

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6738183号
(P6738183)

(45) 発行日 令和2年8月12日 (2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月21日 (2020.7.21)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/087 (2006.01)
G 0 3 G 9/09 (2006.01)G 0 3 G 9/087 3 3 1
G 0 3 G 9/09

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-74283 (P2016-74283)
 (22) 出願日 平成28年4月1日 (2016.4.1)
 (65) 公開番号 特開2016-224413 (P2016-224413A)
 (43) 公開日 平成28年12月28日 (2016.12.28)
 審査請求日 平成31年3月27日 (2019.3.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-107589 (P2015-107589)
 (32) 優先日 平成27年5月27日 (2015.5.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳
 (72) 発明者 吉田 祐
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

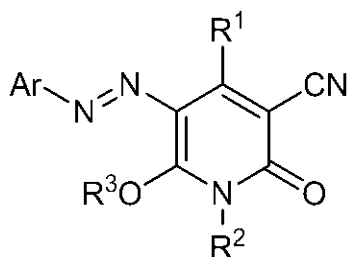
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、結晶性ポリエステルおよび着色剤を含むトナー粒子を有するトナーであって、

該着色剤が、下記式(1)で表わされる化合物を含み、

【化 1】



式(1)

(式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基を表わし、
 R³は、水素原子を表わし、Arは、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)

該結晶性ポリエステルが、結晶性ポリエステル部位と非晶性部位とを有する樹脂であり、

該非晶性部位が、ポリエステルまたはポリウレタンであり、

該結着樹脂が、ポリエステル樹脂であり、

該結着樹脂である該ポリエステル樹脂と、該結晶性ポリエステルと、が、下記式(2)

を満たす

$$SP = |SP1 - SP2| \quad 0.43 \quad \text{式(2)}$$

(式(2)中、

SP1は、該結着樹脂である該ポリエステル樹脂の、Fedorsの式で求められる溶解度パラメータを示し、

SP2は、該結晶性ポリエステルの、Fedorsの式で求められる溶解度パラメータを示す。)

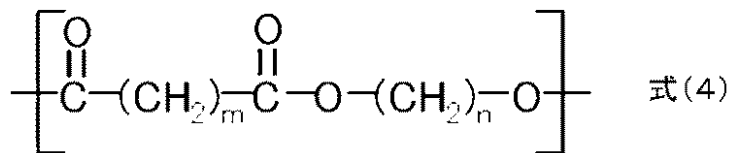
ことを特徴とするトナー。

【請求項2】

前記結晶性ポリエステル部位が、下記式(4)で表わされる構造単位を有する請求項1に記載のトナー。

10

【化2】



(式(4)中、mは、4 ~ 10の整数であり、nは、4 ~ 12の整数である。)

【請求項3】

20

前記非晶性部位が、ポリエステルである請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

前記結晶性ポリエステルにおける前記結晶性ポリエステル部位と前記非晶性部位との質量基準の比率(結晶性ポリエステル部位/非晶性部位)が、50/50以上95/5以下である請求項1~3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記結晶性ポリエステルの含有量が、前記結着樹脂である前記ポリエステル樹脂と、前記結晶性ポリエステルと、の総量に対して、0.5質量%以上30質量%以下である請求項1~4のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項6】

30

前記結晶性ポリエステルの重量平均分子量(Mw)が、10000以上50000以下である請求項1~5のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】

前記結晶性ポリエステルの融点が、50以上90以下である請求項1~6のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項8】

前記式(1)で表わされる化合物の含有量が、前記結着樹脂である前記ポリエステル樹脂と、前記結晶性ポリエステルと、の総量に対して、0.5質量%以上10.0質量%以下である請求項1~7のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項9】

40

前記着色剤が、さらにイエロー顔料を含む請求項1~8のいずれか1項に記載のトナー。

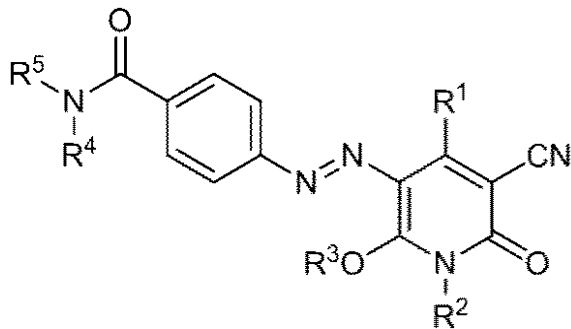
【請求項10】

前記式(1)で表わされる化合物と前記イエロー顔料との質量比率(前記式(1)で表わされる化合物/前記イエロー顔料)が、7/93以上65/35以下である請求項9に記載のトナー。

【請求項11】

前記式(1)で表わされる化合物が、下記式(3)で表わされる化合物である請求項1~10のいずれか1項に記載のトナー。

【化 3】



式(3)

10

(式(3)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表わし、 R^3 は、水素原子を表わし、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表わす。)

【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、およびトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

20

現在、複写機やプリンターにおいては、省電力化が求められている。

省電力化を行う方法として、電子写真プロセスにおけるトナーの熱定着時の温度を下げることによって電力を削減する方法がある。そのためには、紙上トナーの載り量を低減することが有効であり、載り量低減のためには、トナーの着色力を上げることが必要である。

【0003】

トナーの着色力を向上させるための着色剤として、樹脂への溶解性の高い着色剤（染料）を用いることが挙げられる。

トナーの着色剤として染料を用いると、トナーを構成する樹脂全体に渡って着色されるため、着色力を向上させるための有効的な手段として利用されてきた。

30

特許文献 1 では染料を用いることによって、着色力を向上させることが開示されている。

しかしながら、一般的に、染料を使用した場合、プリント後の画像の耐光性が低下することが課題となっている。

【0004】

特許文献 2 では、染料を改良することにより、耐光性の向上が図られている。その結果、着色力と耐光性を両立させたトナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開 2013 - 137443 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 63156 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、近年、さらに高い水準での着色力と耐光性の両立が求められている。本発明者らの検討の結果、特許文献 1 および 2 に記載のトナーは、着色力と耐光性の両立に改善の余地があるものであった。本発明は、高い水準での着色力と耐光性の両立を可能とするトナーを提供することを目的とする。

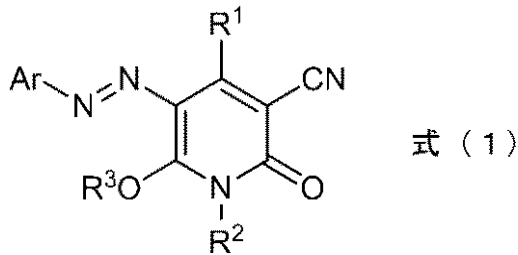
【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、結着樹脂、結晶性ポリエステルおよび着色剤を含むトナーであって、
該着色剤が、下記式（１）で表わされる化合物を含み、

【 化 １ 】



式（１）

10

（式（１）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表わし、
 R^3 は、水素原子を表わし、 Ar は、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。）

該結晶性ポリエステルが、結晶性ポリエステル部位と非晶性部位とを有する樹脂であり、

該非晶性部位が、ポリエステルまたはポリウレタンであり、

該結着樹脂が、ポリエステル樹脂であり、

該結着樹脂である該ポリエステル樹脂と、該結晶性ポリエステルと、が、下記式（２）を満たす

$$SP = |SP1 - SP2| \quad 0.43 \quad (2)$$

20

（式（２）中、

$SP1$ は、該結着樹脂である該ポリエステル樹脂の、 $Fedor's$ の式で求められる溶解度パラメータを示し、

$SP2$ は、該結晶性ポリエステルの、 $Fedor's$ の式で求められる溶解度パラメータを示す。）

ことを特徴とするトナー。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

以下に本発明の実施形態を具体的に説明する。

本発明者らは、前述した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、結着樹脂の溶解度パラメータを示す $SP1$ と結晶性ポリエステルの溶解度パラメータを示す $SP2$ との SP 値差の絶対値（ $|SP1 - SP2| = SP$ ）が本発明で示される範囲内であり、式（１）で示される化合物を含むトナーが、高い着色力と耐光性の効果を発現することを見出した。

