

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034096 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005050
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-188150 2012 年 8 月 29 日(29.08.2012) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新藤 太一(SHINTOU, Taichi); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 北尾 暁子(KITAO, Akiko); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 千品 有子(CHISHINA, Yuko); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

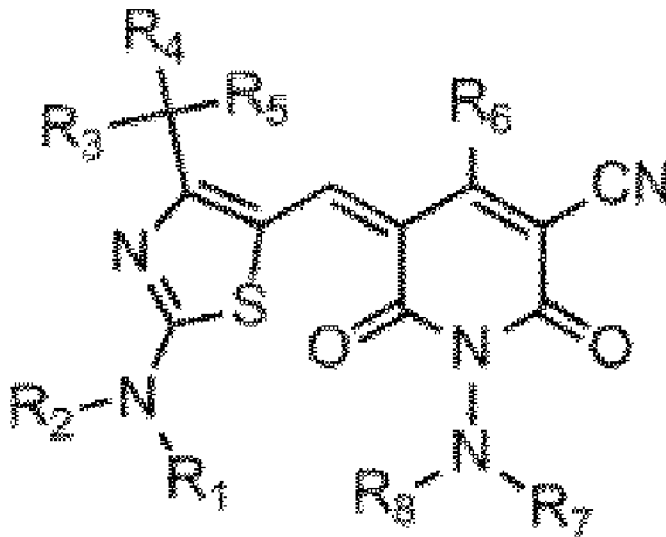
Tokyo (JP). 宮▲崎▼ 健(MIYAZAKI, Takeshi); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-6-5 丸の内北口ビル 2 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: TONER

(54) 発明の名称: トナー



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a toner having excellent light resistance. A toner comprising toner mother particles each containing a binder resin, a wax and a coloring agent, said toner being characterized in that a dye compound represented by general formula (1) is contained as the coloring agent. [In general formula (1), R₁, R₂ and R₆ independently represent an alkyl group, and R₃ to R₅ independently represent an alkyl group or fulfil the following requirement (i) or (ii): (i) R₃ and R₄ are bonded to each other to form a cyclic organic functional group containing a carbon atom to which both R₃ and R₄ are bonded, R₅ and R₄, and R₅ represents an alkyl group; and (ii) R₃ to R₅ are bonded to one another to form a cyclic organic functional group containing a carbon atom to which all of R₃ to R₅ are bonded, R₃, R₄ and R₅, and R₇ and R₈ independently represent an alkyl group or an acyl group or R₇ and R₈ are bonded to each other to form a cyclic organic functional group containing a nitrogen atom to which both R₇ and R₈ are bonded, R₇ and R₈.]

(57) 要約: 耐光性に優れたトナーを提供すること。結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナーであって、着色剤として、一般式(1)で表される色素化合物を含有することを特徴とする。[一般式(1)中、R₁、R₂及びR₆は、それぞれ独立して、アルキル基を表し、R₃乃至R₅は、それぞれ独立して、アルキル

基を表す、或いは、以下の i) 及び ii) のいずれかを満たす、 i) R₃とR₄とが結合しており、R₃とR₄とが同時に結合している炭素原子とR₃とR₄とが含まれる環式有機官能基が形成され、R₅は、アルキル基である、 ii) R₃乃至R₅が結合しており、R₃乃至R₅が同時に結合している炭素原子とR₃とR₄とR₅とが含まれる環式有機官能基が形成される、R₇及びR₈は、それぞれ独立に、アルキル基又はアシル基を表す、或いは、R₇とR₈とが結合しており、R₇とR₈とが同時に結合している窒素原子とR₇とR₈とが含まれる環式有機官能基が形成される。]



WO 2014/034096 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： トナー

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トナーに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターは、カラー画像の普及が盛んであり、高画質化への要求が高まっている。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。着色剤として顔料を使用する場合は、顔料を十分に微細化し、各種媒体中へ均一に分散させることが必要となる。

[0003] カラートナーにおけるマゼンタトナー用着色剤としては、キナクリドン顔料、チオインジゴ顔料、ペリレン顔料およびジケトピロロピロール顔料や、キサンテン染料、モノアゾ染顔料等が知られているが、発色性を高めるために染料を用いる例が報告されている。

[0004] 例えば、キサンテン染料（特許文献1、2参照）やメチン染料（特許文献3、4参照）が報告されている。しかしながら、染料は一般的に耐光性が低いという問題点が掲げられており、現在でも耐光性を向上させる色素の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-80478号公報

特許文献2：特開平5-34980号公報

特許文献3：独第4, 217, 973号公報

特許文献4：特開2003-195570号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

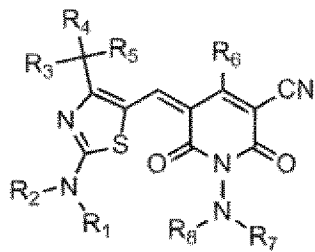
[0006] 本発明は上記した課題を解決することを目的とする。即ち、耐光性が良好なトナーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題は、以下の発明によって解決される。

[0008] 即ち、本発明は、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナーであって、着色剤として、一般式（１）で表される色素化合物を含有することを特徴とするトナーを提供することである。

[0009] [化1]



一般式(1)

[一般式（１）中、

R_1 、 R_2 及び R_6 は、それぞれ独立して、アルキル基を表し、

R_3 乃至 R_5 は、それぞれ独立して、アルキル基を表す、或いは、以下の i) 及び i i) のいずれかを満たす、

i) R_3 と R_4 とが結合しており、 R_3 と R_4 とが同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 とが含まれる環式有機官能基が形成され、 R_5 は、アルキル基である、

i i) R_3 乃至 R_5 が結合しており、 R_3 乃至 R_5 が同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 と R_5 とが含まれる環式有機官能基が形成される、

R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基又はアシル基を表す、或いは、 R_7 と R_8 とが結合しており、 R_7 と R_8 とが同時に結合している窒素原子と R_7 と R_8 とが含まれる環式有機官能基が形成される。]

発明の効果

[0010] 本発明によれば、結着樹脂、ワックス、一般式（１）で表される色素化合物を含有する着色剤を用いて、耐光性に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

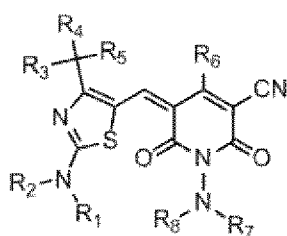
[0011] [図1]一般式（１）で表される色素化合物の１つである化合物（１）のCDCl₃中、室温、400MHzにおける¹H-NMRスペクトルを表す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、実施するための形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

[0013] 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、着色剤として、従来技術に記載されているような、チアゾール環の４位が無置換のフェニル基の場合ではなく、下記一般式（１）で表される色素化合物を含有することで樹脂との相溶性が良くなるために耐光性に優れたトナーを提供することを見出し本発明に至った。また、一般式（１）で表される色素化合物を用いて、懸濁重合法にてトナーを製造した場合、シャープな粒度分布を有し、安定した現像性を有するトナーが得られることを見出した。

[0014] [化2]



一般式(1)

[一般式（１）中、

R₁、R₂及びR₆は、それぞれ独立して、アルキル基を表し、

R₃乃至R₅は、それぞれ独立して、アルキル基を表す、或いは、以下の i) 及び i i) のいずれかを満たす、

i) R₃とR₄とが結合しており、R₃とR₄とが同時に結合している炭素原

子と R_3 と R_4 とが含まれる環式有機官能基が形成され、 R_5 は、アルキル基である、

i i) R_3 乃至 R_5 が結合しており、 R_3 乃至 R_5 が同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 と R_5 とが含まれる環式有機官能基が形成される、

R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基又はアシル基を表す、或いは、 R_7 と R_8 とが結合しており、 R_7 と R_8 とが同時に結合している窒素原子と R_7 と R_8 とが含まれる環式有機官能基が形成される。]

[0015] まず、一般式 (1) で表される色素化合物について説明する。

[0016] 一般式 (1) 中、 R_1 及び R_2 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、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-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、シクロヘキセニルエチル基等の飽和、または、不飽和の直鎖状、分岐状、もしくは、環状の炭素数 1 乃至 20 個の 1 級乃至 3 級のアルキル基が挙げられる。特に、2-エチルヘキシル基等の分岐状のアルキル基を用いる場合、樹脂との相溶性が良くなり、耐光性が優れるため好ましい。

[0017] 一般式 (1) 中、 R_3 乃至 R_5 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、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基等の炭素数 1 乃至 4 個のアルキル基が挙げられる。特に、メチル基の場合、樹脂との相溶性が良くなり、耐光性が優れるため好ましい。

[0018] 一般式 (1) 中、 R_3 と R_4 とが結合して形成される、 R_3 と R_4 とが同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 とが含まれる環式有機官能基としては、特に限定されるものではないが、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の多環式及び単環式の飽和環状炭化水素環が挙げられる。

[0019] また、 R_3 乃至 R_5 が結合して形成される、 R_3 乃至 R_5 が同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 と R_5 とが含まれる環式有機官能基としては、特に限定され

るものではないが、アダマンチル基を例示することができる。

[0020] 一般式(1)中、 R_6 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、例えば、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、*iso*-ブチル基、2-メチルブチル基、2, 3, 3-トリメチルブチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。特に、メチル基、*n*-ブチル基、2-メチルブチル基、2, 3, 3-トリメチルブチル基等のアルキル基の場合、樹脂との相溶性が良くなり、耐光性が優れるため好ましい。

[0021] 一般式(1)中、 R_7 及び R_8 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、例えば、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、*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、シクロヘキセニルエチル基等の飽和、または、不飽和の直鎖状、分岐状、もしくは、環状の炭素数1乃至20個の1級乃至3級のアルキル基が挙げられる。

[0022] 一般式(1)中、 R_7 及び R_8 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、炭素数2乃至30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7乃至30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基が挙げられる。具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、2-ピリジルカルボニル基、2-フリルカルボニル基等が挙げられる。

[0023] 一般式(1)中、 R_7 と R_8 とが結合して形成される、 R_7 と R_8 とが同時に結合している窒素原子と R_7 と R_8 とが含まれる環式有機官能基としては、特に限定されるものではないが、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルフォリニル基等が挙げられる。

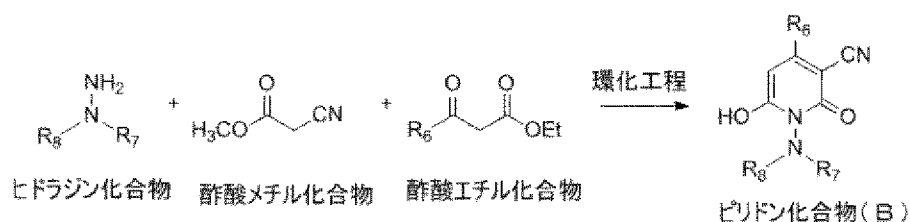
[0024] 特に、 R_7 と R_8 のどちらか少なくとも一方が、アルキル基である場合、樹脂との相溶性が良くなり、耐光性が優れるために好ましい。特に、メチル基の

