

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6053578号  
(P6053578)

(45) 発行日 平成28年12月27日(2016.12.27)

(24) 登録日 平成28年12月9日(2016.12.9)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 6 1
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 6 5
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 8 4

請求項の数 3 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2013-43843 (P2013-43843)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成25年3月6日(2013.3.6)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介
(65) 公開番号	特開2013-214058 (P2013-214058A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成25年10月17日(2013.10.17)	(72) 発明者	森 省誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
審査請求日	平成28年2月17日(2016.2.17)	(72) 発明者	關口 武史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-49897 (P2012-49897)		
(32) 優先日	平成24年3月7日(2012.3.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イエロートナー及び該イエロートナーの製造方法

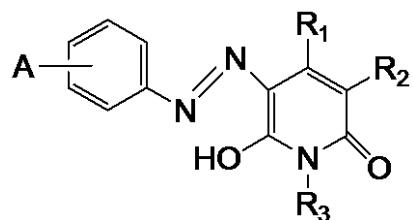
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、

前記着色剤として、C.I. ピグメントイエロー-185及び一般式(1)で表される化合物を含有し、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、100質量部のC.I. ピグメントイエロー-185に対して10乃至100質量部であることを特徴とするイエロートナー。

## 【化1】



一般式(1)

[一般式(1)中、

Aは-CO-N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>を表し、R<sub>4</sub>は水素原子またはアルキル基、R<sub>5</sub>はアルキル基を表し、

$R_1$ はアルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、

$R_3$ は、アルキル基を表し、

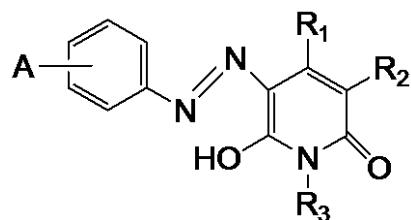
$R_2$ は、水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはカルバモイル基を表す。】

【請求項 2】

重合性单量体、C.I. ピグメントイエロー-185、一般式(1)で表される化合物及びワックスを含有する重合性单量体組成物を調製し、該重合性单量体組成物を水系媒体中に分散して重合性单量体組成物の粒子を造粒し、該粒子中の重合性单量体を重合開始剤を用いて重合してトナー粒子を製造するイエロートナーの製造方法であって、

該イエロートナーが請求項1に記載のイエロートナーであることを特徴とするイエロートナーの製造方法。 10

【化2】



一般式(1)

20

【一般式(1)中、

$A$ は-CON( $R_4$ ) $R_5$ を表し、 $R_4$ は水素原子またはアルキル基、 $R_5$ はアルキル基を表し、

$R_1$ はアルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、

$R_3$ は、アルキル基を表し、

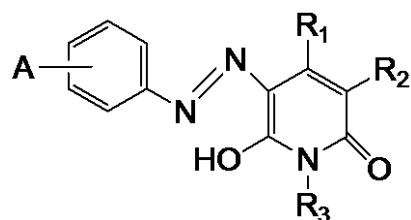
$R_2$ は、水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはカルバモイル基を表す。】

【請求項3】

結着樹脂、C.I. ピグメントイエロー-185、一般式(1)で表される化合物及びワックスを、溶剤中で混合して溶剤を含む組成物を調製し、該溶剤を含む組成物を水系媒体中に分散して溶剤を含む組成物の粒子を造粒して、該粒子から溶剤を除去することでトナー粒子を製造するイエロートナーの製造方法であって、

該イエロートナーが請求項1に記載のイエロートナーであることを特徴とするイエロートナーの製造方法。 30

【化3】



40

一般式(1)

【一般式(1)中、

$A$ は-CON( $R_4$ ) $R_5$ を表し、 $R_4$ は水素原子またはアルキル基、 $R_5$ はアルキル基を表し、

$R_1$ はアルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、

$R_3$ は、アルキル基を表し、

$R_2$ は、水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはカルバモイル基を表す。】 50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などの記録方法に用いられるイエロートナー、および該イエロートナーの製造方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

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

**【0003】**

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

**【0004】**

イエロー顔料の代表的な例として、透明性と着色力が高く、耐候性に優れるC.I.ピグメントイエロー185のようなイソインドリン骨格を有する顔料がある。このC.I.ピグメントイエロー185はトナーへの応用もいくつか知られている（特許文献1乃至3参照）。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開昭63-2182752号公報

【特許文献2】特開平06-250439号公報

【特許文献3】特開2005-106932号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

C.I.ピグメントイエロー185は、その顔料の特徴から、自己凝集しやすく、結着樹脂中の着色剤として十分な分散状態が得にくいことが知られている。そのため、耐候性に優れるが、透明性や彩度において、顔料のもつ本来の性能を十分に発揮できる技術ができない。

**【0007】**

また、トナー製造時の造粒工程において、所望の粒径に対するトナーの粒度分布がプロードになり、粗粉や微粉が発生してしまうという大きな問題があった。

**【0008】**

その結果、画像中の細線の鮮銳性悪化や現像スジ、非画像領域にトナーが付着する画像カブリといった画像劣化が発生する。さらには、キャリア上のトナースペント、ドラム上トナーフィルミング、定着ローラ汚染等の様々な問題が生じる。

**【0009】**

一方、色空間を確保するためには顔料の分散性の改善だけではなく、色域の広い染料を用いることが考えられるが、染料は顔料と比較して耐光性が弱いという課題があった。

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

上記課題は、以下の発明によって解決される。

**【0011】**

即ち、本発明は、少なくとも、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、前記着色剤として、C.I.ピグメントイエロー185

10

20

30

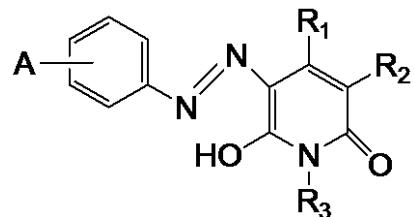
40

50

及び一般式(1)で表される化合物を含有し、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、100質量部のC.I.ピグメントイエロー-185に対して10乃至100質量部であることを特徴とするイエロートナー及びその製造方法を提供することである。

【0012】

【化1】



10

一般式(1)

【一般式(1)中、

Aは-CO-N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>を表し、R<sub>4</sub>は水素原子またはアルキル基、R<sub>5</sub>はアルキル基を表し、

R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基またはアミノ基を表す。

R<sub>3</sub>は、アルキル基を表し、

R<sub>2</sub>は、水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはカルバモイル基を表す。】

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、着色剤として、C.I.ピグメントイエロー-185と一般式(1)で表される化合物を含有することで、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性が優れ、発色性が高く、かつ、耐光性が優れたイエロートナーを提供することができる。

【0014】

また、イエロートナーの製造工程において、一般式(1)で表される化合物が、C.I.ピグメントイエロー-185の凝集を抑制し、また、粗大粒子をほぐす効果があるため、造粒性に優れるイエロートナーの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】本発明の一般式(1)で表される化合物(5)のDMSO-d<sub>6</sub>中、室温、400MHzにおける<sup>1</sup>H 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】

【0016】

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。

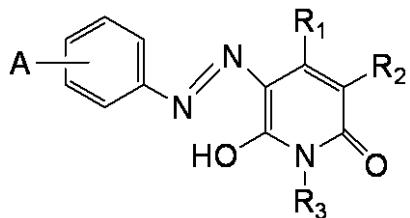
【0017】

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、少なくとも、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、着色剤として、C.I.ピグメントイエロー-185と一般式(1)で表される化合物を含有することで、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性が優れ、発色性が高く、かつ、耐光性が優れたイエロートナーを提供することを見出し、本発明に至った。

40

【0018】

## 【化2】



一般式(1)

[一般式(1)中、

10

Aは- $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_4)\text{R}_5$ または- $\text{CON}(\text{R}_4)\text{R}_5$ を表し、 $\text{R}_4$ は水素原子またはアルキル基、 $\text{R}_5$ はアルキル基を表し、

$\text{R}_1$ はアルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、

$\text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、

$\text{R}_2$ は、

(i)  $\text{R}_3$ が水素原子を表すときは、 $\text{R}_2$ は水素原子、シアノ基またはカルバモイル基を表し、

(ii)  $\text{R}_3$ がアルキル基、アリール基、アラルキル基を表すときは、水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基またはカルバモイル基を表す。]

20

## 【0019】

一般式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数1乃至20の直鎖または分岐のアルキル基が挙げられる。その中でも、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性の向上の点から、炭素数1乃至12の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは、炭素数1乃至10の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基である。

## 【0020】

一般式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、または、ナフチル基等の6乃至14員環の単環式または多環式アリール基が挙げられる。その中でも、フェニル基が好ましい。

30

## 【0021】

一般式(1)中、 $\text{R}_2$ におけるカルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸プロピルエステル基、又はカルボン酸ブチルエステル基等が挙げられる。

## 【0022】

一般式(1)中、 $\text{R}_2$ におけるカルボン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、カルバモイル基、カルボン酸メチルアミド基、カルボン酸ブチルアミド基、カルボン酸ヘキシルアミド基、カルボン酸フェニルアミド基等のモノ置換アミド基；カルボン酸ジメチルアミド基、カルボン酸ジフェニルアミド基、カルボン酸メチルプロピルアミド基等のジ置換アミド基等が挙げられる。