30

【 0 0 0 9 】

トナーの着色力を向上させるためには、高い着色力を有する式（１）で示される化合物を用いることが有効である。なお、式（１）で示される化合物を有する着色剤は、イエロー着色剤である。プリント後の画像の耐光性の悪化原因のひとつとしては、紫外域の吸収による化合物の分解が考えられる。高い結晶性を持つ結晶性ポリエステルは屈折率が高く、一般に、屈折率の高い物質は、紫外域においての吸収が強くなる傾向にある。熱定着後の画像中のトナーにおいて、結晶化した結晶性ポリエステルが存在すると、太陽光などの紫外光を含んだ光が照射された場合、結晶性ポリエステルが紫外光を吸収するために、画像中での染料を保護すると考えられる。そのため、耐光性が向上すると考えられる。また、 SP 値は物質の相溶性を表すパラメータであり、物質同士の SP 値の差の絶対値（ SP ）が小さいほど、物質同士の相溶性は高くなる。結着樹脂との SP が小さい結晶性ポリエステルを用いた場合、トナーの熱定着時に結着樹脂と結晶性ポリエステルが良く相溶すると考えられる。そのため、定着後の画像中において結晶性ポリエステルが再結晶化した際、均一に相溶した状態から結晶核が形成されるため、画像中での結晶性ポリエステルの分散性が良化することが予想される。分散性が良化することにより、画像上でより広い範囲で紫外線から保護できるため、耐光性の効果がより発揮できると考えられる。

40

50

【 0 0 1 0 】

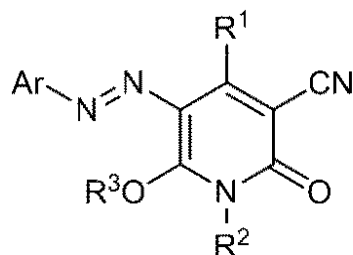
上記理由から、本発明のトナーは結着樹脂の溶解度パラメータ SP_1 と結晶性ポリエステル¹の溶解度パラメータ SP_2 の差の絶対値 $SP (= |SP_1 - SP_2|)$ が 0.43 以下であることを特徴とする。 SP が 0.43 以下である場合、上述の理由から、耐光性が良化する。 SP のより好ましい範囲としては 0.30 以下である。 SP は結着樹脂および結晶性ポリエステルのモノマー組成を変更することにより制御できる。

【 0 0 1 1 】

< 着色剤 >

本発明に用いられる着色剤は、式 (1) で示される化合物を含むことを特徴とする。式 (1) で示される化合物を用いた場合、トナーを構成する樹脂全体に渡って着色されるため、高い水準での着色力を得ることができる。式 (1) で示される化合物は後述する方法で合成された化合物を用いることができる他、公知の着色剤を用いることができる。

【 化 2 】



式(1)

式 (1) 中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 乃至 5 のアルキル基を表わし、 Ar は置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換のヘテロアリール基を表わす。

【 0 0 1 2 】

前記炭素数 1 乃至 5 のアルキル基は、直鎖又は分枝のアルキル基である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、3-ペンチル基が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

前記アリール基は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン等の芳香族炭化水素基を挙げることができる。前記ヘテロアリール基としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、フラン、チオフェン等の複素芳香族炭化水素基を挙げることができる。また、芳香族炭化水素基及び複素芳香族炭化水素基が縮環した基であってもよい。

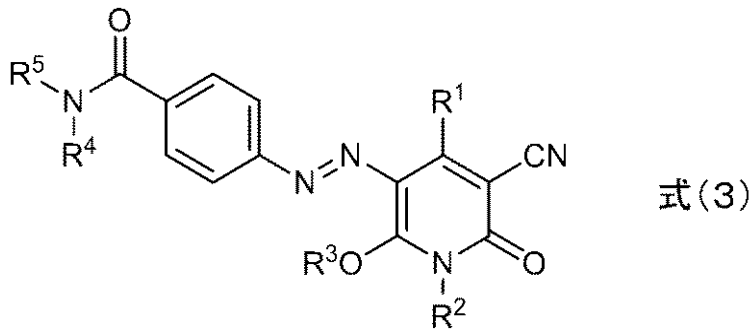
【 0 0 1 4 】

置換アリール基の置換基、置換ヘテロアリール基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、スルホン酸エステル基、スルホン酸アミド基等を挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

これらのうち、式 (1) で表わされる化合物は下記式 (3) で表わされる化合物であることが好ましい。式 (3) で表される化合物を用いた場合、より耐光性が向上し易くなる傾向にある。

【化 3】



10

(式(3)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1乃至5のアルキル基を表わし、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1乃至12のアルキル基を表わす。)

【0016】

上記式(3)中、 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされる炭素数1乃至5のアルキル基は、式(1)中の R^1 、 R^2 および R^3 として定義されたアルキル基と同じアルキル基を用いることができる。

【0017】

上記式(3)中、 R^4 および R^5 で表わされる炭素数1乃至12のアルキル基は、直鎖又は分枝のアルキル基である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、3-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、2,3-ジメチルブタン-2-イル基、3-ヘキシル基、2-エチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

20

【0018】

また、公知の着色剤としては、ソルベントイエロー162、ディスパースイエロー114、231などを用いることができる。

30

【0019】

式(1)で表される化合物を含む着色剤は、さらに、イエロー顔料を含有することにより、耐光性がさらに向上し、より好ましい。特に効果的には、C.I.ピグメントイエロー74、93、120、151、155、180、185、213等と組み合わせて用いた場合である。これらの顔料は、単独でも、2種以上混合して用いても問題はない。また、式(1)で表される化合物とイエロー顔料を併用する場合は、式(1)で表わされる化合物と前記イエロー顔料との質量比率(式(1)で表わされる化合物/イエロー顔料)が、7/93以上65/35以下であることが好ましい。7/93以上であると、該式(1)で表される化合物の効果が発揮し易くなるため、着色力が向上し易くなる。65/35以下である場合、光を顔料が吸収し易くなり、染料が受ける光量が減ることによって、耐光性が向上し易くなる。より好ましくは、10/90以上60/40以下である。

40

【0020】

本発明のトナーにおいて、式(1)で表わされる化合物の含有量は結着樹脂と結晶性ポリエステルとの総量に対して、0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。含有量が0.5質量%以上である場合、該式(1)で表わされる化合物の効果が発揮し易く着色力が向上し易くなる。一方、含有量が10.0質量%以下である場合、耐光性が向上し易くなる。

【0021】

50

< 結晶性ポリエステル >

本発明の一態様では、結晶性ポリエステルは、結晶性ポリエステル部位と非晶性部位とを有する樹脂であることが好ましい。

非晶性部位としては、ポリスチレン、ポリエステル、またはポリウレタンであることが好ましい。さらに、非晶性部位がポリスチレン部位を有する樹脂であることが好ましい。ポリスチレン部位を有することにより、定着画像中において結晶性ポリエステルの過度の合一が防げ、分散性が向上するため、耐光性が向上しやすくなる。ポリスチレン部位を有する結晶性ポリエステルは公知の方法で製造するか、後述する方法で製造することができる。

【 0 0 2 2 】

10

また、本発明の別の態様では、結晶性ポリエステルは、結晶性ポリエステル部位と、非晶性部位である非晶性ポリエステル部位または非晶性ポリウレタン部位と、を有する樹脂であることが好ましい。上記と同様の理由により、耐光性が向上し易くなる。非晶性ポリエステル部位または非晶性ポリウレタン部位を有する結晶性ポリエステルは公知の方法で製造することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明における結晶性ポリエステルの「結晶性」とは、トナーの示差走査熱量測定 (DSC) において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを指す。

【 0 0 2 4 】

なお、結晶性ポリエステルが、結晶性のポリエステル部位と非晶性部位を有するグラフト体やブロック体の態様であっても、示差走査熱量測定 (DSC) において、明確な吸熱ピークを有している場合はこれも結晶性樹脂に含有される。

20

【 0 0 2 5 】

本発明で用いることができる結晶性ポリエステルはジオールとジカルボン酸を縮重合することにより、製造することが可能である。

【 0 0 2 6 】

ジカルボン酸としては、例えばアルカンジカルボン酸 (例えば、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など)、アルケンジカルボン酸 (例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ダイマー酸など)、芳香族ジカルボン酸 (例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらは、酸無水物およびアルキルエステルの形で用いても良い。

30

【 0 0 2 7 】

ジオールとしては、アルキレングリコール (例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、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, 12 - ドデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A およびスピログリコールなど)、アルキレンエーテルグリコール (例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど)、ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビスフェノール A・エチレンオキサイド 2 モル付加物、ビスフェノール A・プロピレンオキサイド 2.5 モル付加物など) などが挙げられる。