場合が好ましい。

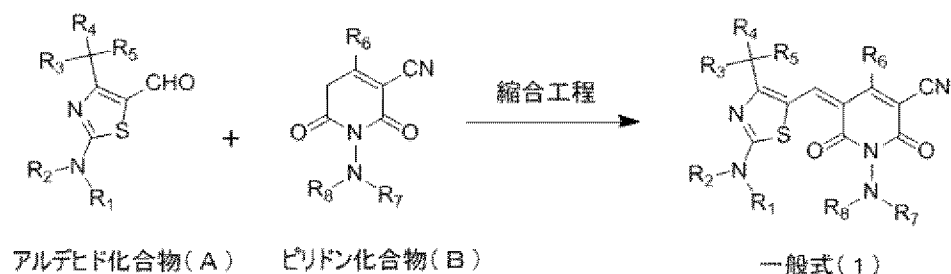
[0025] 本発明にかかる一般式（１）で表される色素化合物は、WO 92／19684号公報に記載されている公知の方法を参考にして合成することが可能である。

[0026] 上記一般式（１）で表される構造を有する色素化合物の製造方法について、以下に一態様を示すが、製造方法がこれに限定されるわけではない。

[0027] [化3]



[0028] [化4]



[0029] なお、上記反応式中の各化合物、及び、一般式（１）で表される色素化合物中の R_1 乃至 R_8 は、前述したものと同義である。また、一般式（１）は、シーストランス構造異性体があるが、本発明の範疇である。更に、上記の２つの反応式において、ピリドン化合物（Ｂ）の構造が異なっているが、両者は平衡関係にある異性体であり、実質的に同じ化合物を意味する。

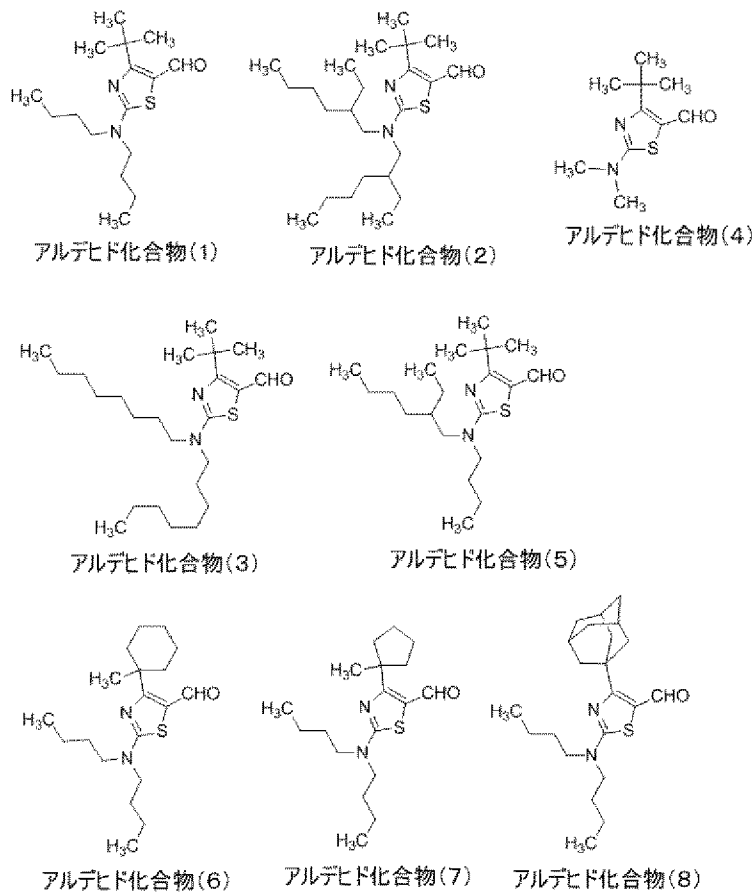
[0030] 本発明にかかる一般式（１）で表される色素化合物は、アルデヒド化合物（Ａ）とピリドン化合物（Ｂ）を縮合させることで製造することができる。

[0031] また、本発明で用いられるアルデヒド化合物（Ａ）はWO 92／19684号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。

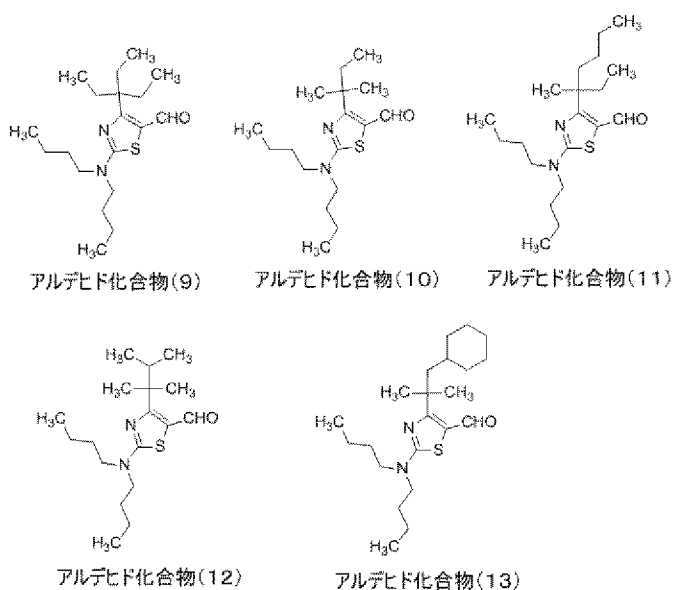
[0032] アルデヒド化合物（Ａ）の好ましい例として、アルデヒド化合物（１）乃至（１３）を以下に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

[0033]

[化5]



[0034] [化6]



[0035] まず、ピリドン化合物 (B) を得るための環化工程に関して説明する。

[0036] ピリドン化合物 (B) はヒドラジン化合物、酢酸メチル化合物、酢酸エチ

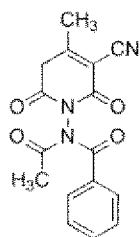
ル化合物の3成分をカップリングさせる環化工程によって合成することができる。

[0037] この環化工程は無溶媒で行うことも可能であるが、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては反応に関与しないものであれば特に制限はなく、水、メタノール、エタノール、酢酸、トルエンが挙げられる。また、2種以上の溶媒を混合して用いることもでき、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記反応溶媒の使用量は、酢酸メチル化合物に対し、0.1乃至1000質量%の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは1.0乃至150質量%である。

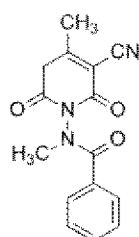
[0038] また本環化工程では、塩基を使用すると反応を速やかに進行させることができるため、塩基を用いることが好ましい。用いることができる塩基としては、具体的にはピリジン、2-メチルピリジン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、フェニルエチルアミン、イソプロピルエチルアミン、メチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン、酢酸カリウムの如き有機塩基；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルマグネシウムクロリドの如き有機金属；水素化ホウ素ナトリウム、金属ナトリウム、水素化カリウム、酸化カルシウムの如き無機塩基；カリウム*tert*-ブトキシド、ナトリウム*tert*-ブトキシド、及び、ナトリウムエトキシドの如き金属アルコキシドが挙げられる。この中で、好ましくはトリエチルアミンまたはピペリジンであり、より好ましくはトリエチルアミンである。上記塩基の使用量は、酢酸メチル化合物に対し0.01乃至100質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1乃至20質量%、さらに好ましくは0.5乃至5質量%の範囲である。反応終了後、蒸留、再結晶、シリカゲルクロマトグラフィーの如き精製を行なうことによって所望のピリドン化合物を得ることができる。

[0039] ピリドン化合物(B)の好ましい例として、ピリドン化合物(1)乃至(15)を以下に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

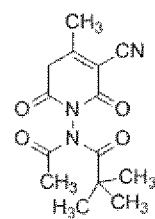
[0040] [化7]



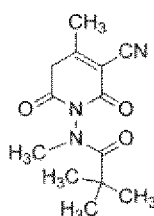
ピリドン化合物(1)



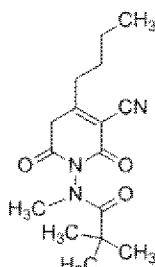
ピリドン化合物(2)



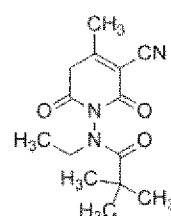
ピリドン化合物(3)



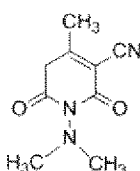
ピリドン化合物(4)



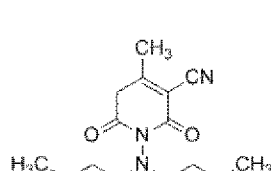
ピリドン化合物(5)



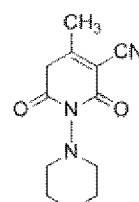
ピリドン化合物(6)



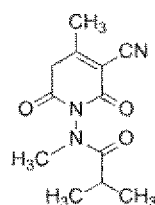
ピリドン化合物(7)



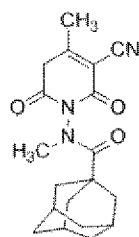
ピリドン化合物(8)



ピリドン化合物(9)

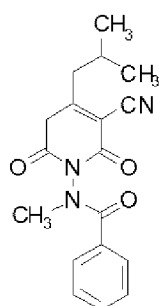


ピリドン化合物(10)

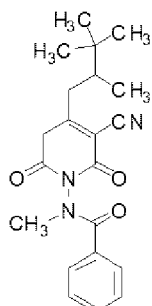


ピリドン化合物(11)

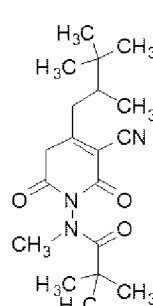
[0041] [化8]



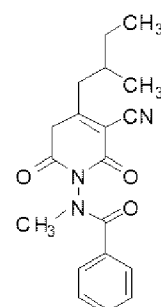
ピリドン化合物(12)



ピリドン化合物(13)



ピリドン化合物(14)



ピリドン化合物(15)

[0042] 次に、一般式（１）で表される色素化合物を得る縮合工程に関して説明する。

[0043] 一般式（１）で表される色素化合物は、アルデヒド化合物（Ａ）とピリドン化合物（Ｂ）を縮合させる縮合工程によって合成することができる。

[0044] 本縮合工程は無溶媒で行うことも可能であるが、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては反応に関与しないものであれば特に制限はなく、クロロホルム、ジクロロメタン、N，N－ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが挙げられる。また、２種以上の溶媒を混合して用いることもでき、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記反応溶媒の使用量は、アルデヒド化合物に対し、０．１乃至１００質量％の範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは１．０乃至１５０質量％である。