40

## 【0023】

特に、 $\text{R}_2$ がシアノ基の場合、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性が優れるため好ましい。

## 【0024】

一般式(1)中、 $\text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。その中でも、 $\text{R}_3$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

## 【0025】

また、一般式(1)中、(i)  $\text{R}_3$ が水素原子のときは、 $\text{R}_2$ は水素原子、シアノ基またはカルバモイル基を表し、(ii)  $\text{R}_3$ がアルキル基、アリール基またはアラルキル基のときは、 $\text{R}_2$ は水素原子、シアノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸

50

アミド基またはカルバモイル基を表す。

【0026】

一般式(1)中、R<sub>3</sub>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、炭素数1乃至20の直鎖または分岐のアルキル基が挙げられる。その中でも、炭素数1乃至12の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましい。

【0027】

一般式(1)中、R<sub>3</sub>におけるアリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、または、ナフチル基等の6乃至14員環の単環式または多環式アリール基が挙げられる。その中でも、フェニル基であることが好ましい。

【0028】

一般式(1)中、R<sub>3</sub>におけるアラルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基が挙げられる。

【0029】

特に、R<sub>2</sub>がシアノ基またはカルボン酸アミド基、かつ、R<sub>3</sub>が炭素数2乃至12のアルキル基の場合、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性が優れるため好ましい。

【0030】

一般式(1)中、Aは-SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>または-CO(N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>)を表し、R<sub>4</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、R<sub>5</sub>はアルキル基を表す。その中でも、-CO(N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>)が好ましく、さらに好ましくは、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>は同一構造である。

【0031】

一般式(1)中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>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、炭素数1乃至20の直鎖、分岐のアルキル基が挙げられる。その中でも、C.I.ピグメントイエロー-185の分散性の向上の点から、炭素数4乃至12の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数6乃至10の直鎖または分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは、分岐のエチルヘキシル基である。

【0032】

Aは、-CO(N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>)であることが好ましい。

【0033】

本発明にかかる一般式(1)で表される化合物は、例えば、WO08/114886号公報等に記載されている公知の方法等を参考にして合成することが可能である。

【0034】

本発明の一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例として化合物(1)乃至(26)を示すが、下記の例に限定されるものではない。なお、Etはエチル基を表し、n-Buはn-ブチル基を表す。

【0035】

また、一般式(1)で表される化合物は、アゾ体を示しているが、一般式(1)で表わされる化合物は、アゾ-ヒドラゾ互変異性体であるため、ヒドラゾ体も本発明の権利範囲内である。

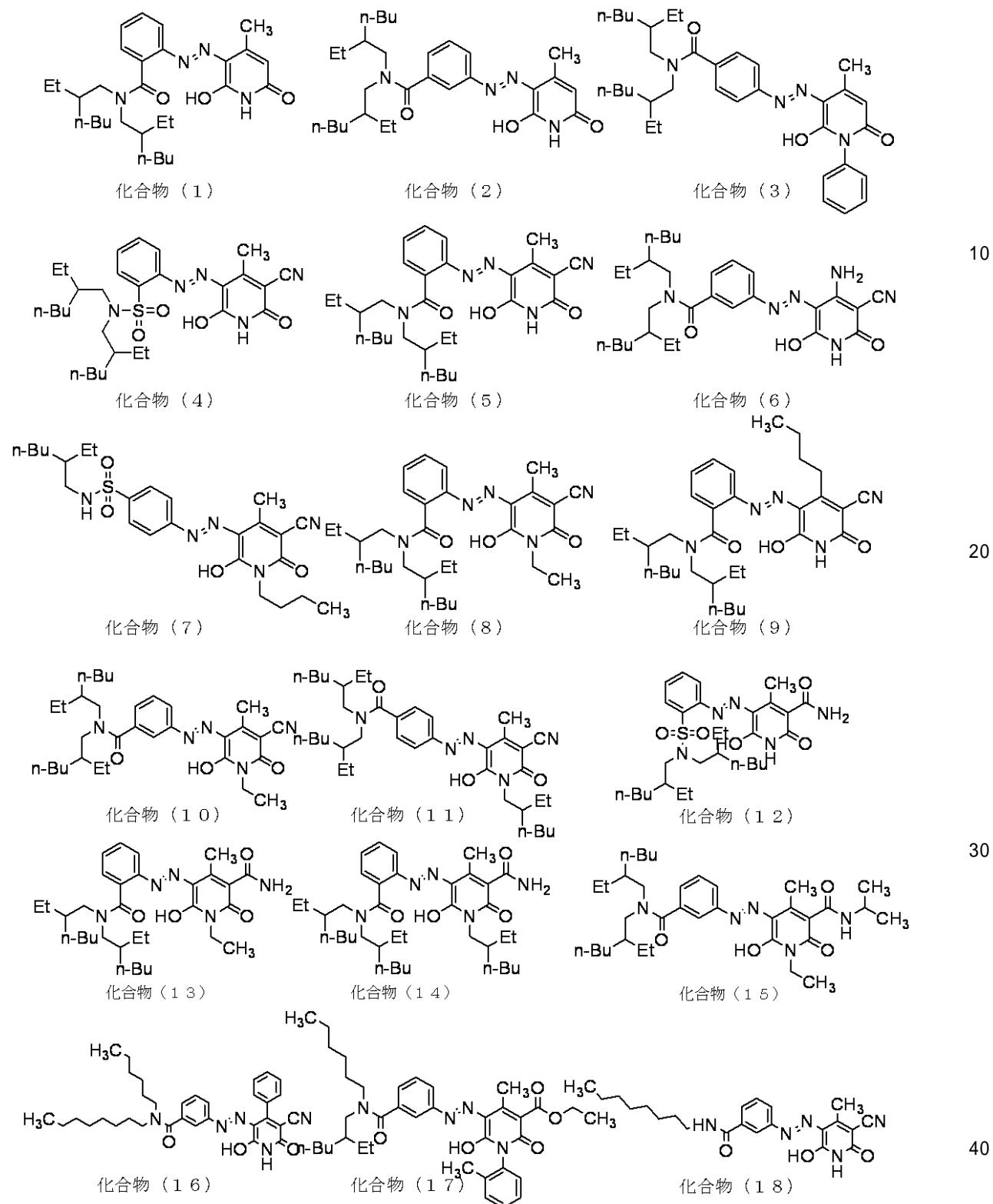
【0036】

10

20

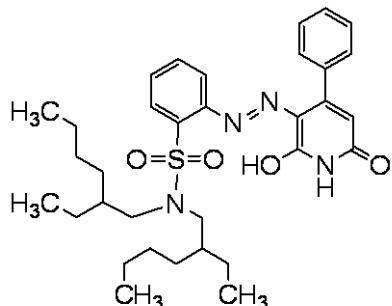
30

【化3】

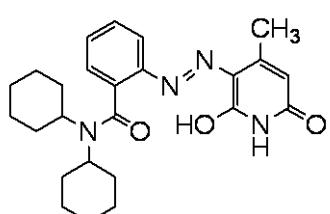


【0037】

## 【化4】

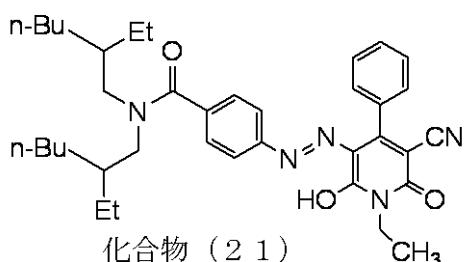


化合物 (19)

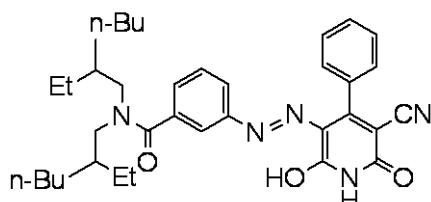


化合物 (20)

10

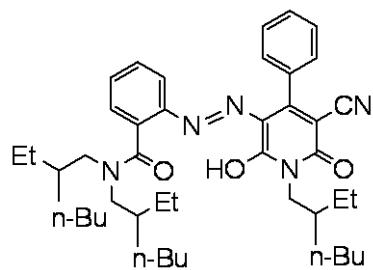


化合物 (21)

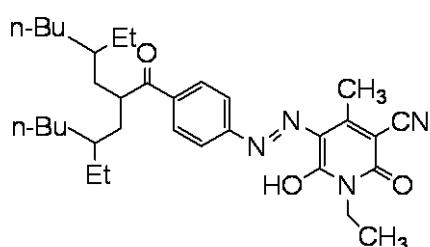


化合物 (22)

20

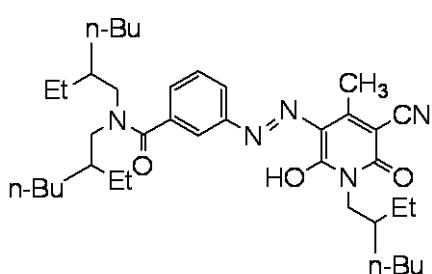


化合物 (23)