40

【 0 0 2 8 】

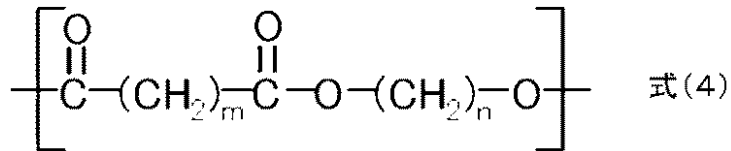
ジカルボン酸、ジオール成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 9 】

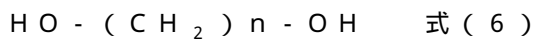
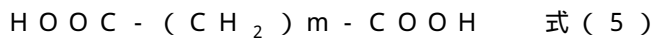
50

高い結晶性を有するポリエステルを生成するために、上記ジカルボン酸及びジオールのうち、アルカンジカルボン酸、アルキレングリコールが好ましく用いられる。そのため、結晶性ポリエステルの結晶性ポリエステル部位は、式(4)で表わされる構造単位を有することが好ましい。すなわち、結晶性ポリエステル部位は式(5)で表わされる2価の酸モノマーに由来するユニットと下記式(6)で表わされる2価のアルコールモノマーに由来するユニットとを有することが好ましい。

【化4】



10



(式(4)～(6)中、mは4乃至10の整数であり、nは4乃至12の整数である。)

【0030】

式(4)中のmが4以上かつnが4以上である場合、結晶性ポリエステルの結晶化度が高くなり、耐光性が向上し易くなる。式(4)中のmが10以下かつnが12以下である場合、結着樹脂との相溶性が良くなり、定着後の画像中での分散性が良くなることで耐光性が向上し易くなる。

20

【0031】

前記結晶性ポリエステルは、通常用いられる縮重合反応で製造することができる。縮重合反応には、必要に応じて公知の錫化合物やチタン化合物などのエステル化触媒を用いても良い。

【0032】

また、該結晶性ポリエステルは、末端封止剤を用いても良い。末端封止剤を用いることにより、該結晶性ポリエステルの分子量、酸価、水酸基価、結晶化度などを調整することが可能となる。例えば、末端封止剤としては、一価の酸やその誘導体、一価のアルコールなどが挙げられる。

30

【0033】

具体的には、一価の酸やその誘導体としては、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸およびそれらの酸無水物などが挙げられる。

【0034】

一価のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどが挙げられる。

【0035】

結晶性ポリエステルが結晶性ポリエステル部位と非晶性のポリスチレン部位を有する樹脂である場合、非晶性のポリスチレン部位を構成する重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なスチレン系重合性単量体を用いることが可能である。

40

【0036】

スチレン系重合性単量体のうち単官能性重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、および、*p*-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類が、多官能性重合性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン等が挙げられる。

50

【0037】

単官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性単量体を単独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0038】

結晶性ポリエステル中における結晶性ポリエステル部位と非晶性部位との質量基準の比率（結晶性ポリエステル部位／非晶性部位）は、50／50以上95／5以下であることが好ましい。50／50以上である場合、結晶性ポリエステルの結晶化度が高くなり、耐光性が向上し易くなる。95／5以下である場合、結着樹脂と相溶し易くなるため、画像中での分散性が向上し、耐光性が向上し易くなる。

10

【0039】

また、結晶性ポリエステルは、結晶性ポリエステル部位と非晶性のポリスチレン部位とを有するブロックポリマーであることが好ましい。このブロックポリマーを有することにより、熱定着後にミクロなドメインを形成し易くなり、耐光性が向上し易くなる。ブロックポリマーは後述する方法で製造することが可能である。

【0040】

ここで、本発明における「ブロックポリマー」とは線状に連結した複数のブロック構造で構成された高分子をいう。高分子中に側鎖として主鎖に結合した1種または数種のブロック構造を有する高分子をいう。

【0041】

20

非晶性のポリスチレン部位を有する結晶性ポリエステルは、末端がカルボン酸又はカルボン酸エステルのビニルポリマーブロックとジオールとジカルボン酸を縮重合することにより製造することが可能である。末端がカルボン酸又はカルボン酸エステルのビニルポリマーブロックは公知の方法により導入することができる。官能基含有開始剤を用いる方法としては、例えば、Koji Ishizu、「Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry」、(米国)、John Wiley & Sons、1990年、第28巻、1887-1894頁。官能基含有連鎖移動剤を用いる方法としては、例えば、Toshiro Uchida、外4名、「Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry」、(米国)、John Wiley & Sons、2000年、第38巻、3052-3058頁。

30

【0042】

また結晶性ポリエステルにおいて、該非晶性部位が、ジカルボン酸とジオールとを縮重合して得られる非晶性ポリエステル部位、またはジイソシアネートとジオールとを縮重合して得られる非晶性ポリウレタン部位を有する樹脂であってもよい。非晶性ポリエステル部位又は非晶性ポリウレタン部位を構成するジカルボン酸、ジイソシアネート及びジオールとしては、以下の化合物を用いることが可能である。

【0043】

ジカルボン酸としては、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、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

40

【0044】

ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)

50

、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(1,5-NDI)、p-フェレンジイソシアネート(PPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMxDI)、カルボジイミド変性MDI、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PAPI)などが挙げられる。これらの中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が好ましい。

【0045】

ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールA酸化エチレン付加物、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA酸化エチレン付加物、水素化ビスフェノールA酸化プロピレン付加物等が挙げられる。

【0046】

これらジカルボン酸、ジイソシアネート、及びジオールは、それぞれ単独で、あるいは、二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

また、上記ジカルボン酸及びジイソシアネート、並びにジカルボン酸及びジオールの組み合わせにおいて、いずれか一方または両方が芳香族系化合物であることが好ましい。芳香族系化合物を用いることにより、前記結晶性ポリエステルが紫外光を吸収することができ、トナーを製造した際に式(1)で表わされる化合物を保護することが可能となる。

【0048】

本発明に係る結晶性ポリエステルの重量平均分子量(Mw)は、10000以上50000以下であることが好ましい。10000以上である場合、結晶性を向上し易くなるため、耐光性が向上し易くなる。50000以下である場合、結着樹脂と相溶し易くなるため、画像中での分散性が向上し、耐光性が向上し易くなる。結晶性ポリエステルのMwは製造時における反応時間、反応温度またはモノマーの仕込み比を変えることにより制御できる。

【0049】

本発明に係る結晶性ポリエステルの融点は、50℃以上90℃以下であることが好ましい。該結晶性ポリエステルの融点が50℃以上である場合、結晶性ポリエステルの結晶化度が高くなり易い傾向にあり、耐光性が向上し易くなる。90℃以下である場合、熱定着時に溶けやすいため、相溶性が高くなり、画像中での分散性が高くなることによって耐光性が向上し易くなる。融点のより好ましい範囲としては55℃以上85℃以下である。結晶性ポリエステルの融点はモノマーの組成を変更することで制御できる。

【0050】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂と結晶性ポリエステルの総量に対して結晶性ポリエステルは、0.5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。該結晶性ポリエステルが該結着樹脂と該結晶性ポリエステルの総量に対して0.5質量%以上である場合、耐光性の効果を発現するための十分な量が確保され、耐光性が向上し易くなる。30質量%以下である場合、定着後の分散性が維持し易くなり、耐光性が向上し易くなる。より好ましくは3質量%以上20質量%以下である。

【0051】

<結着樹脂>

本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、スチレン系ビニル樹脂、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂など公知の樹脂を用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【 0 0 5 2 】

この中でも、結晶性ポリエステルが結晶性ポリエステル部位と非晶性のポリスチレン部位を有する樹脂である場合、結着樹脂はスチレン系ビニル樹脂であることが好ましい。結着樹脂がスチレン系ビニル樹脂である場合、結晶性ポリエステルのポリスチレン部位との馴染みがよくなり、画像中での分散性が向上することによって、耐光性が向上し易くなる。

【 0 0 5 3 】

スチレン系ビニル樹脂とは、スチレン系重合性単量体とビニル系重合性単量体が重合した樹脂であり、これらを構成する重合性単量体としては、ラジカル重合が可能な重合性単量体を用いることが可能である。ラジカル重合が可能な重合性単量体には、以下の単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

単官能性重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、および、*p*-フェニルスチレンのようなスチレン系重合性単量体；

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、および、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性単量体類；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、および、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性単量体類；が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

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

【 0 0 5 6 】

単官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性単量体を単独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0057】

本発明の結着樹脂として用いられるスチレン系ビニル樹脂において、上記スチレン系重合性単量体の比率は、スチレン系重合性単量体とその他の重合性単量体の合計に対して質量比で約10%以上であることが好ましく、より好ましくは、50%以上である。