[0045] 本縮合工程の反応温度は、－８０℃乃至２５０℃の範囲で行われることが好ましく、より好ましくは－２０℃乃至１５０℃である。この縮合化工程の反応は通常２４時間以内に完結する。

[0046] また本縮合工程では、酸または塩基を使用すると反応を速やかに進行させることができるため好ましい。

[0047] 用いることができる酸としては、具体的には、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、p－トルエンスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等の無機酸等が挙げられる。この中で好ましくは、p－トルエンスルホン酸、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウムである。上記酸の使用量としては、アルデヒド化合物に対し、０．０１乃至２０質量％であることが好ましく、より好ましくは、０．１乃至５質量％の範囲である。

[0048] 用いることができる塩基としては、具体的には、ピリジン、２－メチルピリジン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、フェニルエチルアミン、イソプロピルエチルアミン、メチルアニリン、１，４－

ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン、酢酸カリウムの如き有機塩基；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルマグネシウムクロリドの如き有機金属；水素化ホウ素ナトリウム、金属ナトリウム、水素化カリウム、酸化カルシウムの如き無機塩基；カリウム *tert*-ブトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシド、及び、ナトリウムエトキシドの如き金属アルコキシドが挙げられる。この中で、好ましくはトリエチルアミン、または、ピペリジンであり、より好ましくはトリエチルアミンである。上記塩基の使用量は、アルデヒド化合物に対し、0. 1乃至20質量%であることが好ましく、より好ましくは0. 2乃至5質量%の範囲である。

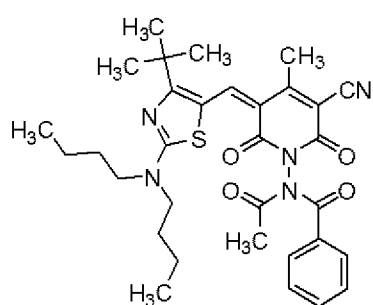
[0049] 得られた一般式 (1) で表される色素化合物は、通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、分液操作、再結晶、再沈殿、カラムクロマトグラフィーの如き精製を行うことで高純度の色素化合物を得ることができる。

[0050] 本発明で一般式 (1) で表される色素化合物は、使用する用途の目的に応じて、色調等を調整するために、単独、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、公知の顔料や染料を2種以上組み合わせ用いることもできる。

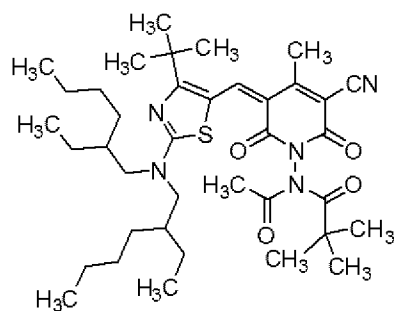
[0051] 本発明の色素化合物の好ましい例として、化合物 (1) 乃至 (25) を以下に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

[0052]

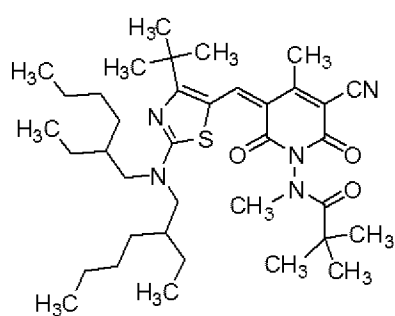
[化9]



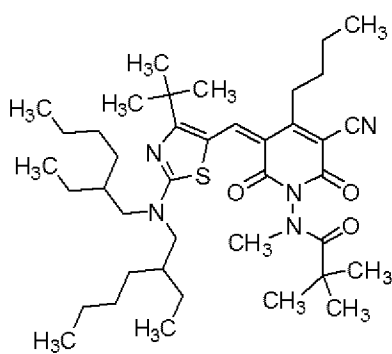
化合物(1)



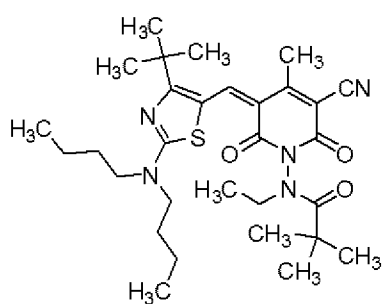
化合物(2)



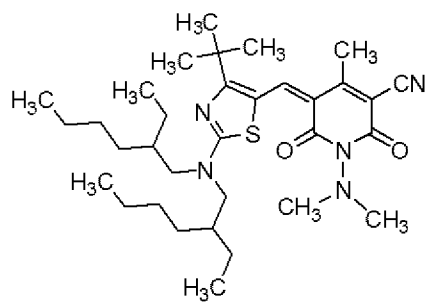
化合物(3)



化合物(4)



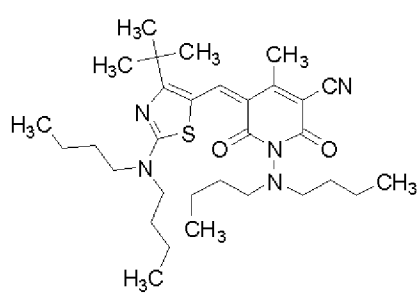
化合物(5)



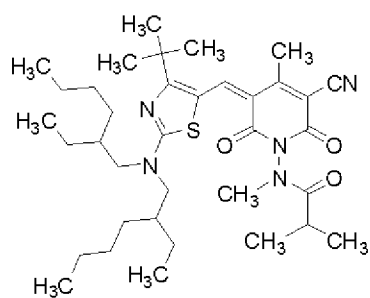
化合物(6)

[0053]

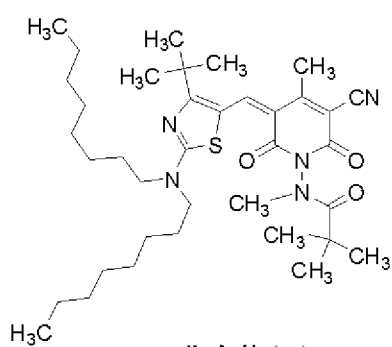
[化10]



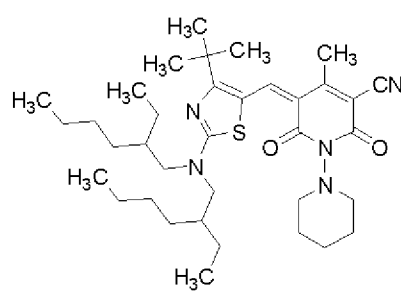
化合物(7)



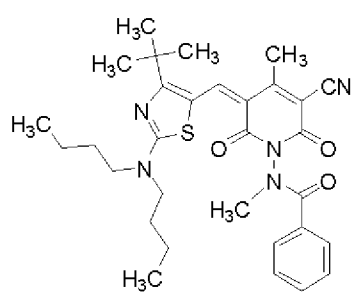
化合物(8)



化合物(9)



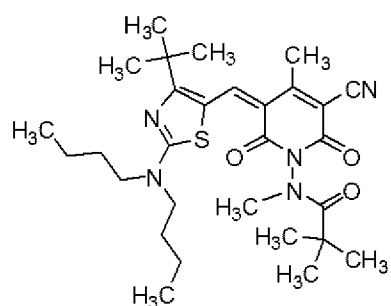
化合物(10)



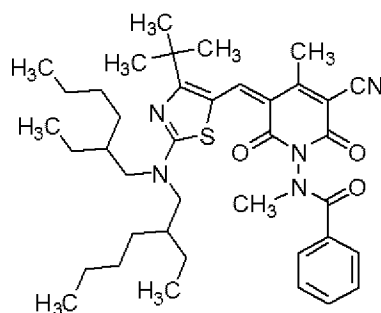
化合物(11)

[0054]

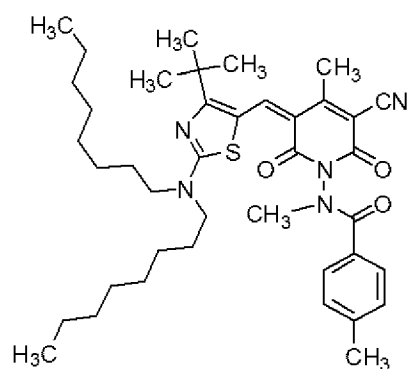
[化11]



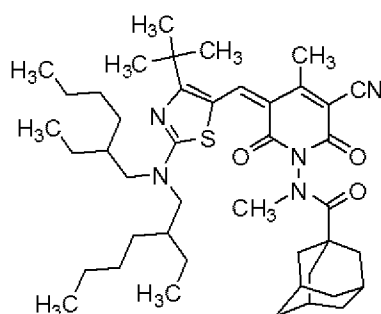
化合物(12)



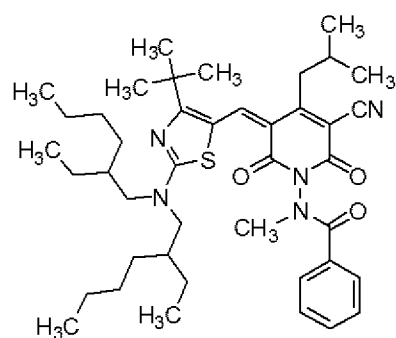
化合物(13)



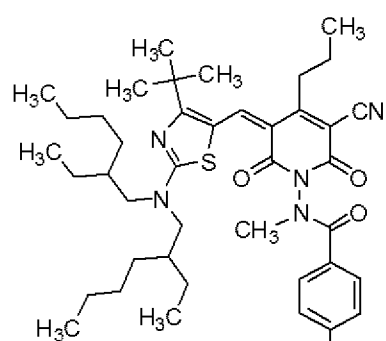
化合物(14)



化合物(15)



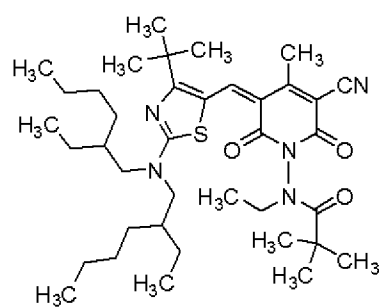
化合物(16)



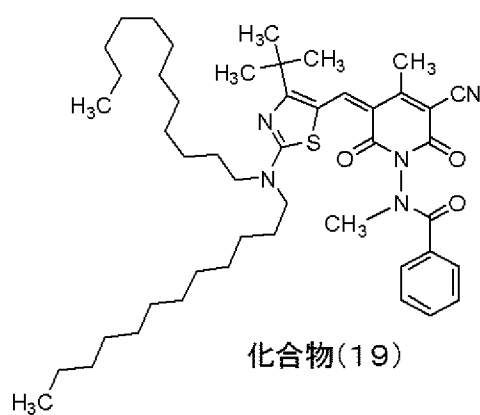
化合物(17)

[0055]

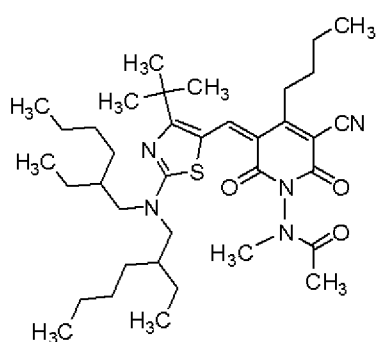
[化12]