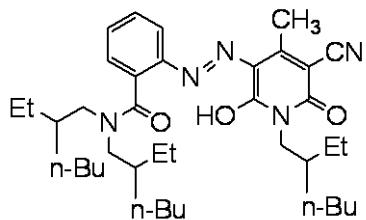


化合物 (24)

30



化合物 (25)



化合物 (26)

40

## 【0038】

上記化合物の中でも化合物(5)、(8)、(10)、(11)、(15)、(16)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)または(26)であることが好ましく、より好ましくは、化合物(8)、(10)、(11)、(23)、(24)、(25)または(26)である。

## 【0039】

本発明で用いられる一般式中(1)で表される化合物は、各トナーの製造手段に応じて、色調等を調整するために、これらの化合物を単独で、あるいは公知のイエロー染料を1種以上と組み合わせて用いることもできる。

## 【0040】

50

## &lt; 結着樹脂 &gt;

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。

## 【 0 0 4 1 】

具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -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、イソブ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。

## 【 0 0 4 2 】

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

## 【 0 0 4 3 】

本発明の酸由来の構成成分は、特に限定されるものではないが、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分、2重結合を持つジカルボン酸由来の構成成分、スルホン酸基を持つジカルボン酸由来の構成成分が挙げられる。具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼラリン酸、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等が挙げられる。特に、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分が望ましく、さらに、脂肪族ジカルボン酸におけるジカルボン酸部位が飽和カルボン酸であることが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

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

## 【 0 0 4 5 】

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、トナー分子の分子量を制御するために、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることもできる。

## 【 0 0 4 6 】

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

10

20

30

40

50

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、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。

## 【0047】

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。

## 【0048】

これらの架橋剤は、前記単量体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。

## 【0049】

次に本発明のトナーに関して説明する。

## 【0050】

本発明のトナーを構成するトナー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。その中でも、懸濁重合法、乳化凝集法または粉碎法であることが好ましく、より好ましくは、懸濁重合法または乳化凝集法である。また、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)に用いることも出来る。

## 【0051】

<顔料分散体について>

本発明のトナーに使用するために顔料を分散処理させ顔料分散体(マスターバッチとも称する)を製造する工程を必要とする。

## 【0052】

前記顔料分散体は、少なくとも、C.I.ピグメントイエロー185と一般式(1)で表される化合物と共に分散媒体中で分散処理することで得られる。

## 【0053】

本発明のC.I.ピグメントイエロー185と一般式(1)で表される化合物は公知の分散方法で分散することができる。例えば、以下のようにして得られる。分散媒体中にC.I.ピグメントイエロー185に前記一般式(1)で表される化合物、および必要に応じて樹脂を溶かし込み、攪拌する。さらに分散機により機械的せん断力を加えることで、顔料を安定に均一な微粒子状に微分散することができる。

## 【0054】

また、分散媒体中に樹脂を溶かし込み、次に、C.I.ピグメントイエロー185を懸濁させ、攪拌しながら前記一般式(1)で表される化合物を除々に加え十分に分散媒体になじませる。さらに分散機により機械的せん断力を加えることで、顔料を安定に均一な微粒子状に微分散することも可能である。

## 【0055】

いずれの場合も、C.I.ピグメントイエロー185と前記一般式(1)で表される化合物を同時に分散機により機械的せん断力を加えることが重要である。

## 【0056】

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

10

20

30

40

50

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。

【0057】

本発明の顔料分散体中のC.I.ピグメントイエロー185は、分散媒体100質量部に対して1.0乃至30.0質量部、好ましくは2.0乃至20.0質量部、より好ましくは3.0乃至15.0質量部である。記範囲内であることで、良好な着色力が得られる。

【0058】

一般式(1)で表される化合物は、100質量部のC.I.ピグメントイエロー185に対して、好ましくは10乃至100質量部、特に15乃至80質量部用いることがよい。上記範囲内であることで、良好な分散性と着色力を得つつ、一般式(1)で表される化合物の光による劣化を抑制できる。

【0059】

前記顔料分散体は、目的用途に応じて水または有機溶剤を用いて分散することが出来る。

【0060】

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。

【0061】

また本発明で用いる有機溶剤としては、重合性单量体を用いることが好ましい。重合性单量体は、付加重合性あるいは縮重合性单量体であり、好ましくは、付加重合性单量体である。具体的にはスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系单量体；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、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のアクリレート系单量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸アミド等のメタクリレート系单量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレン、シクロヘキセン等のオレフィン系单量体；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て用いることができる。本発明の顔料分散体を重合トナー用途に用いる場合は、上記重合性单量体の中でも、スチレン、または、スチレン系单量体を単独もしくは、他の重合性单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。

【0062】

前記顔料分散体にはさらに樹脂を加えてもよい。顔料分散体に使用し得る樹脂としては目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されない。具体的には、例えば、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等が挙げられる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0063】

<トナーの構成材料について>

少なくとも結着樹脂、着色剤およびワックス等を含有するトナー母粒子を含むトナーの着色剤として、前記顔料分散体を用いることにより、分散媒中で分散粘度の増加を抑制できるため、トナー製造工程上のハンドリングが容易になるとともに、着色剤の分散性が良好に保たれるため、高着色力を有するイエロートナー、および該イエロートナーの製造方法が提供される。

## 【0064】

本発明において使用し得るワックスとしては、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酸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。

10

## 【0065】

ワックスの添加量としては、結着樹脂100質量部に対する含有量が総量で2.5乃至15.0質量部の範囲であることが好ましく、さらには3.0乃至10.0質量部の範囲であることがより好ましい。ワックスの添加量が2.5質量部より少ないとオイルレス定着が困難となり、15.0質量部を超えるとトナー粒子中のワックスの量が多すぎるため、余剰のワックスがトナー粒子表面に多く存在して、所望の帯電特性を阻害する可能性があるために好ましくない。

20

## 【0066】

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。

## 【0067】

30

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的ない荷電制御剤が特に好ましい。

## 【0068】

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、含金属ナフト工酸系化合物、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。

40

## 【0069】

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、トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩およびこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシア

50

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、樹脂系帶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。

【0070】

本発明のトナーは、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。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が使用できる。

【0071】

<懸濁重合法トナーの製造方法>

懸濁重合法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。

【0072】

まず、前記顔料分散体を含む着色剤、重合性单量体、ワックスおよび重合開始剤等を混合して重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单量体組成物を水系媒体中に分散して重合性单量体組成物の粒子を造粒する。そして、水系媒体中に重合性单量体組成物の粒子中の重合性单量体を重合させてトナー粒子を得る。

【0073】

前記工程における重合性单量体組成物は、前記着色剤を第1の重合性单量体に分散させた分散液を、第2の重合性单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、本発明の顔料組成物を含む着色剤を第1の重合性单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の重合性单量体と混合することにより、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。

【0074】

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、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tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシソプロピルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート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。

【0075】

前記重合開始剤の濃度は、重合性单量体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。

【0076】

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でき。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

10

20

30

40

50

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、デンブン等が挙げられる。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、ペニタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、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。

【0077】

前記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性単量体100質量部に対して0.2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。

10

【0078】

本発明において、前記の難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させてもよいが、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、水中にて高速搅拌下に、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、高速搅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。

20

【0079】

<懸濁造粒法トナーの製造方法>

本発明のトナー粒子は、懸濁造粒法により製造された場合においても好適なトナー粒子を得ることができる。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る樹脂とワックスの相溶化を抑制し、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できる。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。

30

【0080】

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

【0081】

まず、前記顔料分散体を含む着色剤、結着樹脂、ワックス等を、溶剤中で混合して溶剤を含む組成物を調製する。次に、該溶剤を含む組成物を水系媒体中に分散して溶剤を含む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粒子を得ることができる。

【0082】

前記工程における溶剤を含む組成物は、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、本発明の顔料組成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、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。

40

【0083】

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

50

、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ブロピルエーテル、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。

【0084】

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500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。

10

【0085】

前記懸濁造粒法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、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、ラウリン酸ナトリウム、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ンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

20

【0086】

前記分散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、該溶剤を含む組成物の水系媒体中の液滴安定性の点で好ましい。

【0087】

本発明のイエロートナーは、重量平均粒径D4が4.0乃至9.0μmであり、重量平均粒径D4と個数平均粒径D1の比（以下、重量平均粒径D4/個数平均粒径D1またはD4/D1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D4が4.9乃至7.5μmであり、重量平均粒径D4/個数平均粒径D1が1.30以下であることがより好ましい。重量平均粒径D4の値において4.0μm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2.5μm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D4が8.0μm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10.0μm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D4/個数平均粒径D1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）。

30

【0088】

なお、本発明のイエロートナーの重量平均粒径D4と個数平均粒径D1は、トナー母粒子の製造方法によってその調整方法は異なる。例えば、懸濁重合法の場合は、水系分散媒体調製時に使用する分散剤濃度や反応攪拌速度、または反応攪拌時間等をコントロールすることによって調整することができる。