【0058】

また該結晶性ポリエステルが、結晶性ポリエステル部位と、非晶性ポリエステル部位又は非晶性ポリウレタン部位と、を有する樹脂である場合、結着樹脂は非晶性のポリエステル樹脂であることが好ましい。該結着樹脂が非晶性のポリエステル樹脂である場合、該結晶性ポリエステルのポリエステル部位との馴染みがよくなり、画像中での分散性が向上することによって、耐光性が向上し易くなる。

【0059】

前記結着樹脂としてのポリエステル樹脂に使用できる縮重合単量体としては多価カルボン酸とポリオールが使用できる。

【0060】

多価カルボン酸としては、
シュウ酸、グルタル酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、 α -メチルアジピン酸、マロン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。また、ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレントトラカルボン酸等が挙げられる。

【0061】

ポリオールとしては、
エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントテロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールA酸化エチレン付加物、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA酸化エチレン付加物、水素化ビスフェノールA酸化プロピレン付加物などが挙げられる。

【0062】

本発明において、トナー粒子を製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わない。例えば、結着樹脂を得るための重合性単量体と、着色剤、離型剤等の溶液とを水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法；各種トナー構成材料を混練、粉碎、分級

10

20

30

40

50

する混練粉碎法；結着樹脂を乳化して分散した分散液と、着色剤、離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化凝集法；結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、必要に応じて着色剤、離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂と、着色剤、離型剤等の溶液とを水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法；等が使用できる。

【0063】

以下、本発明に係る各種物性の測定方法について説明する。

<SP値の計算方法>

本発明におけるSP値（ i ）は、式（7）に示すFedorsの式を用いて求める。
 ここでの e_i 、及び v_i の値は「コーティングの基礎科学」54～57頁、1986年（槇書店）の表3-9による「原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積（25）」を参照にした。

$$i = [E_v / V]^{1/2} = [e_i / v_i]^{1/2} \quad \text{式（7）}$$

E_v ：蒸発エネルギー

V ：モル体積

e_i ： i 成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

v_i ： i 成分の原子または原子団のモル体積

例えば、ヘキサンジオールは、原子団（-OH） $\times 2$ + （-CH₂） $\times 6$ から構成され、計算SP値（ i ）は下記式で求められる。

$$i = [e_i / v_i]^{1/2} = [\{(5220) \times 2 + (1180) \times 6\} / \{(13) \times 2 + (16.1) \times 6\}]^{1/2} \quad 20$$

したがって、ヘキサンジオールのSP値（ i ）は11.95となる。

【0064】

<トナーからの結晶性ポリエステルの分離>

トナーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、得られた可溶分から溶媒を減圧留去して、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶成分を得る。

得られたトナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶成分をクロロホルムに溶解し、濃度25mg/mlの試料溶液を調製する。

得られた試料溶液3.5mlを、下記装置に注入し、下記条件で、分子量2000未満のワックス由来の低分子量成分と、分子量2000以上の結着樹脂及び結晶性ポリエステル由来の高分子量成分とを分取する。

分取GPC装置：日本分析工業（株）製 分取HPLC LC-980型

分取用カラム：JAIGEL 3H、JAIGEL 5H（日本分析工業（株）社製）

溶離液：クロロホルム

流速：3.5ml/min

結着樹脂及び結晶性ポリエステル由来の高分子量成分を分取した後、溶媒を減圧留去し、さらに90 雰囲気中、減圧下で24時間乾燥する。該結着樹脂及び結晶性ポリエステル成分が100mg程度得られるまで上記操作を繰り返す。

上記作業で得られた結着樹脂及び結晶性ポリエステル100mgにアセトン500mlを加え、70 に加熱し完全に溶解させた後、徐々に25 まで冷却して結晶性ポリエステルを再結晶させる。結晶性ポリエステルを吸引ろ過して、結晶性ポリエステルとろ液に分離する。

【0065】

<分子量の測定方法>

結着樹脂および結晶性ポリエステルの重量平均分子量（ M_w ）ならびに数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、以下のようにして測定する。

まず、室温で、結着樹脂または結晶性ポリエステルをテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプ

ル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

カラム：LF-604の2連[昭和電工(株)製]

溶離液：THF

流速：0.6ml/min

オープン温度：40

試料注入量：0.020ml

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

10

【0066】

<結晶性ポリエステルにおけるポリエステル部位と非晶性部位の質量基準の比率の測定方法、トナー中の結晶性ポリエステルの含有量の測定>

結晶性ポリエステルにおける、ポリエステル部位と非晶性部位の質量基準の比率の測定は、核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)[400MHz、 CDCl_3 、室温(25)]を用いて行う。また、結晶性ポリエステルの含有量は、結着樹脂及び結晶性ポリエステル各々の核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)スペクトルを基にトナーの核磁気共鳴分光分析(^1H -NMR)スペクトルの積分値から算出する。

20

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400(日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

得られたスペクトルの積分値からポリエステル部位と非晶性部位の質量基準の比率を算出する。

【0067】

<融点(T_m)の測定方法>

30

結晶性ポリエステルなどの融点(T_m)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、サンプル5mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲0以上150以下の間で、昇温速度10/minで測定を行う。なお、測定においては、一度150まで昇温速度10/minで昇温させ、続いて0まで降温速度10/minで降温し、その後再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度0以上150以下の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークのピーク温度を融点(T_m)とする。

40

【実施例】

【0068】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。着色剤、結晶性ポリエステルおよびトナーの製造方法について記載する。実施例中及び比較例中の部および%は特に断りがない場合、全て質量基準である。

【0069】

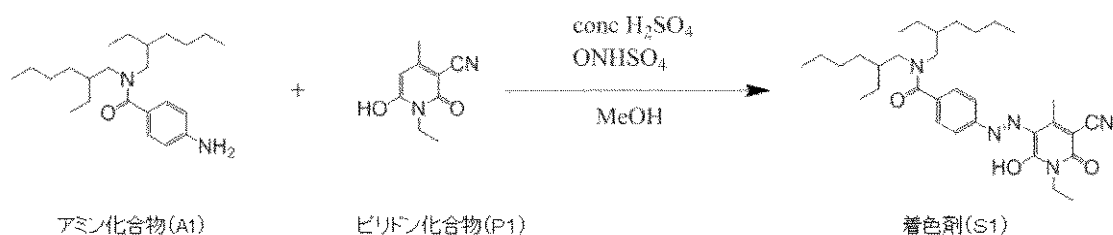
<着色剤1の合成>

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

50

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、MALDI MS (autoflex 装置、ブルカー・ダルトニクス社製) を用いた分析方法によって行った。尚、MALDI MS において検出イオンはネガティブモードを採用した。

【化 5】



10

【0070】

上記スキームに従いアミン化合物 (A1) 0.721 g のメタノール (MeOH) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、濃硫酸 2 mL、ニトロシル硫酸 (40 質量%) 1.4 mL を滴下し、ジアゾ化 A 液を調製した。また別途、ピリドン化合物 (P1) 0.496 g のメタノール (MeOH) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化 A 液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、氷浴中で 20 分撹拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、pH を 6 に中和した後、クロロホルムで抽出した。その後、溶媒を留去して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: ヘプタン / 酢酸エチル) し、さらにヘプタン溶液で再結晶して、式中 S1 で表わされる構造を有する着色剤 1 を 0.8 g 得た。

20

【0071】

尚、得られた着色剤 1 の同定は、MALDI MS (autoflex 装置、ブルカー・ダルトニクス社製) を用いた分析方法によって行った。MALDI MS において検出イオンはネガティブモードを採用した。

MALDI MS による質量分析: $m/z = 618.612 (M - H)^-$

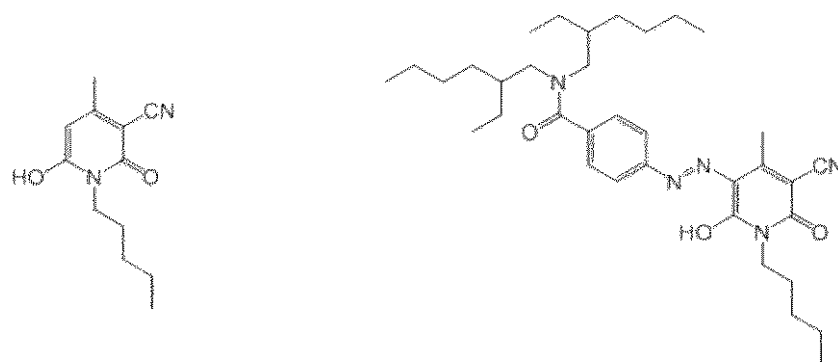
【0072】

< 着色剤 2 の合成 >

ピリドン化合物 (P1) であったところピリドン化合物 (P2) にした以外は、着色剤 1 と同様にして S2 で表わされる構造を有する着色剤 2 を得た。

30

【化 6】



ピリドン化合物(P2)