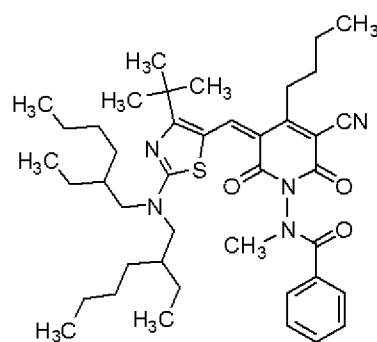
化合物(18)



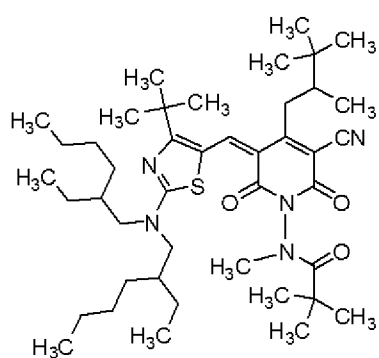
化合物(19)



化合物(20)



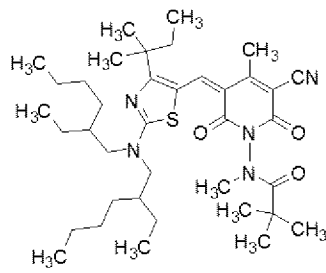
化合物(21)



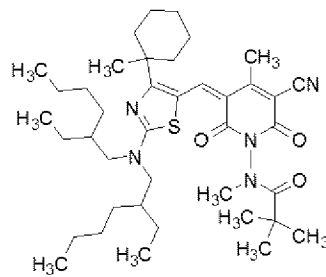
化合物(22)

[0056]

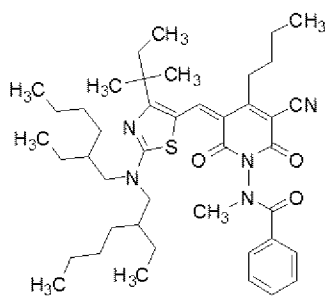
[化13]



化合物(23)



化合物(24)



化合物(25)

[0057] 本発明で用いられる一般式(1)で表される色素化合物は、各トナーの製造手段に応じて、色調等を調整するために、これらの色素化合物を単独で、あるいは公知の顔料、または、染料を2種以上組み合わせて用いることもできる。

[0058] 次に、本発明のトナーに関して説明する。まず、本発明のトナーの構成材料について説明する。

[0059] <結着樹脂>

本発明に用い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、熱可塑性樹脂などを挙げることができる。

[0060] 具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体(スチレン系樹脂)；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸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、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ビニル基を有するエステル類の単独重

合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；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の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；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単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；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類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；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、及び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などが挙げられる。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。

[0061] また、ポリエステル樹脂は、酸とアルコールとから合成されるものである。

[0062] 酸成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような化合物があげられる。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。特に、脂肪族ジカルボン酸が望ましく、さらに、脂肪族ジカルボン酸における脂肪族部位が飽和アルキルであることが好ましい。

[0063] アルコール成分としては、特に限定されるものではないが、脂肪族ジオールが好ましい。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などが挙げられる。

[0064] 本発明において、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、結着樹脂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。

[0065] 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、例えば、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が挙げられる。

[0066] 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、例えば、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が挙げられる。

[0067] これらの架橋剤は、結着樹脂の合成に用いられる重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05乃至10質量部、さらには0.1乃至5質量部用いることがより好ましい。

[0068] <ワックス成分について>

ワックス成分とは、トナー定着時のオフセットを防止する目的で使用される材料を意味する。

[0069] 本発明において使用し得るワックス成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の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等の天然ワックスおよびそれらの誘導体等が挙げられ、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、グラフト変性物も含まれる。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。

[0070] ワックス成分の添加量としては、結着樹脂 100 質量部に対する含有量が総量で 2.5 乃至 15 質量部の範囲であることが好ましく、さらには 3.0 乃至 10 質量部の範囲であることがより好ましい。

[0071] ワックス成分は、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。

[0072] 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）曲線における最大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乃至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乃至200℃の範囲におけるDSC曲線を得、得られたDSC曲線における最大吸熱ピーク温度である。

[0073] <着色剤について>

本発明のトナー母粒子を構成する着色剤としては、一般式（1）で表され

る色素化合物を用いるが、必要に応じて他の着色剤を併用することができる。

[0074] 併用することができる他の着色剤としては、縮合アゾ化合物、アゾ金属錯体、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、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、メチン化合物、アリルアミド化合物等が挙げられる。具体的には、C. I. Pigment Orange 1、5、13、15、16、34、36、38、62、64、67、72、74；C. I. Pigment Red 2、3、4、5、6、7、12、16、17、23、31、32、41、48、48：1、48：2、48：3、48：4、53：1、57：1、81：1、112、122、123、130、144、146、149、150、166、168、169、170、176、177、178、179、181、184、185、187、190、194、202、206、208、209、210、220、221、224、238、242、245、253、254、255、258、266、269、282；C. I. Pigment Violet 13、19、25、32、50、及びこれらの誘導体として分類される種々の着色剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0075] 着色剤の含有量は、トナー中の結着樹脂100質量部に対し総量で1乃至20質量部であることが好ましい。

[0076] <荷電制御剤について>

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー母粒子と混合して用いることも可能である。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が可能となる。

[0077] 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、トナーを懸濁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。

[0078] 荷電制御剤は、例えば、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スルホン酸エステ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。

[0079] 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等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-ヒドロキシー-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、リントングステン酸、リンモリブデン酸、リント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、フェロシアン化物等）、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等の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。

[0080] <流動化剤>

本発明のトナーは、トナー母粒子に、流動化剤として無機微粉体が外部添加されていてもよい。すなわち、この流動化剤としての無機微粉体は、外添剤として機能する。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等の微粉体を使用できる。

[0081] 次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。本発明のトナーを構

成するトナー母粒子の製造方法としては、粉碎法、懸濁重合法、懸濁造粒法、乳化重合法、乳化凝集法などが挙げられる。

[0082] 特に、本発明の一般式（１）で表される色素化合物を着色剤として用いる場合、懸濁重合法、懸濁造粒法等、水系媒体中で造粒する製造法によって得ることが好ましい。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）にも用いることが出来る。

[0083] ＜色素分散体について＞

次に、本発明のトナーに用いられる色素分散体について説明する。本発明で言う分散媒体とは、水、有機溶剤又はそれらの混合物のことを指す。

[0084] 色素分散体は、分散媒体中に、一般式（１）で表される色素化合物等の着色剤を分散処理することで得られる。具体的には、例えば以下の方法が挙げられる。分散媒体中に一般式（１）で表される色素化合物等の着色剤と、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、ハイスピードミル等の分散機により機械的せん断力を加えることで、着色剤を安定に均一な微粒子状に微分散することができる。

[0085] 本発明において、色素分散体中の色素化合物等の着色剤の量は、分散媒体１００質量部に対して１．０乃至３０質量部であることが好ましい。より好ましくは２．０乃至２０質量部、特に好ましくは３．０乃至１５質量部である。着色剤の含有量が上記の範囲内であれば、粘度の上昇や着色剤分散性の低下を防止することができ、良好な着色力を発揮することができる。

[0086] 本発明において、着色剤は乳化剤を用いて水に分散させることが出来る。乳化剤としては、例えば、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等の脂肪酸石鹼、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。

[0087] 分散媒体として用いられ得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、変性エチルアルコール、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等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；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等の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硫黄・窒素含有有機化合物類。

[0088] また、有機溶剤として、重合性単量体を用いることもできる。重合性単量体は、付加重合性あるいは縮重合性単量体であり、好ましくは付加重合性単量体である。具体的には、以下のものが挙げられる。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*-エチルスチレン等のスチレン系単量体；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、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、アクリル酸ステアシル、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、アクリル酸アミド等の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シル、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用いることができる。色素分散体を用いて、重合トナーを作製する場合には、上記重合性単量体の中でも、スチレン又はスチレン系単量体を、単独もしくは他の重合性単量体と混合して使用することが好ましい。特に扱い易さから、スチレンが好ましい。

[0089] 色素分散体には、さらに樹脂を加えてもよい。具体的には、以下のものが挙げられる。ポリスチレン樹脂、スチレン共重合体、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、アクリル酸系共重合体、メタクリル酸系共重合体、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、ポリウレタン樹脂、ポリペプチド樹脂。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。

[0090] 以下、本発明のトナーの製造方法についてさらに記載する。

[0091] <懸濁重合法によるトナー母粒子の製造>

懸濁重合法によるトナー母粒子の製造について説明する。

[0092] まず、一般式（１）で表される色素化合物を含む着色剤、結着樹脂の原料である重合性単量体、ワックス成分および重合開始剤等を混合して重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の粒子を造粒する。そして、水系媒体中にて重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合させてトナー母粒子を得る。

[0093] 上記した色素化合物を用いて、懸濁重合法にてトナーを製造した場合には、重合体組成物の粘度が時間の経過につれて上昇する現象を抑制することができ、粒度分布がシャープであるトナーを得ることができる。また、トナー製造時のハンドリングが容易になる。

[0094] 前記工程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、一般式（１）で表される色素化合物を含む着色剤を第１の重合性単量体により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、色素化合物がより良好な分散状態でトナー母粒子中に存在できるものとなる。

[0095] 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挙げることができる。例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などが挙げられる。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）等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ジ $t e r t$ -ブチルパーオキサイド、 $t e r t$ -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 $t e r t$ -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など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など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ドックス開始剤などが挙げられる。光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系等が挙げられる。これらの方法は、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。

[0096] 前記重合開始剤の濃度は、重合性単量体100質量部に対して0.1乃至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乃至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。

[0097] なお、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。

[0098] 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。該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、例えば、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、例えば、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。例えば、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、オレイン酸カルシウム等が挙げられ

る。

[0099] 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。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 乃至 2.0 質量部の範囲となるような割合で使用すること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 乃至 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。

[0100] 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が、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、水中にて高速攪拌下に、前記難水溶性無機分散安定化剤を生成させて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、高速攪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。

[0101] <懸濁造粒法によるトナー母粒子の製造>

懸濁造粒法によるトナー母粒子の製造について説明する。懸濁造粒法の製造工程で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成分の相溶化を抑制し、相溶化に起因するトナーのガラス転移温度の低下を防止することができる。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、懸濁重合法を適用できな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。

[0102] 前記懸濁造粒法により製造されるトナー母粒子は、例えば下記のようにして製造される。

[0103] まず、一般式(1)で表される色素化合物を含む着色剤、結着樹脂、ワックス成分等を、溶剤中で混合して溶剤組成物を調製する。次に、該溶剤組成物を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、または減圧によって溶剤を除去すること