40

【0089】

<粉碎法トナーの製造方法>

50

粉碎法トナーは、結着樹脂及び着色剤を有し、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更に添加されていてもよい。

【0090】

本発明の粉碎法トナーは、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。

【0091】

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を得ることができる。

10

【0092】

本発明の粉碎法トナーに用いられる結着樹脂としては、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、ポリビニルブチラール系樹脂、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、変性ロジン等が挙げられる。中でもビニル系樹脂とポリエステル系樹脂が帶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、帶電性や定着性の効果は大きくなるため、好ましい。

【0093】

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。

【0094】

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。

20

【0095】

本発明の粉碎法トナーに用いられる結着樹脂のガラス転移温度は、好ましくは45乃至80、より好ましくは55乃至70であり、数平均分子量( $M_n$ )は2,500乃至50,000、重量平均分子量( $M_w$ )は10,000乃至1,000,000であることが好ましい。

【0096】

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、特に全成分中、アルコール成分/酸成分が45/55乃至55/45のモル比であるものが好ましい。

30

【0097】

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帶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。

【0098】

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。

【0099】

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。

40

【0100】

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。

【0101】

<乳化凝集法トナーの製造方法>

次に、乳化凝集法によるトナー粒子の製造方法について説明する。

【0102】

まず、本発明の各種分散液を調整する。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。

50

## 【0103】

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、トナー粒子を得る。

## 【0104】

各粒子の分散液は、界面活性剤等の分散剤を用いる事が出来る。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。

## 【0105】

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、分散させる能力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。

## 【0106】

また、洗浄性と界面活性能の観点から、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。

## 【0107】

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、の等の水溶性高分子；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、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機化合物等が挙げられる。

## 【0108】

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種以上を組み合せて用いてもよい。

## 【0109】

<ワックス分散液>

本発明のワックス分散液は、ワックスを水系媒体に分散させてなる。ワックス分散液は公知の方法で調製される。

## 【0110】

本発明のワックスとはトナーが定着するとき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。具体的には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等の炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の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；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の、脂肪酸エステル系ワックス類；脱酸カルナバワックス等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド類；ス

10

20

30

40

50

テアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；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；ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が用いられる場合が多い。この中でも、離型性と樹脂への分散性のバランスの観点から、炭化水素系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス類、飽和アルコール類が好ましい例として挙げられる。またこれらのワックスは1種単独で用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

10

## 【0111】

本発明のワックスのトナー中における含有量は、トナー粒子100質量部中に対して、1乃至25質量部が好ましく、3乃至20質量部がさらに好ましい。ワックスが1質量部未満の場合、ワックスとしての離型効果が低下し、一方、ワックスが25質量部よりも多いと、離型性は満足されるものの、現像性が低下し、現像スリーブや静電潜像担持体表面にトナーが融着するといった弊害を生じやすくなる傾向にある。

## 【0112】

本発明のワックスは、50以上200以下の融点のものが好ましく、55以上150以下の融点のものがさらに好ましい。なお、融点が50より小さいワックスでは、トナーの耐ブロッキング性が低下する場合があり、200より大きい場合は定着時のワックス染み出し性が低下し、オイルレス定着における剥離性を低下させる場合がある。

20

## 【0113】

なお、本発明における融点とは、ASTM D3418-82に準じて測定された示差走査熱量（DSC）曲線における主体吸熱ピーク温度を示す。具体的には、ワックスの融点は、示差走査熱量計（メトラートレード社製：DSC822）を用い、測定温度範囲を30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曲線における主体吸熱ピーク温度である。

## 【0114】

本発明のワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対し、2.5乃至15.0質量部の範囲であることが好ましく、さらには3.0乃至10.0質量部の範囲であることがより好ましい。ワックスの添加量が2.5質量部より少ないとオイルレス定着が困難となり、15.0質量部を超えるとトナー粒子中のワックスの量が多すぎるため、余剰のワックスがトナー粒子表面に多く存在して、所望の帶電特性を阻害する可能性があるために好ましくない。

30

## 【0115】

<樹脂粒子分散液>

本発明に用いる樹脂粒子分散液は、樹脂粒子を水性媒体に分散させてなる。

## 【0116】

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。

40

## 【0117】

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樹脂が好ましい。

## 【0118】

具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン類；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

50

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、さらにはエボキシ樹脂、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。10

#### 【0119】

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。

#### 【0120】

また、その他の方法で作製した樹脂（例えば、ポリエステル樹脂）の場合は、水にイオン性の界面活性剤及び高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により分散させる。その後、溶剤を蒸散することにより、樹脂粒子分散液を作製することができる。また、樹脂に界面活性剤を加え、ホモジナイザーなどの分散機により水中にて乳化分散する方法や転相乳化法などにより、樹脂粒子分散液を調製してもよい。20

#### 【0121】

樹脂粒子分散液中の、樹脂粒子の体積基準のメジアン径は0.005乃至1.0μmが好ましく、0.01乃至0.4μmがより好ましい。1.0μm以上ではトナー粒子として適切な重量平均粒径である3.0乃至7.5μmのトナー粒子を得ることが困難になる。

#### 【0122】

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、電気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。30

#### 【0123】

##### <着色剤粒子分散液>

本発明の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。まず、本発明のピグメントトイエロー185と一般式（1）で表わされる化合物を各々分散液として調整する。また、ピグメントトイエロー185と一般式（1）で表わされる化合物の混合した分散液とすることも可能である。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、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。40

#### 【0124】

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。1質量部未満であると、十分なトナー濃度を確保することが難しい場合があり、20質量部を超えるとトナー粒子に内包されなくなる着色剤が増加する傾向にある。

#### 【0125】

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50

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。

【0126】

[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。

【0127】

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、クエン酸等の酸があげられる。

10

【0128】

本発明の凝集剤としては、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あげられる。

【0129】

本発明の安定剤としては、主に界面活性剤が挙げられる。

【0130】

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、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム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種以上を組み合せて用いてもよい。

20

【0131】

ここで形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に限定されるものではないが、通常、得ようとするトナー粒子の平均粒径と同じ程度になるように制御するとよい。制御は、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。

30

【0132】

[融合工程]

融合工程では、上記凝集体粒子を加熱して融合することでトナー粒子を形成する。

【0133】

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<sub>g</sub>）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。

40

【0134】

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

【0135】

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。

【0136】

50

## [洗浄工程]

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

## 【0137】

洗浄方法として、限定されるものではないが、例えば、トナー粒子を含む懸濁液を濾過し、得られた濾物に蒸留水を用いて攪拌洗浄し、さらにこれを濾過する。トナーの帯電性の観点から、濾液の電気伝導度が  $150 \mu S/cm$  以下になるまで洗浄を繰り返す。電気伝導率が  $150 \mu S/cm$  より大きいと、トナーの帯電特性が低下し、結果としてカブリや画像濃度の低下等の欠陥が生じる。

10

## 【0138】

更に、得られたトナー粒子の表面に、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。

## 【0139】

## [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。

20

## 【0140】

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。

## 【0141】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的ない荷電制御剤が特に好ましい。

## 【0142】

30

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、含金属ナフト工酸系化合物、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。

## 【0143】

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、トリプチルベンジルアノニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩およびこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアニ化物等)、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。

40

50

## 【0144】

本発明のトナーは、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。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が使用できる。

## 【0145】

本発明のトナーは、重量平均粒径D4が4.0乃至9.0μmであり、重量平均粒径D4と個数平均粒径D1の比(以下、重量平均粒径D4/個数平均粒径D1またはD4/D1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D4が4.9~7.5μmであり、重量平均粒径D4/個数平均粒径D1が1.30以下であることがより好ましい。重量平均粒径D4の値において4.0μm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帶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2.5μm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D4が8.0μm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10.0μm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D4/個数平均粒径D1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)。

## 【0146】

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。

## 【0147】

本発明のトナーは、磁性トナーまたは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нет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。

## 【0148】

<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。

## 【0149】

まず、液体現像剤を得るには、電気絶縁性担体液に結着樹脂及び着色剤を有するトナーを分散または溶解させて製造する。このとき、液体現像剤中に、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もよい。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液体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。

## 【0150】

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。

## 【0151】

前記トナーに、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て追加して用いることもできる。

## 【0152】

本発明で用いられるワックス及び着色剤は前記と同様である。

## 【0153】

本発明で用いられる電荷制御剤としては、静電荷現像用液体現像剤に用いられているも

10

20

30

40

50

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。

## 【0154】

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  $10^9$  cm 以上的高い電気抵抗と 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。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)、リニアレンダイマー A-20、A-20H (出光興産(株)製) 等、沸点が 6 10 8 乃至 250 の温度範囲のものが好ましい。これらは、系の粘度が高くならない範囲で単独、または、2種以上併用して用いてもよい。

## 【実施例】

## 【0155】

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。得られた反応生成物の同定は、下記に挙げる装置を用いた複数の分析方法によって行った。