着色剤(S2)

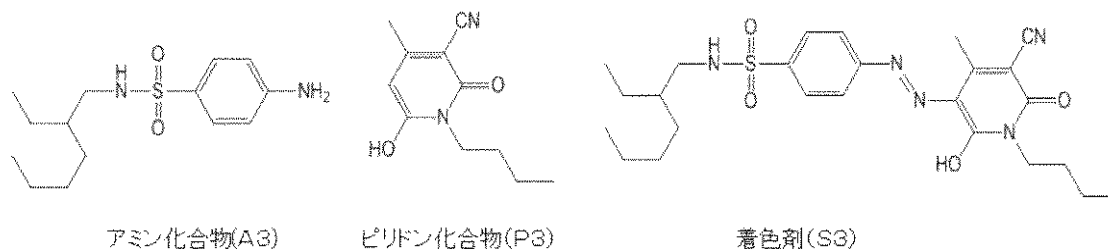
40

【0073】

< 着色剤 3 の合成 >

アミン化合物 (A1) であったところアミン化合物 (A3) にし、ピリドン化合物 (P1) であったところピリドン化合物 (P3) にした以外は、着色剤 1 と同様にして S3 で表わされる構造を有する着色剤 3 を得た。

【化 7】

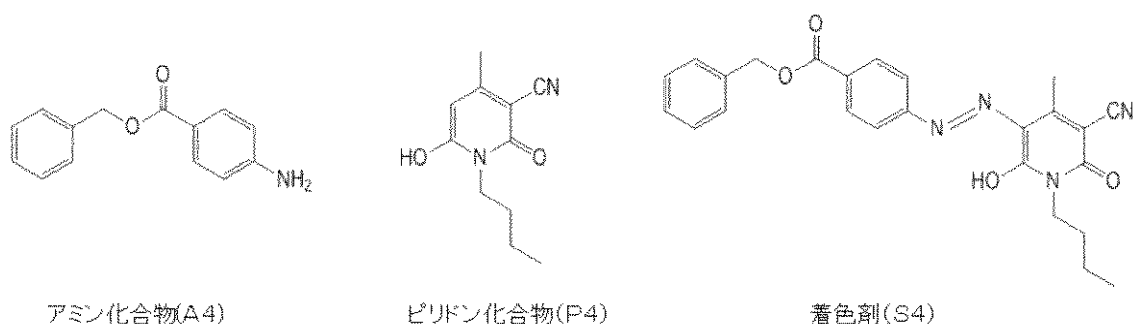


【 0 0 7 4 】

< 着色剤 4 の合成 >

アミン化合物 (A 1) であったところアミン化合物 (A 4) にし、ピリドン化合物 (P 1) であったところピリドン化合物 (P 4) にした以外は、着色剤 1 と同様にして S 4 で表わされる構造を有する着色剤 4 を得た。

【化 8】

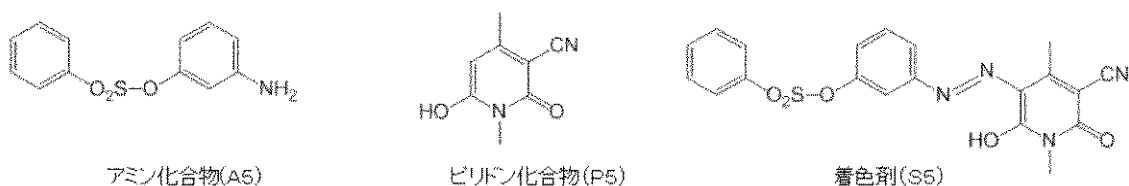


【 0 0 7 5 】

< 着色剤 5 の合成 >

アミン化合物 (A 1) であったところアミン化合物 (A 5) にし、ピリドン化合物 (P 1) であったところピリドン化合物 (P 5) にした以外は、着色剤 1 と同様にして S 5 で表わされる構造を有する着色剤 5 を得た。

【化 9】



【 0 0 7 6 】

< 結晶性ポリエステル 1 の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、および、減圧装置を備えた反応容器に、キシレン 100 . 0 部を窒素置換しながら加熱し、液温 140 で還流させた。該溶液へスチレン 100 . 0 部、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 6 . 0 部を混合したものを 3 時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を 3 時間攪拌した。その後、160、1 hPa にて、キシレンおよび残存スチレンを留去しポリスチレン (1) を得た。

【 0 0 7 7 】

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたポリスチレン (1) 100 . 0 部、有機溶媒としてキシレン 88 . 0 部、1 , 12 - ドデカンジオール 128 . 2 部にエステル化触媒としてチタン (IV) イソプロポキシド 0 . 43 部を加えて、窒素雰囲気下、150 で 4 時間反応させた。その後、セバシン酸 117 . 0 部を加えて 150 で 3 時間、180 で 4 時間反応させた。その後、さらに 180、1 hPa で所望の重量平均分子量 (Mw) となるまで反応させて結晶性ポリエステル 1 を得た。得られた結晶性ポリエステル 1 の物性を表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

< 結晶性ポリエステル 2 , 4 ~ 1 5 、 1 7 , 2 4 の製造 >

表 1 に示すように原料を変更すること以外は結晶性ポリエステル 1 の製造と同様にして結晶性ポリエステルを得た。得られた結晶性ポリエステルの物性を表 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

< 結晶性ポリエステル 3 の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸 1 3 0 . 0 部および、1 , 9 - ノナンジオール 1 1 3 . 0 部を添加して攪拌しながら温度 1 3 0 まで加熱した。エステル化触媒としてチタン (I V) イソプロポキシド 0 . 7 部を加えた後、温度 1 6 0 に昇温し 5 時間かけて縮重合した。その後、温度 1 8 0 に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させて結晶性ポリエステル 3 を得た。得られた結晶性ポリエステル 3 の物性を表 3 に示す。

10

【 0 0 8 0 】

< 結晶性ポリエステル 1 6 の製造 >

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸 1 0 0 . 0 部および、1 , 1 2 - ドデカンジオール 9 3 . 5 部を添加して攪拌しながら温度 1 3 0 まで加熱した。チタン (I V) イソプロポキシド 0 . 7 部を加えた後、温度 1 6 0 に昇温し 5 時間かけて縮重合した。アクリル酸 1 5 . 0 部、スチレン 1 4 0 . 0 部を 1 時間かけて滴下した。1 6 0 に保持したまま 1 時間攪拌を続けた後、8 . 3 k P a にて 1 時間スチレン系樹脂成分の単量体の除去を行った。その後 2 1 0 に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、結晶性ポリエステル 1 6 を得た。得られた結晶性ポリエステル 1 6 の物性を表 3 に示す。

20

【 0 0 8 1 】

< 結晶性ポリエステル 1 8 の製造 >

・ 非晶性ポリエステル A の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器にビスフェノール A - エチレンオキシド (B P A - E O) 6 部、ビスフェノール A - プロピレンオキシド (B P A - P O) 5 8 部、テレフタル酸 (T P A) 3 6 部、チタン (I V) イソプロポキシド 0 . 7 部を加えた後、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち昇温した後、2 0 0 で 1 2 時間から 2 0 時間反応させ、その後 2 3 0 で徐々に減圧し、所望の分子量になるまで反応させ、非晶性ポリエステル A を合成した。

30

【 0 0 8 2 】

・ 結晶性ポリエステル B の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、1 , 1 0 - デカンジカルボン酸 1 3 3 . 0 部および、1 , 1 0 - デカンジオール 1 1 1 . 0 部を添加して攪拌しながら温度 1 3 0 まで加熱した。エステル化触媒としてチタン (I V) イソプロポキシド 0 . 7 部を加えた後、温度 1 6 0 に昇温し減圧させながら所望の分子量となるまで反応させ、結晶性ポリエステル B を合成した。