でトナー母粒子を得ることができる。

[0104] 前記工程における溶剤組成物は、前記着色剤を第1の溶剤に分散させた分散液を、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。即ち、一般式(1)で表される色素化合物を含む着色剤を第1の溶剤により十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の溶剤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母粒子中に存在できるものとなる。

[0105] 前記懸濁造粒法に用いることができる溶剤としては、例えば、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、四塩化炭素等の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等のアルコール類、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。これらを単独または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ため、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。

[0106] 前記溶剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、50乃至5000質量部の範囲である場合が好ましく、120乃至1000質量部の範囲である場合がより好ましい。

[0107] 前記懸濁造粒法で用いられる媒体は、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、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、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、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、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタ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、ステア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等が挙げられる。

[0108] 前記分散化安定剤の使用量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 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。

[0109] <粉碎法によるトナー母粒子の製造>

粉碎によってトナー母粒子を製造する場合には、必要に応じて磁性体やワックス、荷電制御剤、その他の添加剤等が用いられる。

[0110] また、混合機、熱混練機、分級機等、当該事業者には公知の製造装置を用いて製造することができる。

[0111] まず、これらの材料をヘンシェルミキサー又はボールミル等の混合機により十分混合する。次に、ロール、ニーダー及びエクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融させる。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、ワックスや磁性体を分散させる。冷却固化の後、粉碎及び分級を行ってトナー母粒子を得ることができる。

[0112] 粉碎法でトナー母粒子を製造する際に用いられる結着樹脂としては、例えば、以下の樹脂を例示できる。ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、脂肪族系または脂環族炭化水素系樹脂、芳香族系石油系樹脂、更にロジン、変性ロジン。中でもビニル系樹脂とポリエステル

系樹脂が帯電性や定着性の観点からより好ましい。特にポリエステル系樹脂を用いた場合、帯電性や定着性の効果は大きくなるため、好ましい。

[0113] 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。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。

[0114] 粉砕法でトナー母粒子を製造する際に用いられる結着樹脂は、ガラス転移温度が45乃至80℃であることが好ましく、より好ましくは55乃至70℃である。また、結着樹脂は、数平均分子量(M_n)が1,500乃至50,000であることが好ましい(より好ましくは2,500乃至50,000)。また、重量平均分子量(M_w)が6,000乃至1,000,000であることが好ましい。

[0115] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂は、特に制限はされないが、モル比率で、アルコール成分/酸成分が45/55乃至55/45であるものが好ましい。

[0116] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂は、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る。そのため、酸価は90mg KOH/g以下が好ましく、50mg KOH/g以下がより好ましい。また、水酸基価は50mg KOH/g以下が好ましく、30mg KOH/g以下がより好ましい。

[0117] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50乃至75℃、より好ましくは55乃至65℃である。

[0118] さらに数平均分子量(M_n)は、好ましくは1,500乃至50,000、より好ましくは2,000乃至20,000である。

[0119] また、重量平均分子量(M_w)は、好ましくは6,000乃至100,000、より好ましくは10,000乃至90,000である。

[0120] <乳化凝集法によるトナー母粒子の製造>

次に、乳化凝集法によるトナー母粒子の製造方法について説明する。

[0121] まず、本発明の各種分散液(着色剤、樹脂、ワックス等のトナー母粒子の

成分の分散液)を調製する。この時、必要に応じてワックス分散液、樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、その他トナー成分を混合してもよい。

[0122] これらの混合液を凝集し凝集体粒子を形成する工程(凝集工程)、並びに、該凝集体粒子を加熱し融合する工程(融合工程)、洗浄工程、乾燥工程を経て、トナー母粒子を得る。

[0123] 各粒子の分散液は、界面活性剤等の分散剤を用いることが出来る。具体的には、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てなる。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

[0124] 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しく、特に、アニオン性界面活性剤が好ましく使われる。

[0125] 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乃至10,000が好ましく、より好ましくは200乃至5,000である。

[0126] 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、炭酸バリウム等の無機化合物等が挙げられる。

[0127] 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

組み合わせて用いてもよい。

[0128] <ワックス分散液>

本発明に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。ワックス分散液は公知の方法で調製される。

[0129] <樹脂粒子分散液>

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。

[0130] 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。

[0131] 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、下記特性を有するトナーに適した樹脂であれば特に制限されないが、電子写真装置における定着温度以下のガラス転移温度を有する熱可塑性結着樹脂が好ましい。

[0132] 具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニル基系モノマー、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン系モノマー、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン系モノマーなどの単重合体、若しくはこれらを2種以上組み合わせて得られる共重合体、又は当該単重合体及び共重合体の混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、もしくは非ビニル縮合系樹脂、又はこれらと上記ビニル系樹脂との混合物、或いはこれらの存在下でビニル系モノマーを重合することで得られるグ

ラフト重合体等を挙げることができ、特にトナーとしての定着性と帯電性能の面からポリスチレン樹脂またはポリエステル樹脂が特に好ましく用いられる。これらの樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0133] 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ことで樹脂粒子分散液を調製することができる。

[0134] また、その他の樹脂粒子分散液（例えば、ポリエステル樹脂粒子分散液）の作製方法としては、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水に分散させる方法が挙げられる。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。

[0135] 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、凝集後に得られるトナー母粒子の大きさを考慮すると、0.005乃至1.0 μm が好ましく、0.01乃至0.4 μm がより好ましい。

[0136] 樹脂粒子の平均粒径は、例えば、動的光散乱法（DLS）、レーザー散乱法、遠心沈降法、field-flow fractionation法、電氣的検知体法等を用いて測定することができる。なお、本発明における平均粒径とは、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（DLS）／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）のことを意味する。

[0137] <着色剤粒子分散液>

着色剤粒子分散液は、一般式（1）で表される色素化合物等の着色剤を界面活性剤と共に水系媒体に分散させてなる。

[0138] まず、一般式（1）で表される色素化合物等の着色剤を各々分散液として

調整する。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

[0139] 着色剤の含有量は、樹脂 100 質量部に対し 1 乃至 20 質量部であることが好ましい。

[0140] 用いられる界面活性剤の使用量は、着色剤 100 質量部に対して、0.01 乃至 10 質量部、好ましくは 0.1 乃至 5.0 質量部、特にトナー粒子中の界面活性剤の除去が容易となるため、0.5 質量部乃至 3.0 質量部で用いることが好ましい。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。

[0141] [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、安定剤等を上記混合液中に添加・混合し、温度、機械的動力（攪拌）等を適宜加える方法が好適に例示できる。

[0142] 本発明の 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。

[0143] 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 価以上の金属錯体等が挙げられる。

[0144] 安定剤としては、主に界面活性剤が挙げられる。

[0145] 界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、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、炭酸バリウム等の無機化合物等が挙げられる。なお、これらは１種を単独で用いても良く、また、必要に応じて２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0146] ここで形成される凝集体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、例えば、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防ぐため、上記ｐＨ調整剤、上記界面活性剤等を適宜投入することができる。

[0147] [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母粒子を形成する。

[0148] 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。例えば、凝集工程と同様の攪拌下で、界面活性剤の添加やｐＨ調整等により、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。

[0149] 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分間乃至１０時間程度行えばよい。

[0150] 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。

[0151] [洗浄工程]

融合工程後に得られた粒子を、適切な条件で洗浄、濾過、乾燥等すること

により、トナー母粒子を得る。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、上記トナー母粒子を十分に洗浄することが好ましい。

[0152] 洗浄方法として、限定されるものではないが、例えば、トナー母粒子を含む懸濁液を濾過し、得られた濾物を蒸留水を用いて攪拌洗浄し、さらにこれを濾過する。トナーの帯電性の観点から、濾液の電気伝導度が $150\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで洗浄を繰り返すことが好ましい。

[0153] 更に、得られたトナー母粒子の表面に、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒体や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

[0154] [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など、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。

[0155] 本発明のトナーは、重量平均粒径 D_4 が 4.0 乃至 $9.0\mu\text{m}$ であり、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 ともいう）が 1.35 以下であることが好ましい。さらには、重量平均粒径 D_4 が 4.9 乃至 $7.5\mu\text{m}$ であり、重量平均粒径 D_4 ／個数平均粒径 D_1 が 1.30 以下であることがより好ましい。重量平均粒径 D_4 の値において $4.0\mu\text{m}$ 未満の割合が増加した場合は、電子写真現像システムに適用したときに帯電安定化が達成しづらくなり、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などの画像劣化が発生しやすくなる。特に $2.5\mu\text{m}$ 以下の微粉が増加した場合にはより傾向が顕著になってくる。また重量平均粒径 D_4 が $9.0\mu\text{m}$ を超える割合が増加した場合には、ハーフトーン部の再現性が大きく低下し、得られた画

像はガサついた画像になってしまい好ましくない。特に $10.0\mu\text{m}$ 以上の粗粉が増加するとより傾向が顕著に現れてしまう。重量平均粒径 D_4 / 個数平均粒径 D_1 が 1.35 を超える場合は、カブリや転写性が低下してしまうとともに、細線などの線幅の太さばらつきが大きくなってしまう（以下、鮮鋭性低下と表記する）。

[0156] 本発明のトナーは、フロー式粒子像分析装置で測定される該トナーの平均円形度が 0.930 乃至 0.995 であり、より好ましくは 0.960 乃至 0.990 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。

[0157] 本発明のトナーは、磁性トナー、非磁性トナーどちらでも良い。磁性トナーとして用いる場合には、本発明のトナーを構成するトナー母粒子は、磁性材料を混合して用いても良い。このような磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトのような酸化鉄、または他の金属酸化物を含む酸化鉄、Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0158] <液体現像剤の製造方法>

以下、液体現像剤の製造方法について説明する。

[0159] まず、液体現像剤を得るには、電気絶縁性担体液に、本発明のトナー、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。

[0160] 本発明で用いる分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

[0161] 一般式(1)で表される色素化合物に、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る追加して用いることもできる。

- [0162] 本発明で用いられる樹脂、ワックス及び着色剤は前記と同様である。
- [0163] 本発明で用いられる電荷制御剤としては、静電荷現像用液体现像剤に用いられているものであれば、特に制限されることはないが、例えば、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。
- [0164] 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、例えば $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 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ことが好ましい。
- [0165] 具体的な例として、ヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンのような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) 等、沸点が 68 乃至 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 種以上併用してもよい。

実施例

- [0166] 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、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。得られた化合物の同定は、 ^1H 核磁気共鳴分光分析 ($^1\text{H-NMR}$) 装置 (ECA-400、日本電子 (株) 製)、及び、LC/TOF MS (LC/MSD TOF、Agilent Technologies 社製) 装置を用い行った。
- [0167] [一般式 (1) で表される色素化合物の製造]
- 一般式 (1) で表される色素化合物は、公知の方法によって合成することが可能である。
- [0168] 以下に記載する方法で一般式 (1) で表される色素化合物を製造した。
- [0169] <製造例 1 : 化合物 (1) の製造>