## 【0156】

## [一般式(1)で表される化合物の製造]

20

以下に記載する方法で本発明の一般式(1)で表される化合物を製造した。

## 【0157】

## 製造例 1：化合物(5)の製造例

窒素雰囲気下、o-ニトロ安息香酸 10 部のクロロホルム 100 部に、塩化チオニル 2 9 部を滴下し、さらに、60 で 1 時間反応させた。反応終了後、10 以下に冷却し、トリエチルアミン 9 部及びジ(2-エチルヘキシル)アミン 15 部を順次滴下した。さらに、80 で 2 時間攪拌させ、反応終了後、クロロホルムで抽出した。減圧下、濃縮することにより中間体(5-1) 18 部を得た。

## 【0158】

上記中間体(5-1) 10 部にエタノール 50 部、20% の硫化ナトリウム水溶液 18 部を加え 75 で 1 時間反応させた。反応終了後、クロロホルムで抽出し、減圧下、溶液を濃縮することにより中間体(5-2) 7.4 部を得た。

30

## 【0159】

上記中間体(5-2) 5.9 部に、濃塩酸 3.4 部、メタノール 59 部を加えて 10 以下に冷却した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム 1.4 部の水(2.0 質量部)溶液を 10 以上にならないようにゆっくりと滴下して、さらに 1 時間反応させた。次いでスルフアミン酸 0.5 部を加え 20 分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。次に、3-シアノ-4-メチル-6-オキソ-2-ピリドン 2.7 部の N, N-ジメチルホルムアミド 25 部、メタノール 20 部溶液を 10 以下に冷却し、10 以下の温度を保持するように前記ジアゾニウム塩溶液を滴下した。

40

## 【0160】

飽和炭酸ソーダ水溶液を加えて pH を 5 乃至 6 に調整し、10 以下で 2 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧下留去して、カラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(5) 5.2 部を得た。

## 【0161】

得られた化合物(5)に対して、高速液体クロマトグラフィ(HPLC) (LC 2010 A、(株)島津製作所製)を用いて純度検定を行った。さらに、飛行時間型質量分析計(ToF-MS) (LC/MSD ToF, Agilent Technologies 社製)及び核磁気共鳴分光分析装置(NMR) (ECA-400、日本電子(株)製)を用いて構造決定を行った。

50

【 0 1 6 2 】

### [ 化合物 ( 5 ) についての分析結果 ]

### ＜HPLCの結果＞

( 溶離液 =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 9:10$  、流速 = 1.0 ml/min 、検出波長 = 254 nm ) 保持時間 = 9.6 分、純度 = 99.5 面積%

[ 1 ]  $^1$ H - NMR ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 室温 ) :

[ ppm ] = 8.59 (1H, s), 7.87 (1H, d), 7.54 - 7.49 (1H, m), 7.30 (2H, m), 3.52 (2H, s), 3.25 (2H, d), 2.64 (3H, s), 1.86 - 1.82 (1H, m), 1.51 - 0.63 (30H, m) (図1参照)

10

## [ 2 ] MALDI - TOF - MS による質量分析 :

m/z = 522.3458 (M + H)<sup>+</sup>

〔 0 1 6 3 〕

### ＜その他化合物の製造＞

＜製造例 2 乃至 18：化食物（1）乃至（4）、（6）乃至（18）の製造＞

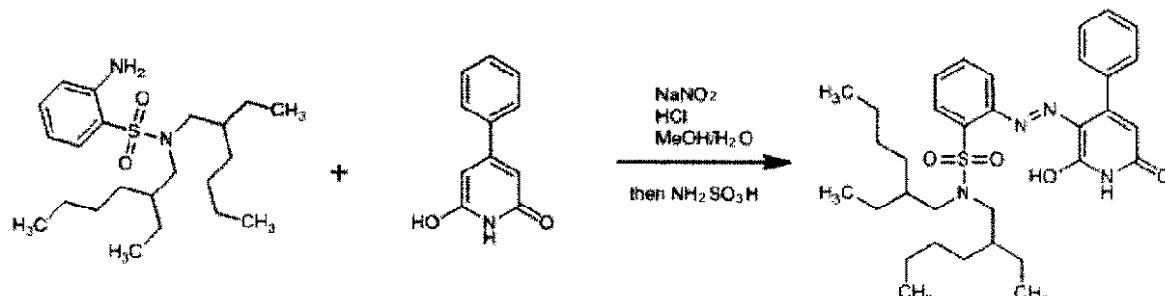
製造例 1 と同様にして、前述の化合物(1)乃至(4)、(6)乃至(18)を合成し、同定した。

[ 0 1 6 4 ]

### 製造例 19：化合物（19）の製造

[ 0 1 6 5 ]

【化 5】



30

### アミン化合物(19-1) ピリドン化合物(19-2)

### 化合物(19)

30

[ 0 1 6 6 ]

アミン化合物(19-1)3.00gのメタノール10mL溶液を5℃に冷却し、35%の塩酸1.3mLを滴下した。これに亜硝酸ナトリウム0.58gの水3mL溶液を滴下し、一時間攪拌した後、アミド硫酸0.09gを添加して過剰の亜硝酸ナトリウムを分解してジアゾ化液を得た。また別途、ピリドン化合物(19-2)1.42gのメタノール10mL溶液を5℃に冷却し、これにジアゾ化液を5℃以下の温度に保持されるようゆっくりと滴下し、更に0~5℃で1時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、pHを6に中和した後、析出した固体をろ過し、さらに水で洗浄した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーにより精製(展開溶媒:クロロホルム/メタノール)し、さらにヘプタン溶液で再結晶して3.0gの化合物(19)を得た。

40

〔 0 1 6 7 〕

## 「化合物（19）についての分析結果」

[ 1 ]  $^1$ H - NMR ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 室温 ) :

[ ppm] = 0.76 - 0.85 (12H, m), 1.11 - 1.35 (16H, m), 1.55 (2H, br), 2.98 - 3.19 (4H, m), 6.31 (1H, s), 7.17 (1H, t, J = 7.25 Hz), 7.42 (1H, t, J = 7.25 Hz), 7.49 (6H, br), 7.79 (1H, d, J = 7.63 Hz), 8.21 (1H, s), 14.81 (1H, s)

50

[ 2 ] M A L D I - T O F - M S による質量分析 :

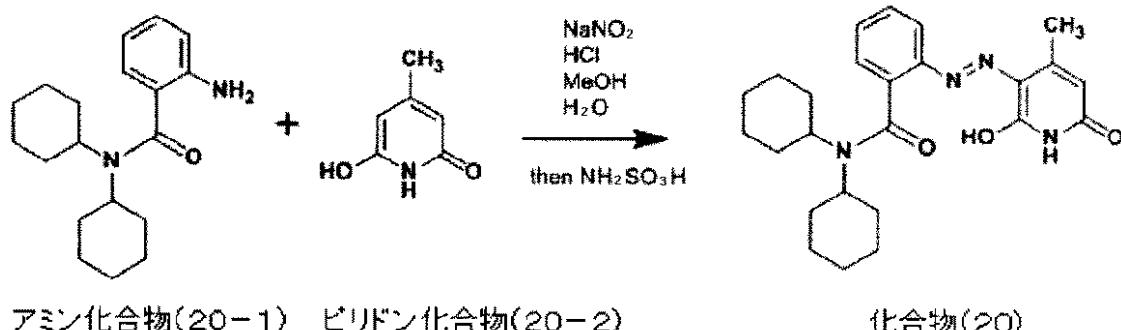
m / z = 593.318 ( M - H )<sup>-</sup>

【 0168 】

製造例 20 : 化合物 ( 20 ) の製造

【 0169 】

【化6】



10

【 0170 】

製造例 19 において、アミン化合物及びピリドン化合物をそれぞれアミン化合物 ( 20 - 1 ) 及びピリドン化合物 ( 20 - 2 ) に変更した以外は製造例 19 と同様の操作で、化合物 ( 20 ) を得た。

20

【 0171 】

[ 化合物 ( 20 ) についての分析結果 ]

[ 1 ] <sup>1</sup>H - N M R ( 4 0 0 M H z, C D C l<sub>3</sub>、室温 ) :

[ p p m ] = 1.08 - 1.41 ( 5 H, m )、1.59 - 1.98 ( 14 H, m )、  
2.31 ( 3 H, s )、2.58 ( 1 H, b r )、3.28 ( 2 H, b r )、6.09 ( 1 H, s )、  
7.16 ( 2 H, m )、7.42 ( 1 H, t, J = 16.78 H z )、7.80 ( 1 H, d, J = 8.39 H z )、8.03 ( 1 H, s )、14.31 ( 1 H, s )