【 0 0 8 3 】

・ 結晶性ポリエステル 1 8 の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、非晶性ポリエステル A を 3 0 部、結晶性ポリエステル B を 7 0 部を入れた後、チタン (I V) イソプロポキシド 0 . 7 部を入れ、容器内に窒素ガスを導入して不活性雰囲気中に保ち、昇温した後、2 1 5 で、5 時間共縮重合反応させ、その後 2 3 0 まで徐々に昇温を行い 2 時間攪拌し、結晶性ポリエステル 1 8 を合成した。得られた結晶性ポリエステル 1 8 の物性を表 3 に示す。

40

【 0 0 8 4 】

< 結晶性ポリエステル 2 0 ~ 2 3 の製造 >

表 2 に示すような原料を変更すること以外は結晶性ポリエステル 1 の製造と同様にして結晶性ポリエステルを得た。得られた結晶性ポリエステルの物性を表 3 に示す。

50

【 0 0 8 5 】

< 結晶性ポリエステル 19 の製造 >

・ 結晶性ポリエステル C の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、1, 10 - デカンジカルボン酸 100 . 0 部および、1, 10 - デカンジオール 120 . 0 部を添加して攪拌しながら温度 130 まで加熱した。エステル化触媒としてチタン (IV) イソプロポキシド 0 . 7 部を加えた後、温度 160 に昇温し減圧させながら所望の分子量となるまで反応させ、結晶性ポリエステル C を合成した。

【 0 0 8 6 】

・ 非晶性ポリウレタン D の製造

冷却管攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A - プロピレンオキサイド 2 モル付加物 235 部、エチレングリコール 10 部、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 254 部、MEK (メチルエチルケトン) 400 部、を入れ、85 で 4 時間反応させ、非晶性ポリウレタン D を合成した。

【 0 0 8 7 】

・ 結晶性ポリエステル 19 の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、および、減圧装置を備えた反応容器に、結晶性ポリエステル C を 105 部、非晶性ポリウレタン D を 72 部、酢酸エチル 400 部を仕込み、常圧下、80 で 5 時間反応させた後溶媒を除去して、結晶性ポリエステル 19 を得た。得られた結晶性ポリエステル 19 の物性を表 3 に示す。

【 0 0 8 8 】

【 表 1 】

表1

結晶性ポリエステル	ポリエステル部位				ポリスチレン部位		ポリエステル部位: ポリスチレン部位比率
	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	モノマー	質量部	
結晶性ポリエステル1	セバシン酸	117.0	1,12-ドデカンジオール	128.2	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル2	1,10-デカンジカルボン酸	124	1,12-ドデカンジオール	120	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル3	セバシン酸	130.0	1,9-ノナンジオール	113.0	-	-	-
結晶性ポリエステル4	セバシン酸	147	1,6-ヘキサジオール	95	スチレン	100.0	69:31
結晶性ポリエステル5	スベリン酸	139	1,6-ヘキサジオール	104	スチレン	100.0	69:31
結晶性ポリエステル6	1,10-デカンジカルボン酸	133	1,10-デカンジオール	111	スチレン	100.0	69:31
結晶性ポリエステル7	1,12-ドデカンジカルボン酸	131	1,12-ドデカンジオール	113	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル8	セバシン酸	117	1,12-ドデカンジオール	140	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル9	セバシン酸	117	1,12-ドデカンジオール	128	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル10	セバシン酸	117	1,12-ドデカンジオール	146	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル11	セバシン酸	116	1,12-ドデカンジオール	122	スチレン	100.0	70:30
結晶性ポリエステル12	セバシン酸	64	1,12-ドデカンジオール	70	スチレン	100.0	55:45
結晶性ポリエステル13	セバシン酸	283	1,12-ドデカンジオール	312	スチレン	100.0	85:15
結晶性ポリエステル14	セバシン酸	35	1,12-ドデカンジオール	38	スチレン	100.0	60:40
結晶性ポリエステル15	セバシン酸	450	1,12-ドデカンジオール	495	スチレン	100.0	90:10
結晶性ポリエステル16	セバシン酸	100.0	1,12-ドデカンジオール	93.5	スチレン/ アクリル酸	140.0/15.0	80:20
結晶性ポリエステル17	アジピン酸	129	1,6-ヘキサジオール	115	スチレン	100.0	71:29
結晶性ポリエステル24	セバシン酸	179	エチレングリコール	60	スチレン	100.0	70:30

【 0 0 8 9 】

【表 2】

表2

結晶性ポリエステル	結晶性部位	質量部	非晶性部位	質量部
結晶性ポリエステル18	結晶性ポリエステルB	70	非晶性ポリエステルA	30
結晶性ポリエステル19	結晶性ポリエステルC	105	非晶性ポリウレタンD	72
結晶性ポリエステル20	結晶性ポリエステルB	70	非晶性ポリエステルA	30
結晶性ポリエステル21	結晶性ポリエステルB	70	非晶性ポリエステルA	30
結晶性ポリエステル22	結晶性ポリエステルB	40	非晶性ポリエステルA	60
結晶性ポリエステル23	結晶性ポリエステルB	90	非晶性ポリエステルA	10

【 0 0 9 0 】

10

【表 3】

表3

結晶性ポリエステル	結晶性部位		非晶性部位	結晶性部位： 非晶性部位比率	Mw	Tm (°C)
	酸モノマー	アルコールモノマー				
結晶性ポリエステル1	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	22000	78
結晶性ポリエステル2	1,10-デカンジカルボン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	22000	80
結晶性ポリエステル3	セバシン酸	1,9-ノナンジオール	-	-	22000	67
結晶性ポリエステル4	セバシン酸	1,6-ヘキサジオール	スチレン	69:31	22000	78
結晶性ポリエステル5	スベリン酸	1,6-ヘキサジオール	スチレン	69:31	22000	54
結晶性ポリエステル6	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	スチレン	69:31	22000	72
結晶性ポリエステル7	1,12-ドデカンジカルボン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	22000	87
結晶性ポリエステル8	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	11000	78
結晶性ポリエステル9	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	45000	78
結晶性ポリエステル10	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	8000	78
結晶性ポリエステル11	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	70:30	55000	78
結晶性ポリエステル12	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	55:45	26000	75
結晶性ポリエステル13	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	85:15	21000	80
結晶性ポリエステル14	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	60:40	27000	72
結晶性ポリエステル15	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	90:10	21000	81
結晶性ポリエステル16	セバシン酸	1,12-ドデカンジオール	スチレン	80:20	35000	78
結晶性ポリエステル17	アジピン酸	1,6-ヘキサジオール	スチレン	71:29	22000	50
結晶性ポリエステル18	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	TPA/BPA-PO/ BPA-EQ	70:30	25000	67
結晶性ポリエステル19	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート /BPA-PO/エチレングリコール	70:30	25000	69
結晶性ポリエステル20	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	TPA/BPA-PO/ BPA-EQ	70:30	25000	67
結晶性ポリエステル21	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	TPA/BPA-PO/ BPA-EQ	70:30	55000	67
結晶性ポリエステル22	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	TPA/BPA-PO/ BPA-EQ	70:30	8000	67
結晶性ポリエステル23	1,10-デカンジカルボン酸	1,10-デカンジオール	TPA/BPA-PO/ BPA-EQ	40:60	35000	67
結晶性ポリエステル24	セバシン酸	エチレングリコール	スチレン	90:10	20000	78

20

30

【 0 0 9 1 】

< トナー粒子1の製造例 >

[着色剤分散液1の調製工程]

- ・スチレンモノマー (S T)
- ・アクリル酸 n - ブチル (B A) モノマー
- ・極性樹脂

2 7 0 部

9 0 部

2 0 部

(スチレン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、及び 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート
の共重合体、Mw = 1 4 8 0 0、Tg = 8 9、酸価 AV = 2 2 m g K O H / g、水
酸基価 OHv = 8 m g K O H / g)

- ・着色剤 1

2 0 部

- ・ピグメントイエロー 1 5 5 (P Y 1 5 5)

1 6 部

(Toner Yellow 4 G : クラリアント社)

上記材料をアトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 2 . 5 m m のジルコニアビー

50

ズ（200部）を用いて200rpm、25℃で180分間攪拌を行い、着色剤分散液を調製した。

【0092】

[トナー組成物溶解液の調製工程]

- ・着色剤分散液1 312部
- ・結晶性ポリエステル1 15部
- ・炭化水素系ワックス 21部

（フィッシャートロプシュワックス；HN P - 9）

- ・3，5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 3部

〔ボントロンE88（オリエント化学工業社製）〕

上記材料を混合して65℃に加温し、TKホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5，000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液1を得た。

【0093】

[トナー粒子1分散液の調製工程]