ピリドン化合物(1) 10 mmolのトルエン20 mL懸濁液に、p-トルエンスルホン酸100 mgを加え、70℃に昇温し、アルデヒド化合物(1) 10 mmolのトルエン20 mL溶液を滴下した。更に、共沸脱水を行いながら、160℃で6時間加熱還流させた。反応終了後、室温に冷却し、イソプロパノールで希釈した。減圧下濃縮後、残さをカラムクロマトグラフィーによる精製(展開溶媒：酢酸エチル／ヘプタン)して4.6 g(収率78%)の化合物(1)を得た。図1に、化合物(1)のCDCl₃中、室温、400 MHzにおける¹H-NMRスペクトルを示す。

[0170] [化合物(1)についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温) : δ (ppm) = 0.97 (3H, t, J = 7.33 Hz)、1.03 (3H, t, J = 7.33 Hz)、1.36 (2H, dd, J = 7.33, 14.7 Hz)、1.43–1.58 (11H, m)、1.66–1.78 (4H, m)、2.48 (3H, s)、2.56 (3H, s)、3.50 (2H, t, J = 7.56 Hz)、3.80 (2H, t, J = 7.33 Hz)、7.34 (2H, t, J = 7.56 Hz)、7.45 (1H, t, J = 6.87 Hz)、7.68 (2H, d, J = 8.24 Hz)、8.24 (1H, s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : m/z = 590.2989 (M+H)⁺

[0171] 〈製造例2：化合物(3)の製造〉

アルデヒド化合物(2) 10 mmol及びピリドン化合物(4) 10 mmolのメタノール50 mL溶液を室温で3日間攪拌した。反応終了後、イソプロパノールで希釈し、ろ過して5.4 g(収率82%)の化合物(3)を得た。

[0172] [化合物(3)についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温) : δ (ppm) = 0.93 (12H, q, J = 6.87 Hz)、1.14 (6H, s)、1.30–1.39 (17H, m)、1.39–1.60 (11H, m)、1.84–1.92 (2H, m)、2.54 (3H, s)、3.16 (2H, s)、

3. 37–3. 48 (3 H、m)、3. 58–3. 92 (2 H、dm)、8. 31 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 654. 4611$ (M+H)⁺

[0173] <製造例3：化合物(6)の製造>

アルデヒド化合物(2) 10 mmol 及びピリドン化合物(7) 10 mmol のエタノール 50 mL 溶液を室温で3日間攪拌した。反応終了後、イソプロパノールで希釈し、ろ過して 5. 1 g (収率 87%) の化合物(6)を得た。

[0174] [化合物(6)についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0. 92 (12 H、q、J = 7. 02 Hz)、1. 22–1. 41 (16 H、m)、1. 54 (9 H、s)、1. 85–1. 90 (2 H、m)、2. 50 (3 H、s)、3. 00 (6 H、s)、3. 37 (2 H、d、J = 5. 50 Hz)、3. 73 (2 H、dq、J = 4. 27、17. 2 Hz)、8. 28 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 584. 4211$ (M+H)⁺

[0175] <製造例4：化合物(10)の製造>

製造例2において、ピリドン化合物(4)を用いる代わりにピリドン化合物(9)に変更した以外は、製造例2と同様の方法を行うことで、4. 8 g (収率 77%) の化合物(10)を得た。

[0176] [化合物(10)についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0. 92 (12 H、dt、J = 7. 90、23. 1 Hz)、1. 20–1. 34 (18 H、m)、1. 53 (3 H、s)、1. 73 (4 H、q、J = 5. 65 Hz)、1. 86–1. 93 (2 H、m)、2. 49 (3 H、s)、3. 22 (2 H、dd、J = 4. 58、10. 1 Hz)、3. 37–3. 41 (4 H、m)、3. 71–3. 75 (2 H、m)、8. 24 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 624. 4531$ (M+H)⁺

[0177] 〈製造例 5～12：化合物（4）、（12）、（13）、（15）、（18）、（20）、（21）、（22）の製造〉

製造例 2 において、アルデヒド化合物（2）及びピリドン化合物（4）を対応するアルデヒド化合物及びピリドン化合物に変更した以外は、製造例 2 と同様の方法を行うことで、対応する化合物（4）、（12）、（13）、（15）、（18）、（20）、（21）、（22）を得た。

[0178] [化合物（4）についての分析結果]

[1] $^1\text{H-NMR}$ （400MHz、 CDCl_3 、室温）： δ （ppm）=0.90–1.01（15H、m）、1.14（7H、s）、1.24–1.39（16H、m）、1.52–1.66（13H、m）、1.82–1.92（2H、m）、2.84–2.89（2H、m）、3.16（2H、s）、3.37–3.42（3H、m）、3.61–3.94（2H、m）、8.29（1H、d、 $J=9.62\text{ Hz}$ ）

[2] 質量分析（ESI–TOF）： $m/z=696.4972$ （ $\text{M}+\text{H}$ ） $^+$

[0179] [化合物（12）についての分析結果]

[1] $^1\text{H-NMR}$ （400MHz、 CDCl_3 、室温）： δ （ppm）=0.98（6H、q、 $J=7.33\text{ Hz}$ ）、1.14（7H、s）、1.33–1.44（6H、m）、1.56（9H、t、 $J=14.2\text{ Hz}$ ）、1.64–1.75（4H、m）、2.54（3H、d、 $J=13.3\text{ Hz}$ ）、3.17（2H、s）、3.48（3H、t、 $J=8.01\text{ Hz}$ ）、3.80（2H、t、 $J=7.33\text{ Hz}$ ）、8.31（1H、s）

[2] 質量分析（ESI–TOF）： $m/z=542.3279$ （ $\text{M}+\text{H}$ ） $^+$

[0180] [化合物（13）についての分析結果]

[1] $^1\text{H-NMR}$ （400MHz、 CDCl_3 、室温）： δ （ppm）=0.94（12H、tt、 $J=5.88、18.3\text{ Hz}$ ）、1.27–1.46（16H、m）、1.55（9H、s）、1.87–1.95（2H、m）、2.43（3H、s）、3.29–3.44（5H、m）、3.60–3.92（2H、m）、7.21–7.33（3H、m）、7.44–7.4

9 (2 H、m)、8. 17 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 674. 4189$ (M+H)⁺

[0181] [化合物 (15) についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0.89–0.96 (15 H、m)、1. 22–1. 42 (18 H、m)、1. 57 (8 H、t、J=16.5 Hz)、1. 88–1. 91 (9 H、m)、2. 01–2. 13 (4 H、m)、2. 57 (3 H、s)、3. 12 (3 H、s)、3. 38–3. 57 (2 H、d、J=13.3 Hz)、3. 73–3. 96 (2 H、m)、8. 33 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 732. 4933$ (M+H)⁺

[0182] [化合物 (18) についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0.87–0. 95 (12 H、m)、1. 11–1. 24 (8 H、m)、1. 30–1. 38 (18 H、m)、1. 53–1. 60 (12 H、t、J=13. 5 Hz)、1. 84–1. 92 (1 H、m)、2. 54 (3 H、d、J=11. 5 Hz)、3. 37–3. 41 (2 H、m)、3. 54–3. 91 (4 H、m)、8. 31 (1 H、d、J=11. 9 Hz)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 668. 4662$ (M+H)⁺

[0183] [化合物 (20) についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0.89–1. 01 (15 H、m)、1. 25–1. 42 (16 H、m)、1. 56 (11 H、t、J=10. 5 Hz)、1. 60–1. 75 (2 H、m)、1. 82–1. 95 (5 H、m)、2. 86–2. 91 (2 H、m)、3. 19 (3 H、m)、3. 35–3. 42 (2 H、m)、3. 73–3. 79 (2 H、m)、8. 32 (1 H、s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z = 654. 4399$ (M+H)⁺

[0184] [化合物 (21) についての分析結果]

[1] ¹H-NMR (400MHz、CDCl₃、室温) : δ (ppm) = 0.

8.8–1.01 (17H, m)、1.24–1.46 (18H, m)、1.51 (9H, s)、1.87–1.96 (2H, m)、2.70–2.74 (2H, m)、3.33 (3H, s)、3.40–3.50 (2H, m)、3.61–3.86 (2H, m)、7.22 (2H, t, $J=7.56\text{ Hz}$)、7.46 (3H, t, $J=8.70\text{ Hz}$)、8.15 (1H, s)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z=716.4511$ ($M+H$)⁺

[0185] [化合物 (22) についての分析結果]

[1] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , 室温) : δ (ppm) = 0.81 (2H, t, $J=6.18\text{ Hz}$)、0.89–0.95 (12H, m)、1.03 (8H, t, $J=3.66\text{ Hz}$)、1.14 (7H, d, $J=1.83\text{ Hz}$)、1.26–1.39 (17H, m)、1.55 (12H, t, $J=5.95\text{ Hz}$)、1.84–1.91 (3H, m)、2.69–2.81 (1H, m)、2.98–3.08 (1H, m)、3.18 (2H, $J=1.83\text{ Hz}$)、3.45–3.48 (3H, m)、3.56–3.89 (2H, m)、8.32 (1H, t, $J=6.87\text{ Hz}$)

[2] 質量分析 (ESI-TOF) : $m/z=738.5329$ ($M+H$)⁺

[0186] [トナーの製造]

以下に記載する方法で本発明のトナー及び比較トナーを製造した。

[0187] <実施例 1>

色素化合物である上記化合物 (1) 12部、スチレン単量体 120部の混合物をアトライター (三井鉱山社製) により 3時間分散させて色素分散体 (1) を得た。

[0188] 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 2L 用四つ口フラスコ中にイオン交換水 710部と 0.1mol/Lーリン酸三ナトリウム水溶液 450部を添加し回転数を 12000rpm に調製し、60℃ に加温した。ここに 1.0mol/Lー塩化カルシウム水溶液 68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媒体を調製した。

- [0189] ・色素分散体（１） １３３．２部
 ・スチレン単量体 ４６．０部
 ・ｎ－ブチルアクリレート単量体 ３４．０部
 ・サリチル酸アルミニウム化合物 ２．０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部
 （プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡとイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 65^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 10000$ 、 $M_n = 6000$ ）
 ・エステルワックス ２５．０部
 （ＤＳＣ測定における最大吸熱ピークのピーク温度＝ 70°C 、 $M_n = 704$ ）
 ・ジビニルベンゼン単量体 ０．１０部
 上記処方方を 60°C に加熱し、Ｔ．Ｋ．ホモキサーを用いて 5000rpm 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－ジメチルバレロニトリル）１０部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。
- [0190] 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 12000rpm 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°C で重合を５時間継続させた後、液温を 80°C に昇温させ８時間重合を継続させた。重合反応終了後、 80°C ／減圧下で残存単量体を留去した後、液温を 30°C まで冷却し、重合体微粒子分散体を得た。
- [0191] 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が十分に除去されるまで、繰り返し行った。その後に、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トナー母粒子（１）を得た。