[ 2 ] M A L D I - T O F - M S による質量分析 :

m / z = 435.239 ( M - H )<sup>-</sup>

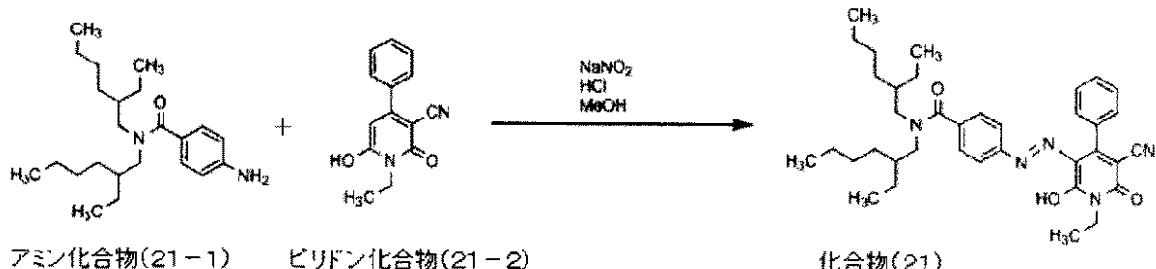
【 0172 】

30

製造例 21 : 化合物 ( 21 ) の製造

【 0173 】

【化7】



40

【 0174 】

アミン化合物 ( 21 - 1 ) 1.8 g のメタノール 50 m L 溶液を 5 に冷却し、35 % の塩酸 1.3 m L を滴下した。これに亜硝酸ナトリウム 0.4 g の水 8 m L 溶液を滴下し、一時間攪拌し、ジアゾ化液を得た。また別途、ピリドン化合物 ( 21 - 2 ) 1.1 g のメタノール 30 m L 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、更に 0 乃至 5 で 1 時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、p H を 6 に中和した後、クロロホルムで抽出、濃縮した。得られた粉体をカラムクロマトグラフィーにより精製 ( 展開溶媒 : クロロホルム ) し、2.6 g の

50

化合物(21)を得た。

【0175】

[化合物(21)についての分析結果]

[化合物(21)についての分析結果]

[1]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 室温) :

[ppm] = 0.65 - 0.73 (3H, m)、0.80 - 0.96 (11H, m)、1.01 - 1.05 (3H, m)、1.17 - 1.35 (15H, m)、1.63 - 1.74 (1H, br)、3.14 (2H, d, J = 6.87Hz)、3.40 (2H, d, J = 7.63Hz)、4.10 - 4.16 (2H, m)、7.18 (2H, d, J = 8.39Hz)、7.36 (2H, d, J = 8.39Hz)、7.48 - 7.58 (5H, m)、15.10 (1H, s)

[2] MALDI-TOF-MSによる質量分析:

m/z = 610.818 (M-H)<sup>-</sup>

【0176】

< 製造例22乃至26 : 化合物(22)乃至(26)の製造 >

製造例21と同様にして、前述の化合物(22)乃至(26)を合成し、同定した。

【0177】

[イエロートナーの製造]

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

【0178】

< 実施例1 >

C.I. ピグメントイエロー 185 (BASF社製、商品名「PALIOTOL Yelow D1155」) 12部、化合物(1) 1.2部、スチレン120部の混合物をアトライター(三井鉱山社製)により3時間分散させて本発明の顔料分散体(1)を得た。

【0179】

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-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-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分散媒体を調製した。

【0180】

・顔料分散体(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 ボントロン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、Tg = 65、Mw = 10000、Mn = 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、Mn = 704)

・ジビニルベンゼン単量体 0.10部

上記、处方を60に加温し、T.K.ホモミキサーを用いて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-ジメチルバレニトリル)10部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。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で重合を5時間継続させた後、液温を80に昇温させ8時間重合を継続させた。重合反応終了後、80/減圧下で残存単量体を留去した後、液温を30まで冷却し、重合体微粒子分散体を得た

20

30

40

50

。

## 【0181】

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pH1.5に調整し、2時間攪拌させた。濾過器で固液分離を行い、重合体微粒子を得た。重合体微粒子の水への再分散と固液分離とを、リン酸カルシウムを含むリン酸とカルシウムの化合物を十分に除去されるまで、繰り返し行った。その後に、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イエロートナー母粒子(1)を得た。

## 【0182】

得られたイエロートナー母粒子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(数平均一次粒子径7nm)1.00部、ルチル型酸化チタン微粉体(数平均一次粒子径45nm)0.15部、ルチル型酸化チタン微粉体(数平均一次粒子径200nm)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、本発明のイエロートナー(1)を得た。

## 【0183】

## &lt;実施例2乃至4&gt;

実施例1において、化合物(1)を化合物(2)6部、化合物(8)3.6部、化合物(15)8部に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(2)乃至(4)を得た。

## 【0184】

## &lt;実施例5乃至7&gt;

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から10部に、化合物(1)を化合物(3)2部、化合物(7)5部、化合物(9)7部に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(5)乃至(7)を得た。

## 【0185】

## &lt;実施例8&gt;

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から8部に、化合物(1)を化合物(13)8部に変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(8)を得た。

## 【0186】

## &lt;実施例23乃至25&gt;

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から9部に、化合物(1)を化合物(19)5部、化合物(21)4部、化合物(24)7部に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(23)乃至(25)を得た。

## 【0187】

## &lt;比較例1&gt;

実施例1において、化合物(1)を用いない以外は、実施例1と同様にして、比較のイエロートナー(比1)を得た。

## 【0188】

## &lt;比較例2&gt;

実施例1において、化合物(1)を比較用化合物(1)に変更した以外は、実施例1と同様にして、比較のイエロートナー(比2)を得た。

## 【0189】

## &lt;比較例3&gt;

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から10部とし、化合物(1)を比較用化合物(2)5部に変更した以外は実施例1と同様にして比較のイエロートナー(比3)を得た。

## 【0190】

比較用化合物を以下に示す。

## 【0191】

10

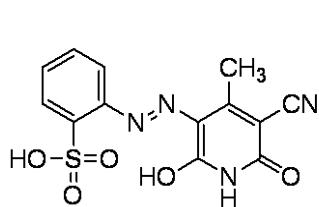
20

30

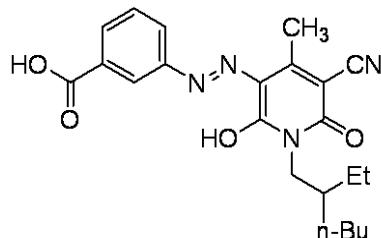
40

50

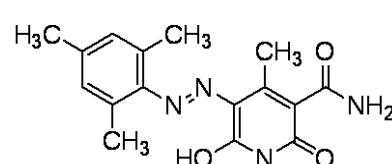
【化 8】



### 比較化合物 (1)



## 比較化合物 (2)



### 比較化合物 (3)

〔 0 1 9 2 〕

10

< 寒施例 9 >

ステレン 8.2 . 6 部、アクリル酸 n - プチル 9 . 2 部、アクリル酸 1 . 3 部、ヘキサンジオールアクリレート 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 R K (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 °C で 6 時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が 12 . 5 質量 %、体積基準のメジアン径が 0 . 2 μm の樹脂粒子分散液を得た。

[ 0 1 9 3 ]

20

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 °C, Mn = 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 JN 100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散してワックス分散液を得た。ワックス粒子分散液の濃度は 2.0 質量 % であった。

[ 0 1 9 4 ]

C. I. ピグメントイエロー-185 100部、ネオゲンRK15部をイオン交換水85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C. I. ピグメントイエロー-185分散液を得た。

[ 0 1 9 5 ]

C. I. ピグメントイエロー-185分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2  $\mu\text{m}$ であり、C. I. ピグメントイエロー-185分散液の濃度は10質量%であった。

[ 0 1 9 6 ]

化合物(3)100部、ネオゲンRK15部をイオン交換水885部に混合させ、湿式ジエットミル JN100((株)常光製)を用いて約1時間分散して化合物(3)分散液を得た。

[ 0 1 9 7 ]

化合物(3)分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μmであり、化合物(3)分散液の濃度は10質量%であった。

[ 0 1 9 8 ]

40

樹脂粒子分散液 160 部、ワックス分散液 10 部、C.I. ピグメントイエロー-185 分散液 10 部、化合物(3)分散液 1 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、攪拌させながら、65 まで加温した。65 で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0  $\mu\text{m}$  である凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲン RK(第一工業製薬社製)2.2 部加えた後、80 まで昇温して 120 分間攪拌して、融合した球形トナー粒子を得た。冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 部のイオン交換水で、60 分間攪拌洗浄した。トナー粒子を含む溶液をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下となるまで同様な洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー母粒子(2)を得た。

## 【0199】

上記各トナー母粒子(2)100部に、BET法で測定した比表面積が200m<sup>2</sup>/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、それぞれイエロートナー(9)を得た。

## 【0200】

<実施例10乃至12>

実施例9において、化合物(3)を化合物(5)6部、化合物(10)3.6部、化合物(11)8部に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(10)乃至(12)を得た。

## 【0201】

<実施例13乃至15>

実施例9において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を9部とし、化合物(3)を化合物(4)1.8部、化合物(12)4.5部、化合物(9)7部に各々変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(13)乃至(15)を得た。

## 【0202】

<実施例16>

実施例9において、C.I.ピグメントイエロー185を10部とし、化合物(3)を化合物(16)10部に変更した以外は実施例1と同様にして本発明のイエロートナー(16)を得た。