高速攪拌装置TKホモミキサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水900部に0.5M - Na₃PO₄水溶液150部、10% - 塩酸水溶液6.5部を投入後、TKホモミキサーを12，000rpmに調整して60℃に加温した。その後、1.0M - CaCl₂水溶液6.5部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0094】

次に、トナー組成物溶解液1へ重合開始剤1，1，3，3 - テトラメチルブチルパーオキシ2 - エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液25部を溶解し、十分に混合したのち上記水系媒体へ投入した。これを、温度62℃、N₂雰囲気下において、TKホモミキサーにて12，000rpmで10分間攪拌して重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度75℃に昇温し、7.5時間重合を行い、重合反応を終了した。次いで、減圧下で残存溶媒を留去し、水系媒体を冷却しトナー粒子1の分散液を得た。得られたトナー粒子1の重量平均粒径（D₄）は、6.3μmであった。また、着色剤1（式（1）で表わされる化合物）とPY155（イエロー顔料）との質量比率は、56/44であった。

【0095】

トナー粒子1の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。これを加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。次に、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。この洗浄操作を、三度繰り返したのち乾燥し、トナー粒子1を得た。トナー粒子1について表4 - 1に示す。

【0096】

<トナー粒子2～25、38，39の製造例>

トナー粒子1の製造例で、トナー粒子1の組成物を表4 - 1、表4 - 2のように変更した以外は同様にして、トナー粒子2～25、38，39を得た。なお、トナー粒子21において、着色剤2（式（1）で表わされる化合物）とPY155（イエロー顔料）との質量比率は、11/89であった。

【0097】

<トナー粒子26の製造例>

[着色剤分散液2の調製工程]

- ・トルエン 350部
- ・着色剤3 44部
- ・ピグメントイエロー155 35部

（Toner Yellow 4G：クラリアント社）

- ・3，5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 10部

〔ボントロンE88（オリエント化学工業社製）〕

上記材料をアトライター（三井鉱山社製）に導入し、半径 2.5 mm のジルコニアビーズ（200 部）を用いて 200 rpm、25 で 180 分間攪拌を行い、着色剤分散液 2 を調製した。

【0098】

[トナー組成物溶解液 2 の調製工程]

- ・着色剤分散液 2 250 部
- ・極性樹脂 25 部
- （スチレン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、及び 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート の共重合体、 $M_w = 14800$ 、 $T_g = 89$ 、酸価 $AV = 22 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価 $OH_v = 8 \text{ mg KOH/g}$ ）
- ・スチレンアクリル樹脂 450 部
- （スチレン：n - ブチルアクリレート = 75 : 25（質量比）の共重合物）（ $M_w = 30,000$ 、 $T_g = 55$ ）
- ・結晶性ポリエステル 1 25 部
- ・炭化水素系ワックス 35 部
- （フィッシュアトロプシュワックス；HN P - 9）

上記材料を混合して 65 に加温し、TK ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5,000 rpm にて 60 分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液 2 を得た。

【0099】

[トナー粒子分散液 2 の調製工程]

高速攪拌装置 TK ホモミキサーを備えた 2 リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水 1200 部に 0.5 M - Na_3PO_4 水溶液 300 部を投入後、TK ホモミキサーを 12,000 rpm に調整して 60 に加温した。その後、1.0 M - CaCl_2 水溶液 25.7 部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0100】

次に、トナー組成物溶解液 2 を上記水系媒体へ投入した。これを、温度 65、 N_2 雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 12,000 rpm で 30 分間攪拌してトナー組成物溶解液 2 の粒子を造粒した。次いで、減圧下で残存溶媒を留去し、水系媒体を冷却しトナー粒子分散液 2 を得た。得られたトナー粒子の重量平均粒径（ D_4 ）は、6.8 μm であった。

【0101】

トナー粒子分散液 2 に塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。これを加圧濾過器にて、0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。次に、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4 Mpa の圧力で洗浄した。この洗浄操作を、三度繰り返したのち乾燥し、トナー粒子 26 を得た。トナー粒子 26 のトナー粒子組成について表 3 に示す。

【0102】

<トナー粒子 29、34 ~ 37 の製造例>

トナー粒子 26 の製造例で、トナー粒子 1 の原料を表 4 - 1、表 4 - 2 のように変更した以外は同様にして、トナー粒子 29、34 ~ 37 を得た。

【0103】

<トナー粒子 27 の製造例>

- ・スチレンアクリル樹脂 95.0 部
- （スチレン：n - ブチルアクリレート = 75 : 25（質量比）の共重合物）（ $M_w = 30,000$ 、 $T_g = 55$ ）
- ・結晶性ポリエステル 1 5.0 部
- ・着色剤 1 5.0 部
- ・着色剤 4 4.0 部
- ・3,5 - ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 1.0 部

[ボントロン E 88（オリエント化学工業社製）]

・炭化水素系ワックス

5 . 0 部

(フィッシャートロプシュワックス ; H N P - 9)

上記の処方材料を、ヘンシェルミキサーでよく混合した後、温度 1 3 0 に設定した 2 軸混練機にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 2 m m 以下に粗粉碎し、粗粉碎物を得た。

【 0 1 0 4 】

得られた粗粉碎物を、ホソカワミクロン社製 A C M 1 0 を用いて、重量平均粒径 1 0 0 μ m に中粉碎し、得られた中粉碎物を機械式粉碎機 (ターボ工業社製 ; ターボミル T 2 5 0 - R S 型) を用いて微粉碎した。その後、得られた微粉碎物を、ホソカワミクロン社製ターボブレックス 1 0 0 A T P を用いて粗粒分級を行い、トナー粒子 2 7 を得た。得られたトナー粒子の重量平均粒径 (D 4) は、 6 . 7 μ m であった。トナー粒子 2 7 について表 4 - 1 に示す。

10

【 0 1 0 5 】

< トナー粒子 2 8 、 3 0 ~ 3 3 の製造例 >

トナー粒子 2 7 の製造例で、トナー粒子 2 7 の組成物を表 4 - 1 、表 4 - 2 のように変更した以外は同様にして、トナー粒子 2 8 、 3 0 ~ 3 3 を得た。

【 0 1 0 6 】

< 比較用トナー粒子 1 ~ 3 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で、トナー粒子 1 の組成物を表 4 - 2 のように変更した以外は同様にして、比較用トナー粒子 1 ~ 3 を得た。

20

【 0 1 0 7 】

【表 4 - 1】

表4-1

		樹脂成分				着色剤		粒径	ΔS P
		結着樹脂		結晶性樹脂					
	製造方法	種類	組成比※	種類	組成比※	種類	組成比※	D4 (μm)	
トナー粒子 1	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.4	0.28
トナー粒子 2	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル2	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.0	0.36
トナー粒子 3	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル3	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.29
トナー粒子 4	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	70.5/23.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	1.0	着色剤 2/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.0	0.28
トナー粒子 5	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	48.8/16.2/ 5.0	結晶性ポリエステル4	30.0	着色剤 2/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.2	0.28
トナー粒子 6	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	45.0/15.0/ 5.0	結晶性ポリエステル4	35.0	着色剤 2/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.0	0.2
トナー粒子 7	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル5	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.3	0.05
トナー粒子 8	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル6	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.4	0.28
トナー粒子 9	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル7	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.38
トナー粒子 1 0	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル2	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.2	0.36
トナー粒子 1 1	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	63.8/21.2/ 5.0	結晶性ポリエステル8	10.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.0	0.28
トナー粒子 1 2	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	63.8/21.2/ 5.0	結晶性ポリエステル9	10.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.28
トナー粒子 1 3	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	63.8/21.2/ 5.0	結晶性ポリエステル10	10.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.28
トナー粒子 1 4	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	63.8/21.2/ 5.0	結晶性ポリエステル11	10.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.3	0.28
トナー粒子 1 5	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル12	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.26
トナー粒子 1 6	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル13	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.2	0.3
トナー粒子 1 7	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル14	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.3	0.24
トナー粒子 1 8	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル15	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.3	0.34
トナー粒子 1 9	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル16	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.0	0.31
トナー粒子 2 0	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル17	5.0	着色剤 1/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.1	0.1
トナー粒子 2 1	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 2/ P Y 1 5 5	1.0/8.0	6.2	0.28
トナー粒子 2 2	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 2	10.0	6.1	0.28
トナー粒子 2 3	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 2	15.0	6.1	0.28
トナー粒子 2 4	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 3/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.3	0.28
トナー粒子 2 5	懸濁重合	S t / B A/ 極性樹脂	67.5/22.5/ 5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 2/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.4	0.28
トナー粒子 2 6	溶解懸濁	スチレンアクリル 樹脂/極性樹脂	90.0/5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤3/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.5	0.28
トナー粒子 2 7	熔融混練	スチレン アクリル樹脂	95.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤 1/ 着色剤4	5.0/4.0	6.5	0.28
トナー粒子 2 8	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル18	5.0	着色剤 3/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.7	0.19
トナー粒子 2 9	溶解懸濁	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル19	5.0	着色剤 3/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.6	0.3
トナー粒子 3 0	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル18	5.0	着色剤 3/ P Y 1 5 5	5.0/4.0	6.7	0.41