[0192] 得られたトナー母粒子 100 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（一次粒子の数平均径 7 nm）1.00 部、ルチル型酸化チタン微粉体（一次粒子の数平均径 45 nm）0.15 部、ルチル型酸化チタン微粉体（一次粒子の数平均径 200 nm）0.50 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、本発明のトナー（1）を得た。

[0193] <実施例 2 乃至 8>

実施例 1 において、化合物（1）を表 1 に示す化合物に各々変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のトナー（2）乃至（8）を得た。

[0194] <実施例 9>

実施例 1 において、化合物（1）12 部を用いる代わりに、化合物（1）6 部と C. I. Pigment Red 122（クラリアント社製、商品名「Toner Magenta E」）を 6 部の 2 種類を用いることに変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のトナー（9）を得た。

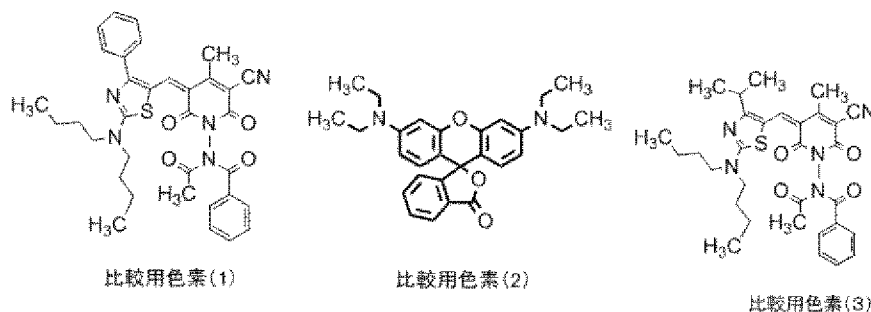
[0195] <実施例 10>

実施例 9 において、化合物（1）を化合物（22）に変更した以外は実施例 9 と同様にして本発明のトナー（10）を得た。

[0196] <比較例 1 乃至 3>

実施例 1 において、化合物（1）を用いる代わりに、下記の比較用色素（1）乃至（3）を用いる以外は実施例 1 と同様にして比較用トナー（比 1）、（比 2）、（比 3）を得た。

[0197] [化14]



[0198] <実施例 11>

スチレン 82.6 部、アクリル酸 *n*-ブチル 9.2 部、アクリル酸 1.3 部、ヘキサンジオールジアクリレート 0.4 部、*n*-ラウリルメルカプタン 3.2 部を混合し溶解させた。この溶液にネオゲン RK（第一工業製薬社製）1.5 部のイオン交換水 150 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 部のイオン交換水 10 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。

[0199] 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 部、ネオゲン RK 15 部をイオン交換水 385 部に混合させ、湿式ジェットミル JN100（（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。

[0200] 色素化合物である上記化合物（1）100 部、アニオン性界面活性剤（ネオゲン RK、第一工業製薬（株）製）15 部をイオン交換水 885 部に混合させ、湿式ジェットミル JN100（（株）常光製）を用いて約 1 時間分散して分散液（1）を得た。

着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.15 μm であった。

[0201] 樹脂粒子分散液 160 部、ワックス分散液 10 部、分散液（1）10 部、硫酸マグネシウム 0.2 部をホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散させた後、65℃まで昇温した。65℃で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡で、平均粒径が約 5.5 μm である凝集体粒子が形成されていることを確認した。更に、ネオゲン RK 2.2 部を加えた後、80℃まで昇温して 2 時間攪拌した。室温に冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 部のイオン交換水に入れ、1 時間分散洗浄を行った。固体をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで、イオン交換水による分散洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー母粒子（11）

を得た。

[0202] 上記トナー母粒子（１１）１００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部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、トナー（１１）を得た。

[0203] ＜実施例１２乃至１７＞

実施例１１において、化合物（１）を用いる代わりに表１に示す化合物に各々変更した以外は実施例１１と同様の操作で本発明のトナー（１２）乃至（１７）を得た。

[0204] ＜実施例１８＞

C. I. Pigment Red 122（クラリアント社製、商品名「Toner Magenta E」）１００部、アニオン性界面活性剤（ネオゲンＲＫ、第一工業製薬（株）製）１５部をイオン交換水８８５部に混合させ、湿式ジェットミル JN100（（株）常光製）を用いて約１時間分散して顔料分散液（１）を得た。

[0205] 実施例１１におけるトナー母粒子製造時に、分散液（１）１０部を用いる代わりに、分散液（１）５部及び顔料分散液（１）５部の量に変更した以外は、実施例１１におけるトナー母粒子製造と同様の操作で、トナー母粒子（１８）を得た。

[0206] 上記トナー母粒子（１８）１００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部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、トナー（１８）を得た。

[0207] ＜実施例１９＞

実施例１１において、化合物（１）を用いる代わりに化合物（２０）を用いて、同様の操作で分散液（２０）を得た。次に、実施例１８において、分散液（１）を分散液（２０）に変更した以外は、実施例１８と同様の操作でトナー（１９）を得た。

[0208] ＜比較例４乃至６＞

実施例１１において、化合物（１）を用いる代わりに、比較用色素（１）

乃至（３）に変更した以外は実施例１１と同様にして比較用トナー（比４）乃至（比６）を得た。

[0209] <実施例２０>

結着樹脂（ポリエステル樹脂）：１００部（ T_g ５５℃、酸価 ２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価 １６ｍｇＫＯＨ／ｇ、分子量： M_p （ピークトップ分子量）４５００、 M_n ２３００、 M_w ３８０００）、化合物（１）：６部、１，４－ジ－ｔ－ブチルサリチル酸アルミニウム化合物：０．５部、パラフィンワックス（最大吸熱ピーク温度 ７８℃）：５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 ６０ｋｇ／ｈ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 ２０ｋｇ／ｈの $Feed$ 量で微粉碎した。

[0210] 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、トナー母粒子（２０）を得た。

[0211] 上記トナー母粒子（２０）１００部に、ＢＥＴ法で測定した比表面積が ２００ｍ^２／ｇである疎水化処理されたシリカ微粉体 １．８部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、トナー（２０）を得た。

[0212] <実施例２１乃至２８>

実施例２０において、化合物（１）を用いる代わりに表１に示す化合物に変更した以外は、実施例２０と同様な方法で本発明のトナー（２１）乃至（２８）を得た。なお、実施例２７においては、化合物（１）と *C. I. Pigment Red 122*（クラリアント社製、商品名「*Toner Magenta E*」）の質量比は ２：１、また実施例２８においては、化合物（４）と *C. I. Pigment Red 122* の質量比は ３：２の割合で使用した。

[0213] <比較例７乃至９>

実施例２０において、化合物（１）を用いる代わりに、比較用色素（１）

乃至（３）に変更した以外は実施例２０と同様にして比較用トナー（比７）乃至（比９）を得た。

[0214] 上記トナーの評価を以下のように行った。尚、評価結果については後述の表１に示した。

[0215] （１）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ＴＡ－１１あるいはコールターマルチサイザー１１（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、ＩＳＯＴＯＮ－１１（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１００乃至１５０ｍＬ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乃至５ｍＬ加え、更に測定試料（トナー粒子）を２乃至２０ｍｇ加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約１乃至３分間分散処理を行う。得られた分散処理液を、アパーチャーとして１００ μ ｍアパーチャーを装着した前記測定装置により、２．００ 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。

[0216] 上記チャンネルとしては、２．００乃至２．５２ μ ｍ、２．５２乃至３．１７ μ ｍ、３．１７乃至４．００ μ ｍ、４．００乃至５．０４ μ ｍ、５．０４乃至６．３５ μ ｍ、６．３５乃至８．００ μ ｍ、８．００乃至１０．０８ μ ｍ、１０．０８乃至１２．７０ μ ｍ、１２．７０乃至１６．００ μ ｍ、１６．００乃至２０．２０ μ ｍ、２０．２０乃至２５．４０ μ ｍ、２５．４０乃至３２．００ μ ｍ、３２．００乃至４０．３０ μ ｍの１３チャンネルを用いる。

[0217] 評価は以下のように行い、 $D4/D1$ が1.35以下であれば、粒度分布がシャープであり好適な粒度分布であると判断した。

A： $D4/D1$ が1.30以下（粒度分布が非常に良い）

B： $D4/D1$ が1.30より大きく1.35以下（粒度分布が良い）

C： $D4/D1$ が1.35より大きい（粒度分布が悪い）

[0218] [トナーの耐光性評価]

2 cm²のガラス基板上に0.5 gのトナーを均一に敷き詰め、BIG H EATER（井元製作所製）で160℃、1 kgの条件で熱プレスを行い、耐光性評価用サンプルを作製した。

[0219] 上記耐光性評価用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（hr）曝露した。耐光性評価用サンプル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 ΔE を以下のように定義し、算出した。

[0220] [数1]

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

[0221] 評価基準は以下の通りである。評価は、50時間後の ΔE が10未満であれば良好な耐光性であると判断した。

A： $\Delta E < 6$ （耐光性が非常に優れる）

B： $6 \leq \Delta E < 10$ （耐光性に優れる）

C： $10 \leq \Delta E$ （耐光性が悪い）

[0222]

[表1]