## 【0203】

<実施例26乃至28>

実施例9において、化合物(3)を化合物(20)5部、化合物(22)4部、化合物(25)6部に各々変更した以外は実施例9と同様にして本発明のイエロートナー(26)乃至(28)を得た。

## 【0204】

<比較例4>

実施例9において、化合物(3)を用いない以外は、実施例9と同様にして、比較のイエロートナー(比4)を得た。

## 【0205】

<比較例5>

実施例9において、化合物(3)を比較用化合物(1)に変更した以外は、実施例9と同様にして、比較のイエロートナー(比5)を得た。

## 【0206】

<実施例17>

接着樹脂(ポリエステル樹脂)：100部(Tg55、酸価20mgKOH/g、水酸基価16mgKOH/g、分子量：Mp4500、Mn2300、Mw38000)、C.I.ピグメントイエロー185：5部、化合物(6)：1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/hrのFeed量で混練(吐出時の混練物温度は約150)した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗碎した後、機械式粉碎機(T-250：ターボ工業(株)製)にて20kg/hrのFeed量で微粉碎した。

## 【0207】

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、トナー母粒子を得た。

## 【0208】

上記各トナー母粒子100部に、BET法で測定した比表面積が200m<sup>2</sup>/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、それぞれイエロートナー(17)を得た。

10

20

30

40

50

## 【0209】

&lt;実施例18乃至20&gt;

実施例17において、化合物(6)を化合物(11)5部、化合物(14)0.5部、化合物(17)2部に各々変更した以外は実施例17と同様の方法にして本発明のイエロートナー(18)乃至(20)を得た。

## 【0210】

&lt;実施例21、22&gt;

実施例17において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を4部とし、化合物(6)を化合物(7)2部、化合物(18)3.5部に変更した以外は実施例17と同様にして本発明のイエロートナー(21)、(22)を得た。

10

## 【0211】

&lt;実施例29、30&gt;

実施例17において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を7部とし、化合物(6)を化合物(23)4部、化合物(26)5部に変更した以外は実施例17と同様にして本発明のイエロートナー(29)、(30)を得た。

## 【0212】

&lt;比較例6&gt;

実施例17において、化合物(6)を用いない以外は、実施例17と同様にして、比較のイエロートナー(比6)を得た。

## 【0213】

&lt;比較例7&gt;

実施例17において、化合物(1)を上記比較用化合物(3)に変更した以外は、実施例17と同様にして、比較のイエロートナー(比7)を得た。

20

## 【0214】

&lt;比較例8&gt;

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から6部に、化合物(1)1.2部を7部に各々変更した以外は実施例1と同様にして比較のイエロートナー(比8)を得た。

## 【0215】

&lt;比較例9&gt;

30

実施例1において、C.I.ピグメントイエロー185の使用量を12部から8部に、化合物(1)1.2部を0.5部に各々変更した以外は実施例1と同様にして比較のイエロートナー(比9)を得た。

## 【0216】

上記イエロー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。また、実施例1、2、5乃至7、9、10、13乃至17、20乃至23、26、27は、参考例として記載するものである。

## 【0217】

(1)トナーの重量平均粒径D4、及び個数平均粒径D1の測定

上記トナー粒子の個数平均粒径(D1)及び重量平均粒径(D4)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-IIあるいはコールターマルチサイザーII(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-II(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、アパーチャーレンジとして100μmアパーチャーレンジを装着した前記測定装置により、2.00μm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

40

50

を算出する。それから、トナー粒子の個数分布から求めた個数平均粒径 (D1) と、トナー粒子の体積分布から求めたトナー粒子の重量平均粒径 (D4) (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 D4 / D1 を求めた。

【0218】

上記チャンネルとしては、2.00乃至2.52  $\mu\text{m}$ 、2.52乃至3.17  $\mu\text{m}$ 、3.17乃至4.00  $\mu\text{m}$ 、4.00乃至5.04  $\mu\text{m}$ 、5.04乃至6.35  $\mu\text{m}$ 、6.35乃至8.00  $\mu\text{m}$ 、8.00乃至10.08  $\mu\text{m}$ 、10.08乃至12.70  $\mu\text{m}$ 、12.70乃至16.00  $\mu\text{m}$ 、16.00乃至20.20  $\mu\text{m}$ 、20.20乃至25.40  $\mu\text{m}$ 、25.40乃至32.00  $\mu\text{m}$ 、32.00乃至40.30  $\mu\text{m}$  の 13 チャンネルを用いる。

10

A : D4 / D1 が 1.30 未満 (造粒性が非常に良い)

B : D4 / D1 が 1.30 以上 1.35 未満 (造粒性が良い)

C : D4 / D1 が 1.35 以上 (造粒性が悪い)

【0219】

(2) トナーの平均円形度の測定

フロー式粒子像測定装置「FPIA-2100型」(シスメックス株式会社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0220】

【数1】

$$\text{円相当径} = \sqrt{\text{粒子投影面積} / \pi} \times 2$$

20

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0221】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さと定義する。円形度は粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、粒子が完全な球形の場合には 1.000 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0222】

【表1】

No.	トナーNo.	化合物No.	D50	D4/D1	平均円形度	2.52um未満の割合[体積%]	10um以上の割合[体積%]	造粒性
実施例1	1	化合物(1)	7.32	1.30	0.964	21	0.8	B
実施例2	2	化合物(2)	6.69	1.28	0.977	26	0.7	A
実施例3	3	化合物(8)	7.05	1.29	0.969	23	0.7	A
実施例4	4	化合物(15)	6.37	1.26	0.981	25	0.8	A
実施例5	5	化合物(3)	5.99	1.22	0.960	24	0.9	A
実施例6	6	化合物(7)	6.89	1.28	0.977	27	0.9	A
実施例7	7	化合物(9)	6.52	1.19	0.972	21	0.9	A
実施例8	8	化合物(13)	7.49	1.17	0.990	29	0.8	A
実施例9	9	化合物(3)	5.95	1.27	0.963	26	0.7	A
実施例10	10	化合物(5)	6.66	1.24	0.955	28	0.7	A
実施例11	11	化合物(10)	6.21	1.27	0.976	26	0.8	A
実施例12	12	化合物(11)	5.63	1.23	0.968	23	0.9	A
実施例13	13	化合物(4)	6.58	1.29	0.962	24	0.9	A
実施例14	14	化合物(12)	6.33	1.18	0.974	25	0.8	A
実施例15	15	化合物(9)	6.77	1.17	0.981	28	0.8	A
実施例16	16	化合物(16)	7.05	1.19	0.983	28	0.8	A
実施例17	17	化合物(6)	5.86	1.31	0.930	25	0.8	B
実施例18	18	化合物(11)	6.29	1.29	0.942	25	0.8	A
実施例19	19	化合物(14)	6.28	1.27	0.933	27	0.8	A
実施例20	20	化合物(17)	7.01	1.30	0.930	29	0.7	B
実施例21	21	化合物(7)	5.34	1.26	0.944	21	0.8	A
実施例22	22	化合物(18)	6.72	1.28	0.936	22	0.9	A
実施例23	23	化合物(19)	5.96	1.28	0.977	25	0.7	B
実施例24	24	化合物(21)	6.01	1.20	0.981	24	0.8	A
実施例25	25	化合物(24)	6.66	1.19	0.978	23	0.8	A
実施例26	26	化合物(20)	7.01	1.29	0.983	26	0.7	B
実施例27	27	化合物(22)	5.57	1.30	0.974	24	0.9	A
実施例28	28	化合物(25)	5.98	1.28	0.969	25	0.7	A
実施例29	29	化合物(23)	6.23	1.16	0.929	27	0.8	A
実施例30	30	化合物(26)	6.41	1.18	0.934	22	0.8	A
比較例1	比1	なし	6.61	1.57	0.961	6.2	4.5	C
比較例2	比2	比較用化合物(1)	6.59	1.68	0.972	5.4	5.6	C
比較例3	比3	比較用化合物(2)	6.39	1.38	0.986	5.1	5.2	C
比較例4	比4	なし	5.99	1.86	0.979	5.6	6.1	C
比較例5	比5	比較用化合物(1)	7.02	1.62	0.980	5.5	6.4	C
比較例6	比6	なし	7.11	1.74	0.928	3.5	5.8	C
比較例7	比7	比較用化合物(3)	6.48	1.66	0.932	4.1	5.7	C
比較例8	比8	化合物(1)	7.71	1.16	0.970	2.2	0.9	A
比較例9	比9	化合物(1)	6.86	1.34	0.966	3.6	2.2	B

## 【0223】

表1で示した製造法の違いによる重合法トナー（実施例1乃至8、実施例23乃至25、比較例1乃至3）、乳化凝集法トナー（実施例9乃至16、実施例26乃至28、比較例4乃至5）、粉碎法トナー（実施例17乃至22、実施例29乃至30、比較例6乃至7）から明らかなように、本発明で得られるイエロートナーは対応する比較用イエロートナーと比較していずれの製造法によっても造粒性に優れていることが分かる。さらに粗粉および微粉の割合も著しく減少している。