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

【表 4 - 2】

表4-2

		樹脂成分				着色剤		粒径	ΔSP
		結着樹脂		結晶性樹脂					
	製造方法	種類	組成比％	種類	組成比％	種類	組成比％	D4 (μm)	
トナー粒子30	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル18	5.0	着色剤3/ PY155	5.0/4.0	6.7	
トナー粒子31	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル18	0.5	着色剤3/ PY155	5.0/4.0	6.5	
トナー粒子32	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル19	35.0	着色剤3/ PY155	5.0/4.0	6.5	
トナー粒子33	熔融混練	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル18	5.0	着色剤1	15.0	6.6	
トナー粒子34	溶解懸濁	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル20	5.0	着色剤1/ PY155	5.0/4.0	6.5	
トナー粒子35	溶解懸濁	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル21	5.0	着色剤1/ PY155	5.0/4.0	6.4	
トナー粒子36	溶解懸濁	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル22	5.0	着色剤1/ PY155	5.0/4.0	6.5	
トナー粒子37	溶解懸濁	非晶性 ポリエステルA	95.0	結晶性ポリエステル23	5.0	着色剤1/ PY155	5.0/4.0	6.7	
トナー粒子38	懸濁重合	St/BA/ 極性樹脂	67.5/22.5 /5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤4/ PY155	5.0/4.0	6.5	
トナー粒子39	懸濁重合	St/BA/ 極性樹脂	67.5/22.5 /5.0	結晶性ポリエステル1	5.0	着色剤5/ PY155	5.0/4.0	6.4	
比較用トナー粒子1	懸濁重合	St/BA/ 極性樹脂	63.8/21.2 /5.0	結晶性ポリエステル24	10.0	着色剤3/ PY155	5.0/4.0	6.2	
比較用トナー粒子2	懸濁重合	St/BA/ 極性樹脂	71.3/23.7 /5.0	-	-	着色剤3/ PY155	5.0/4.0	6.3	
比較用トナー粒子3	懸濁重合	St/BA/ 極性樹脂	63.8/21.2 /5.0	結晶性ポリエステル1	10.0	PY155	8.0	6.2	

各組成比は樹脂成分の合計を100として算出

【0109】

以下の評価方法に従って、着色力と耐光性の評価を行った。

< 評価画像の出力 >

試験トナー粒子100部に、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を1.5部(数平均一次粒子径:10nm)添加し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で300秒間混合工程を行い、試験トナー(イエロートナー)を得た。

市販のカラーレーザープリンタSatera LBP7700C(キヤノン(株)社製)用のカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、試験トナー(150g)を充填した。また、Satera LBP7700C(キヤノン(株)社製)を一部改造し、定着機を外して未定着画像を出力できるように変更し、コントローラーにより画像濃度を調節可能にした。さらに、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するように改造した。上記カートリッジをプリンターに装着し、トナー載り量が0.30mg/cm²となるようにコントローラーを設定して、転写材中央に6.5cm×14.0cmの長方形のベタ画像の出力を行い評価画像とした。転写材は、レターサイズのHP LASERJET PAPER(ヒューレットパッカード社製、90.0g/m²)を用いた。

【0110】

< 着色力の評価方法 >

評価画像中の画像濃度を測定して着色力を評価した。尚、画像濃度の測定には「X-Riteカラー反射濃度計(color reflection densitometer X-Rite 404A)」を用いて測定した。原稿濃度が0.00の白下地部分とベタ画像部の相対濃度を測定し、ベタ画像部の右上、左上、中央、右下、左下の5点の濃度を測

10

20

30

40

50

定し、平均値を画像濃度として評価した。評価基準は以下の通りである。

- A：画像濃度が1.60以上で着色力に非常に優れる。
- B：画像濃度が1.50以上1.60未満で着色力に優れる。
- C：画像濃度が1.40以上1.50未満で着色力が良い。
- D：画像濃度が1.40未満で着色力に劣る。

【0111】

<耐光性の評価方法>

スーパー蛍光灯フェードメーター FL（スガ試験機社製）中にて強度80000（lux）の光を300時間照射し、光照射前後の画像濃度の残存率を求めた。その残存率の値から、以下の評価基準に基づき耐光性の評価を行った。なお、画像濃度は、上記着色力と同様にして測定した。

- A：画像濃度残存率が90%以上であり、耐光性に非常に優れる。
- B：画像濃度残存率が85%以上90%未満であり、耐光性に優れる。
- C：画像濃度残存率が75%以上85%未満であり、耐光性が良い。
- D：画像濃度残存率が75%未満であり、耐光性が劣る。

【0112】

<参考例1～27、実施例28～37、並びに参考例38および39>

参考例1～27、実施例28～37、並びに参考例38および39についてトナーとしてトナー粒子1～39（イエロートナー）を用いて着色力並びに耐光性の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0113】

<比較例1～3>

比較例について、比較用トナー粒子1～3を用いて着色力並びに耐光性の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0114】

10

20

【表 5】

表5

実施例	トナー	評価			
		着色力		耐光性	
		測定値	ランク	測定値	ランク
参考例 1	トナー粒子1	1.67	A	95	A
参考例 2	トナー粒子2	1.66	A	92	A
参考例 3	トナー粒子3	1.63	A	81	C
参考例 4	トナー粒子4	1.62	A	88	B
参考例 5	トナー粒子5	1.65	A	86	B
参考例 6	トナー粒子6	1.64	A	83	C
参考例 7	トナー粒子7	1.65	A	90	A
参考例 8	トナー粒子8	1.64	A	91	A
参考例 9	トナー粒子9	1.66	A	78	C
参考例 10	トナー粒子10	1.65	A	83	C
参考例 11	トナー粒子11	1.65	A	91	A
参考例 12	トナー粒子12	1.65	A	91	A
参考例 13	トナー粒子13	1.65	A	88	B
参考例 14	トナー粒子14	1.65	A	85	B
参考例 15	トナー粒子15	1.65	A	91	A
参考例 16	トナー粒子16	1.65	A	90	A
参考例 17	トナー粒子17	1.65	A	87	B
参考例 18	トナー粒子18	1.64	A	86	B
参考例 19	トナー粒子19	1.63	A	88	B
参考例 20	トナー粒子20	1.64	A	90	A
参考例 21	トナー粒子21	1.55	B	98	A
参考例 22	トナー粒子22	1.72	A	82	C
参考例 23	トナー粒子23	1.74	A	81	C
参考例 24	トナー粒子24	1.65	A	90	A
参考例 25	トナー粒子25	1.65	A	97	A
参考例 26	トナー粒子26	1.65	A	95	A
参考例 27	トナー粒子27	1.65	A	95	A
実施例 28	トナー粒子28	1.65	A	95	A
実施例 29	トナー粒子29	1.65	A	95	A
実施例 30	トナー粒子30	1.65	A	88	B
実施例 31	トナー粒子31	1.65	A	89	B
実施例 32	トナー粒子32	1.49	C	96	A
実施例 33	トナー粒子33	1.75	A	77	C
実施例 34	トナー粒子34	1.65	A	85	B
実施例 35	トナー粒子35	1.65	A	88	B
実施例 36	トナー粒子36	1.65	A	85	B
実施例 37	トナー粒子37	1.65	A	84	C
参考例 38	トナー粒子38	1.53	B	95	A
参考例 39	トナー粒子39	1.52	B	95	A
比較例 1	比較用トナー粒子1	1.65	A	72	D
比較例 2	比較用トナー粒子2	1.68	A	68	D
比較例 3	比較用トナー粒子3	1.38	D	98	A

10

20

30

40

フロントページの続き

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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2015-087764(JP,A)
特開2013-214058(JP,A)
特開2011-257706(JP,A)
特開2006-301395(JP,A)
特開2016-145857(JP,A)
特開2000-131874(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097
CAplus/REGISTRY(STN)