表 1

No	トナー No.	着色剤	製造法	D50	D4/D1	粒度分布	50時間 後のΔE	耐光性 評価
実施例1	1	化合物(1)	懸濁重合法	5.6	1.20	A	4.4	A
実施例2	2	化合物(3)	懸濁重合法	5.9	1.18	A	4.3	A
実施例3	3	化合物(6)	懸濁重合法	5.7	1.21	A	4.2	A
実施例4	4	化合物(10)	懸濁重合法	5.6	1.20	A	4.3	A
実施例5	5	化合物(12)	懸濁重合法	5.0	1.21	A	5.5	A
実施例6	6	化合物(13)	懸濁重合法	5.5	1.22	A	4.6	A
実施例7	7	化合物(20)	懸濁重合法	5.4	1.19	A	4.5	A
実施例8	8	化合物(22)	懸濁重合法	5.6	1.21	A	4.8	A
実施例9	9	化合物(1)+P. R. 122	懸濁重合法	4.8	1.21	A	3.2	A
実施例10	10	化合物(22)+P. R. 122	懸濁重合法	5.5	1.20	A	3.1	A
実施例11	11	化合物(1)	乳化凝集法	6.2	1.17	A	5.7	A
実施例12	12	化合物(3)	乳化凝集法	6.3	1.17	A	5.3	A
実施例13	13	化合物(6)	乳化凝集法	5.6	1.17	A	5.3	A
実施例14	14	化合物(15)	乳化凝集法	6.4	1.16	A	5.1	A
実施例15	15	化合物(18)	乳化凝集法	6.5	1.17	A	5.3	A
実施例16	16	化合物(20)	乳化凝集法	6.4	1.18	A	5.1	A
実施例17	17	化合物(22)	乳化凝集法	6.3	1.18	A	4.9	A
実施例18	18	化合物(1)+P. R. 122	乳化凝集法	6.3	1.18	A	4.5	A
実施例19	19	化合物(20)+P. R. 122	乳化凝集法	6.2	1.18	A	3.5	A
実施例20	20	化合物(1)	粉砕法	6.8	1.32	B	8.9	B
実施例21	21	化合物(3)	粉砕法	6.3	1.27	A	7.3	B
実施例22	22	化合物(10)	粉砕法	6.9	1.34	B	8.1	B
実施例23	23	化合物(4)	粉砕法	6.7	1.26	A	5.5	A
実施例24	24	化合物(20)	粉砕法	6.8	1.25	A	5.1	A
実施例25	25	化合物(21)	粉砕法	6.7	1.30	B	5.2	A
実施例26	26	化合物(22)	粉砕法	6.5	1.25	A	4.9	A
実施例27	27	化合物(1)+P. R. 122	粉砕法	6.6	1.30	B	5.4	A
実施例28	28	化合物(4)+P. R. 122	粉砕法	6.3	1.27	A	3.8	A
比較例1	比1	比較用色素(1)	懸濁重合法	5.5	1.58	C	20.4	C
比較例2	比2	比較用色素(2)	懸濁重合法	6.8	1.80	C	*1	C
比較例3	比3	比較用色素(3)	懸濁重合法	5.6	1.66	C	60.5	C
比較例4	比4	比較用色素(1)	乳化凝集法	6.3	1.20	A	25.4	C
比較例5	比5	比較用色素(2)	乳化凝集法	6.7	1.18	A	*2	C
比較例6	比6	比較用色素(3)	乳化凝集法	6.5	1.20	A	33.8	C
比較例7	比7	比較用色素(1)	粉砕法	6.8	1.32	B	32.5	C
比較例8	比8	比較用色素(2)	粉砕法	6.7	1.33	B	*3	C
比較例9	比9	比較用色素(3)	粉砕法	6.6	1.34	B	38.9	C

*1:20hでΔE>80

*2:20hでΔE>80

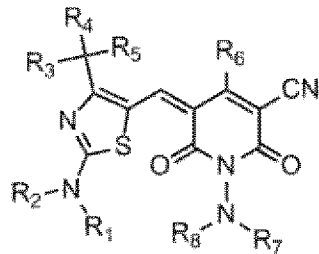
*3:15hでΔE>80

[0223] この出願は2012年8月29日に出願された日本国特許出願第2012-188150からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

[請求項1] 結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー母粒子を有するトナーであって、着色剤として、一般式（１）で表される色素化合物を含有することを特徴とするトナー。

[化1]



一般式(1)

[一般式（１）中、

R_1 、 R_2 及び R_6 は、それぞれ独立して、アルキル基を表し、
 R_3 乃至 R_5 は、それぞれ独立して、アルキル基を表す、或いは、以下の
 の i) 及び ii) のいずれかを満たす、

i) R_3 と R_4 とが結合しており、 R_3 と R_4 とが同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 とが含まれる環式有機官能基が形成され、 R_5 は、アルキル基である、

ii) R_3 乃至 R_5 が結合しており、 R_3 乃至 R_5 が同時に結合している炭素原子と R_3 と R_4 と R_5 とが含まれる環式有機官能基が形成される、

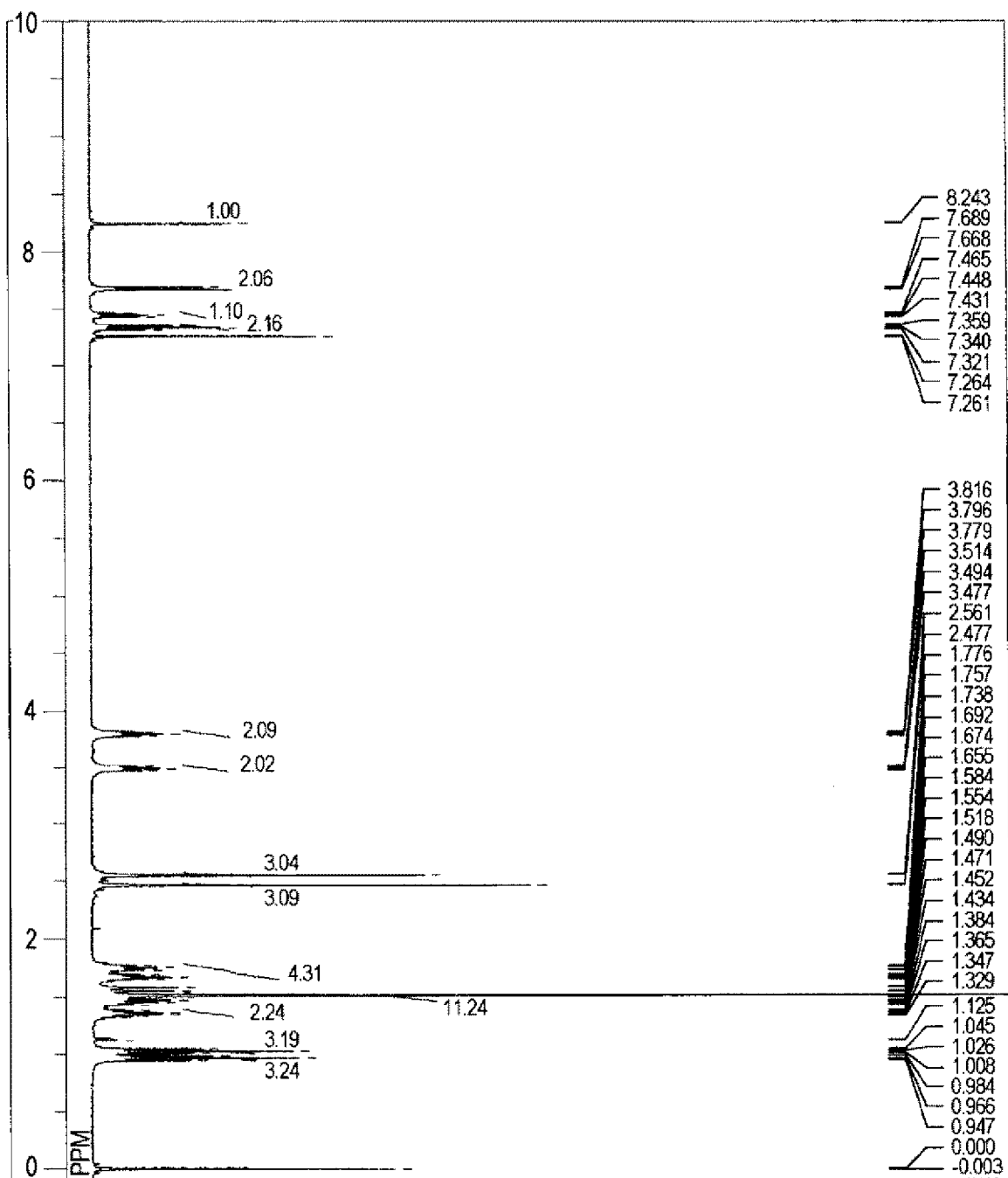
R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基又はアシル基を表す、
 或いは、 R_7 と R_8 とが結合しており、 R_7 と R_8 とが同時に結合している窒素原子と R_7 と R_8 とが含まれる環式有機官能基が形成される。]

[請求項2] 前記一般式（１）中の R_7 、 R_8 のどちらか一方が、アルキル基であることを特徴とする請求項１に記載のトナー。

[請求項3] 前記一般式（１）中の R_3 乃至 R_5 がいずれも、メチル基であることを特徴とする請求項１又は２に記載のトナー。

- [請求項4] 前記トナー母粒子の表面に外添剤を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。
- [請求項5] 前記トナー母粒子が、水系媒体中において、懸濁重合法或いは乳化凝集法により製造されるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。
- [請求項6] 前記トナー母粒子が、粉碎法により製造されるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/09(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/09, C09B57/00, G03G9/08, G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-195570 A (NexPress Solutions L.L.C.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; paragraphs [0056], [0058]	1-6
A	DE 4217973 A1 (BASF AG), 02 December 1993 (02.12.1993), entire text	1-6
A	JP 7-502545 A (BASF AG.), 16 March 1995 (16.03.1995), entire text	1-6
A	JP 10-508047 A (BASF AG.), 04 August 1998 (04.08.1998), entire text	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 October, 2013 (07.10.13)

Date of mailing of the international search report

15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2013/005050

JP 2003-195570 A	2003.07.09	EP 1312986 A1	2003.05.21
		US 6528223 B1	2003.03.04
DE 4217973 A1	1993.12.02	(Family: none)	
JP 7-502545 A	1995.03.16	CA 2106779 A1	1992.11.04
		DE 4114456 A1	1992.11.05
		DE 4134805 A1	1993.04.29
		EP 582579 A1	1994.02.16
		EP 582579 B1	1997.05.28
		JP 3117712 B2	2000.12.18
		US 5580980 A	1996.12.03
		US 5654122 A	1997.08.05
		WO 92/19684 A1	1992.11.12
JP 10-508047 A	1998.08.04	DE 4437166 A1	1996.04.25
		EP 787169 A1	1997.08.06
		EP 787169 B1	1999.12.22
		US 5785719 A	1998.07.28
		WO 96/11987 A1	1996.04.25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/09(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/09, C09B57/00, G03G9/08, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP. 2003-195570 A (ネクスプレス・ソリューションズ・エルエルシー) 2003.07.09、【特許請求の範囲】、【0056】、【0058】	1-6
A	DE 4217973 A1 (BASF AG) 1993.12.02、全文	1-6
A	JP 7-502545 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1995.03.16、全文	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.2013

国際調査報告の発送日

15.10.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 健介

2H

3807

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-508047 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998.08.04、全文	1-6

JP 2003-195570 A	2003. 07. 09	EP 1312986 A1	2003. 05. 21
		US 6528223 B1	2003. 03. 04
DE 4217973 A1	1993. 12. 02	(ファミリーなし)	
JP 7-502545 A	1995. 03. 16	CA 2106779 A1	1992. 11. 04
		DE 4114456 A1	1992. 11. 05
		DE 4134805 A1	1993. 04. 29
		EP 582579 A1	1994. 02. 16
		EP 582579 B1	1997. 05. 28
		JP 3117712 B2	2000. 12. 18
		US 5580980 A	1996. 12. 03
		US 5654122 A	1997. 08. 05
		WO 92/19684 A1	1992. 11. 12
JP 10-508047 A	1998. 08. 04	DE 4437166 A1	1996. 04. 25
		EP 787169 A1	1997. 08. 06
		EP 787169 B1	1999. 12. 22
		US 5785719 A	1998. 07. 28
		WO 96/11987 A1	1996. 04. 25