## 【0224】

## (2) イエロートナーを用いた画像サンプル評価

次に上述のトナー7種を用いて、画像サンプルを出力し後述する画像特性を比較評価した。尚、画像特性の比較に際し画像形成装置（以下LBPと略）としてLBP-5300（キヤノン社製）の改造機を使用した通紙耐久を行った。改造内容としてはプロセスカートリッジ（以下CRGとする）内の現像ブレードを厚み8[μm]のSUSブレードに交換した。その上でトナー担持体である現像ローラーに印加する現像バイアスに対して-200[V]のブレードバイアスを印加できるようにした。

## 【0225】

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

10

20

30

40

50

項目毎に評価した。

【0226】

[トナーの光学濃度(OD)評価]

通常環境(温度25 / 湿度60%RH)下において最大トナー載り量を0.45mg/cm<sup>2</sup>に調整した16階調画像サンプルをカラー複写機CLC-1100改造機(キヤノン(株)製、定着オイル塗布機構を省いた)を用いて作成した。このとき、画像サンプルの基紙としては、CLCカラーコピー用紙(キヤノン(株)製)を用いた。得られた画像サンプルをSpectroline(Gretag Machbeth社製)にて分析した。分析結果では最大トナー乗り量の階調におけるイエロー光学濃度OD(Y)で評価した。尚、着色性の分散性が優れているほどトナーの光学濃度は高くなる。

10

A: OD(Y)が1.6以上(着色性が非常に高い)

B: OD(Y)が1.5以上1.6未満(着色性が高い)

C: OD(Y)が1.5未満(着色性が低い)

【0227】

[耐光性]

得られたトナーを用いて、画像サンプルを出力した。得られた記録物をアトラスウエザオメータ(Ci4000、(株)東洋精機製作所製)に投入し100時間暴露した。この時の測定条件は、Black Panel: 50、Chamber: 40、Humidity: 60%、Irradiance(at 340nm): 0.39W/m<sup>2</sup>とした。照射前後の試験紙はSpectroline(Gretag Machbeth社製)にて分析した。L\*a\*b\*表色系における光学濃度及び色度(L\*, a\*, b\*)を測定した。色差(E)は色特性の測定値に基づき、下記式によって算出した。

20

色差(E) = { (a\*試験前 - a\*試験後)<sup>2</sup> + (b\*試験前 - b\*試験後)<sup>2</sup> + (L\*試験前 - L\*試験後)<sup>2</sup> }

【0228】

評価は以下の様に行い、Eが10未満であれば良好な耐光性であると判断した。

A: Eが5未満(耐光性が非常に良い)

B: Eが5以上10未満(耐光性が良い)

C: Eが10以上(耐光性が悪い)

【0229】

30

【表2】

No	トナーNo.	化合物No.	光学濃度	ランク	耐光性	ランク
実施例1	1	化合物(1)	1.81	A	4.8	A
実施例2	2	化合物(2)	1.60	A	4.4	A
実施例3	3	化合物(8)	1.76	A	3.6	A
実施例4	4	化合物(15)	1.74	A	4.3	A
実施例5	5	化合物(3)	1.60	A	4.6	A
実施例6	6	化合物(7)	1.63	A	4.7	A
実施例7	7	化合物(9)	1.69	A	2.0	A
実施例8	8	化合物(13)	1.71	A	3.8	A
実施例9	9	化合物(3)	1.66	A	3.3	A
実施例10	10	化合物(5)	1.61	A	2.6	A
実施例11	11	化合物(10)	1.82	A	4.9	A
実施例12	12	化合物(11)	1.64	A	3.5	A
実施例13	13	化合物(4)	1.66	A	2.9	A
実施例14	14	化合物(12)	1.76	A	3.4	A
実施例15	15	化合物(9)	1.67	A	3.2	A
実施例16	16	化合物(16)	1.78	A	3.0	A
実施例17	17	化合物(6)	1.69	A	4.2	A
実施例18	18	化合物(11)	1.79	A	2.1	A
実施例19	19	化合物(14)	1.62	A	4.0	A
実施例20	20	化合物(17)	1.65	A	4.1	A
実施例21	21	化合物(7)	1.88	A	3.8	A
実施例22	22	化合物(18)	1.71	A	3.1	A
実施例23	23	化合物(19)	1.77	A	3.9	A
実施例24	24	化合物(21)	1.69	A	3.2	A
実施例25	25	化合物(24)	1.81	A	2.6	A
実施例26	26	化合物(20)	1.80	A	3.1	A
実施例27	27	化合物(22)	1.75	A	3.8	A
実施例28	28	化合物(25)	1.68	A	2.2	A
実施例29	29	化合物(23)	1.73	A	2.6	A
実施例30	30	化合物(26)	1.75	A	2.9	A
比較例1	比1	なし	1.54	B	1.8	A
比較例2	比2	比較用化合物(1)	1.24	C	15.1	B
比較例3	比3	比較用化合物(2)	1.36	C	16.3	B
比較例4	比4	なし	1.58	B	2.0	A
比較例5	比5	比較用化合物(1)	1.55	B	16.8	C
比較例6	比6	なし	1.52	B	1.6	A
比較例7	比7	比較用化合物(3)	1.22	C	20.7	C
比較例8	比8	化合物(1)	1.81	A	10.1	C
比較例9	比9	化合物(1)	1.56	B	2.1	A

## 【0230】

表2で示した製造法の違いによる重合法トナー（実施例1乃至8、実施例23乃至25、比較例1乃至3）、乳化凝集法トナー（実施例9乃至15、実施例26乃至28、比較例4乃至5）、粉碎法トナー（実施例16乃至21、実施例29、30、比較例6乃至7）から明らかなように、本発明で得られるイエロートナーは対応する比較用イエロートナーと比較して光学濃度、耐光性の何れも優れていることがわかる。特に耐光性に関しては、本発明の一般式（1）で表わされる化合物を使用することにより、著しい効果が認められる。

## 【0231】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 と比較例 8 乃至 9 から明らかなように、本発明で得られるイエロートナーは対応する比較用イエロートナーと比較して光学濃度、耐光性の何れも優れていることがわかる。特に耐光性に関しては、本発明の組成比を使用することにより、著しい効果が認められる。

【 0 2 3 2 】

一般的に、顔料は、ある大きさの凝集体で存在している。そのため、分解を促進させる因子が表層に影響を与え、表層のみが劣化する。しかし、凝集体の内部にある顔料には、分解を促進させる因子が到達する事が出来ない。その結果として、表層の劣化した部分が凝集体の内部にある顔料を保護する膜的な作用をするために、耐光性が強くなると考えられる。これに対して、染料は、媒体に溶解または、均一に分散している。そのため、染料は、直接分解を促進させる因子の影響を受け、劣化が進みやすく、耐光性が低いと考えられる。

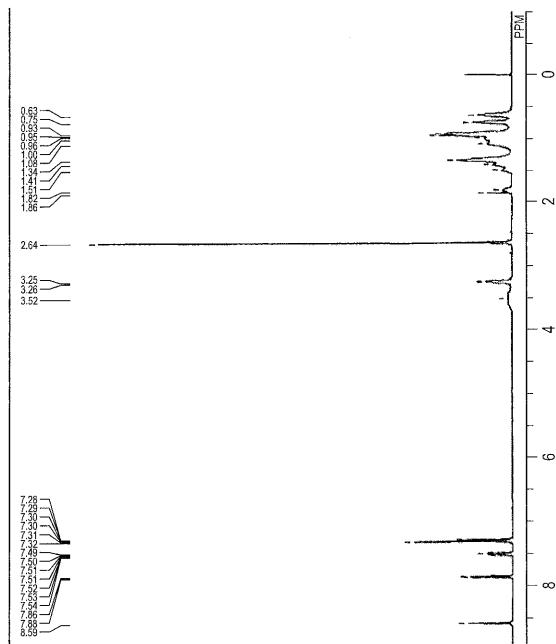
【 0 2 3 3 】

表 1 乃至 2 から、本発明では、詳しい理由は分かっていないが、おそらく、C. I. ピグメントイエロー 185 と一般式 (1) で表される化合物との分子間相互作用により、C. I. ピグメントイエロー 185 の自己凝集が抑制されると推察している。即ち、C. I. ピグメントイエロー 185 と一般式 (1) で表される化合物が適度に混合された状態となり、C. I. ピグメントイエロー 185 の自己凝集が抑制され、微分散が可能となったと考えられる。逆に、C. I. ピグメントイエロー 185 が微分散された中に、一般式 (1) で表される化合物が何らかの形で入り込んだ状態を作り出していると考えられる。その結果、一般式 (1) で表される化合物は、分解を促進させる因子から C. I. ピグメントイエロー 185 によって保護されるために、一般式 (1) で表わされる化合物の耐光性が強くなると推測される。

10

20

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 新藤 太一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 千品 有子  
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 氏房 孝行  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 宮 崎 健  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 國際公開第2009/088034 (WO, A1)  
特開2011-257706 (JP, A)  
特開2005-283725 (JP, A)  
特開2000-214638 (JP, A)  
特開平06-059510 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9/00 - 9/16  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )