7に示す。

#### 【0119】

## 【表7】

表7

|       | トナー  | 顔料       | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 | S P 値 |         | 顔料分散剤と<br>ワックス分散剤<br>のS P 値差 | ワックス分散性<br>(円相当径) | 低温定着性<br>(定着開始点) |
|-------|------|----------|-------|---------|-------|---------|------------------------------|-------------------|------------------|
|       |      |          |       |         | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 |                              |                   |                  |
| 実施例12 | D-4  | カーボンブラック | B-5   | C-1     | 10.30 | 10.30   | 0.00                         | A (150nm)         | A (135°C)        |
| 実施例13 | D-5  | カーボンブラック | B-6   | C-1     | 10.22 | 10.30   | 0.08                         | A (174nm)         | A (140°C)        |
| 実施例14 | D-6  | カーボンブラック | B-7   | C-1     | 10.26 | 10.30   | 0.04                         | B (387nm)         | B (155°C)        |
| 実施例15 | D-7  | カーボンブラック | B-8   | C-1     | 10.37 | 10.30   | 0.07                         | B (236nm)         | B (150°C)        |
| 比較例9  | D-14 | カーボンブラック | B-1   | C-1     | 11.13 | 10.30   | 0.83                         | E(1602nm)         | E (190°C)        |
| 比較例10 | D-15 | カーボンブラック | なし    | C-1     | -     | 10.30   | -                            | C(503nm)          | C (165°C)        |

10

## 【0120】

比較例9に対する実施例12～15の結果より、顔料分散剤とワックス分散剤とのS P 値差が小さいほどワックス分散性が良好となり、それに伴い低温定着性も良好となった。比較例10に対する実施例12～15の結果より、顔料分散剤を用いなかった場合より、顔料分散剤を用いて該S P 値差を小さくすることによって、ワックス分散性が良化することが分かった。

## 【0121】

## 〔実施例16〕

20

下記方法にて、本発明のトナーの現像耐久性（現像スジ）を評価した。

評価機としてLBP9600C（キヤノン社製）を使用し、ブラックカートリッジにトナー（D-4）を詰め替えた。常温常湿環境下（25、50%RH）において耐久性の評価を行った。なお、上記評価機のプリント速度はA4：30枚/分である。

評価紙にはキヤノン社製Office70（坪量70.0g/m<sup>2</sup>）を用い、5.00%の印字比率の画像を7,000枚印字した。印字後、評価紙の上部にブラックが印刷され、トナーの載り量が0.20mg/cm<sup>2</sup>であるハーフトーン画像を作成し、画像上及び現像ローラを目視で確認し、以下の評価基準（スジランク）に基づいて評価した。

A：現像ローラ上にも、画像上にも、縦スジは見られない。

B：現像ローラ上に細かいスジが数本あるものの、画像上には、縦スジは見られない。

30

C：現像ローラ上にスジが数本あり、画像上にも細かいスジが数本見られる。

D：現像ローラ上及びハーフトーン画像上に多数本のスジが見られる。

現像耐久性評価を下記表8に示す。

## 【0122】

## 〔実施例17～19、比較例11及び12〕

実施例16において、トナー（D-4）を、下記表8に記載のトナーに変更し、評価した。評価結果を表8に示す。

## 【0123】

【表8】

表8

|       | トナー  | 顔料       | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 | S P 値 |         | 顔料分散剤と<br>ワックス分散剤<br>のS P 値差 | スジランク |
|-------|------|----------|-------|---------|-------|---------|------------------------------|-------|
|       |      |          |       |         | 顔料分散剤 | ワックス分散剤 |                              |       |
| 実施例16 | D-4  | カーボンブラック | B-5   | C-1     | 10.30 | 10.30   | 0.00                         | A     |
| 実施例17 | D-5  | カーボンブラック | B-6   | C-1     | 10.22 | 10.30   | 0.08                         | A     |
| 実施例18 | D-6  | カーボンブラック | B-7   | C-1     | 10.26 | 10.30   | 0.04                         | B     |
| 実施例19 | D-7  | カーボンブラック | B-8   | C-1     | 10.37 | 10.30   | 0.07                         | B     |
| 比較例11 | D-14 | カーボンブラック | B-1   | C-1     | 11.13 | 10.30   | 0.83                         | C     |
| 比較例12 | D-15 | カーボンブラック | なし    | C-1     | -     | 10.30   | -                            | D     |

## 【0124】

比較例11に対する実施例16～19の結果より、顔料分散剤とワックス分散剤とのS P 値差が小さいほど現像耐久性が高いことが分かった。比較例12に対する比較例11の結果より、該S P 値差が大きい場合でも、顔料分散剤が顔料をコーティングしていることで顔料のトナー粒子表面への露呈が多少低減され、顔料分散剤を用いない場合に比べて現像耐久性が向上したと考えられる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100131392  
弁理士 丹羽 武司

(72)発明者 河村 政志  
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 照井 雄平  
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 吉田 祐  
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 久保 晴子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 中川 義広  
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 村井 康亮  
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 豊田 隆之  
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 外川 敬之

(56)参考文献 特開2008-292984 (JP, A)  
特開2014-178420 (JP, A)  
特開2005-257742 (JP, A)  
特開2012-067285 (JP, A)  
特開2011-059568 (JP, A)  
米国特許出願公開第2009/0286911 (US, A1)  
米国特許出願公開第2009/0280425 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087  
G 03 G 9 / 097