

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105243 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053029
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 14 日(14.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-042178 2010 年 2 月 26 日(26.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 龍史 (OHTA, Ryuji) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MAGENTA TONER

(54) 発明の名称: マゼンタトナー

(57) Abstract: Provided is a magenta toner combining high light-fastness and high image density. The magenta toner contains magenta colored resin granules containing a binder resin and magenta pigments. C.I. pigment red 31 and C.I. pigment red 269 are contained as the magenta pigments.

(57) 要約: 高耐光性と高画像濃度を両立させたマゼンタトナーを提供する。結着樹脂及びマゼンタ顔料を含有するマゼンタ着色樹脂粒子を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド 31 及び C. I. ピグメントレッド 269 を含有することを特徴とする、マゼンタトナー。



WO 2011/105243 A1

明 細 書

発明の名称：マゼンタトナー

技術分野

[0001] 本発明は、高耐光性と高画像濃度を両立させたマゼンタトナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧または溶剤蒸気などの種々の方式により定着される。

このような画像形成装置において、デジタルフルカラー複写機やデジタルフルカラープリンターが実用化されてきている。デジタルフルカラー複写機は、カラー画像原稿を、ブルー、グリーン及びレッドの各フィルターで色分解した後、オリジナルのカラー原稿に対応した20～70 μ mのドット径からなる静電潜像を、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各トナーを用いて現像し、減色混合作用を利用してフルカラー画像を形成する。

[0003] 近年、このフルカラー画像の高画質化、高精細化への要求はますます高くなってきている。特に、色の再現性を高めるために、インキによる印刷と同等の色相で印刷できることが望まれている。従来より、マゼンタトナーには、キナクリドン系着色剤、チオインジゴ系着色剤、キサンテン系着色剤、モノアゾ系着色剤、ペリレン系着色剤、及びジケトピロロピロール系着色剤等を単独又は混合して用いることが知られている。これらの中でも、耐候性、耐熱性及び透明性に優れている点から、キナクリドン系着色剤と他のマゼンタ着色剤を併用することが検討されている。

[0004] 特許文献1においては、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤を併用するマゼンタトナーが提案され、実施例において、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントバイオレット19及びC. I. ピグメントレッド150を含有するマゼンタトナーが開示されている。

[0005] 一方、キナクリドン系着色剤を用いなくて、他のマゼンタ着色剤であるモノアゾ系着色剤を２種以上併用する検討がなされている。

特許文献２においては、実施例において、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１及びＣ．Ｉ．ピグメントレッド１５０を含有するマゼンタトナー、並びに、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５０及びＣ．Ｉ．ピグメントレッド２６９を含有するマゼンタトナーが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００３－２０２７０６号公報

特許文献２：特開２００５－１０７１４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献１に開示されたマゼンタトナーは、他の顔料と比較して耐光性は向上するものの、画像濃度が低下する傾向にある。したがって、顔料を多量に使用する必要が生じ、そのためにコストが高い。一方、上記特許文献２に開示されたマゼンタトナーは、画像濃度は向上するものの耐光性が低下する傾向にある。

さらに、上記特許文献１又は特許文献２に開示されたマゼンタトナーは、いずれも、高温下において放置した後にトナーカートリッジからトナーが噴出したり、高温高湿環境下における耐久性が悪かったりする等、印字品質にも問題があった。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、高耐光性と高画像濃度を両立させたマゼンタ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

[0008] 本発明のマゼンタトナーは、結着樹脂及びマゼンタ顔料を含有するマゼンタ着色樹脂粒子を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ顔料として、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１及びＣ．Ｉ．ピグメントレッド２６９を

含有することを特徴とする。

[0009] このような構成のマゼンタトナーは、C. I. ピグメントレッド 31 及び C. I. ピグメントレッド 269 を共に含有するため、高耐光性と高画像濃度を両立させることができる。

[0010] 本発明においては、前記マゼンタ顔料の合計含有量を 100 質量%としたときの、前記 C. I. ピグメントレッド 31 の含有割合が 5～40 質量%、且つ、前記 C. I. ピグメントレッド 269 の含有割合が 60～95 質量%であることが好ましい。

[0011] このような構成のマゼンタトナーは、C. I. ピグメントレッド 31 及び C. I. ピグメントレッド 269 をそれぞれ適切な割合で含有するため、高耐光性と高画像濃度をより両立させることができる。

[0012] 本発明においては、前記マゼンタ顔料として、さらに C. I. ピグメントレッド 150 を含有し、且つ、前記マゼンタ顔料の合計含有量を 100 質量%としたときの、前記 C. I. ピグメントレッド 150 の含有割合が 35 質量%以下であることが好ましい。

[0013] このような構成のマゼンタトナーは、さらに C. I. ピグメントレッド 150 を適切な割合で含有するため、画像濃度をより高くすることができる。

[0014] 本発明においては、前記マゼンタ顔料が固溶体顔料であることが好ましい。

[0015] 本発明においては、前記結着樹脂 100 質量部と、前記マゼンタ顔料 1～10 質量部とを含有することが好ましい。

[0016] 本発明においては、前記マゼンタ着色樹脂粒子が、さらに帯電制御樹脂を含有してもよい。

[0017] 本発明においては、前記マゼンタ着色樹脂粒子がコアシェル構造を有するものであることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明のマゼンタトナーは、C. I. ピグメントレッド 31 及び C. I. ピグメントレッド 269 を共に含有するため、高耐光性と高画像濃度を両立

させることができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のマゼンタトナーは、結着樹脂及びマゼンタ顔料を含有するマゼンタ着色樹脂粒子を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド 31 及び C. I. ピグメントレッド 269 を含有することを特徴とする。

[0020] 以下、マゼンタ着色樹脂粒子の製造方法、当該製造方法により得られるマゼンタ着色樹脂粒子について、順に説明する。

[0021] 1. マゼンタ着色樹脂粒子の製造方法

一般に、着色樹脂粒子の製造方法は、粉碎法等の乾式法、並びに乳化重合凝集法、分散重合法、懸濁重合法、及び溶解懸濁法等の湿式法に大別され、細線再現性などの印字特性に優れたトナーが得られ易いことから湿式法が好ましい。湿式法の中でも、ミクロンオーダーで比較的小さい粒径分布を持つトナーが得られ易いことから、乳化重合凝集法、分散重合法、及び懸濁重合法等の重合法が好ましく、重合法の中でも懸濁重合法がより好ましい。

[0022] 上記乳化重合凝集法は、乳化させた重合性単量体を重合し、樹脂微粒子エマルジョンを得て、着色剤分散液等と凝集させ、着色樹脂粒子を製造する方法である。また、上記溶解懸濁法は、結着樹脂や着色剤等のトナー成分を有機溶媒に溶解又は分散した溶液を水系媒体中で液滴形成し、当該有機溶媒を除去して着色樹脂粒子を製造する方法である。本発明においては、上記の公知の方法をそれぞれ用いることができる。

[0023] 本発明のマゼンタ着色樹脂粒子は、湿式法、又は乾式法を採用して製造することができる。湿式法の中でも好ましい（A）懸濁重合法を採用し、または乾式法の中でも代表的な（B）粉碎法を採用して着色樹脂粒子を製造する場合、以下のようなプロセスにより行われる。

[0024] （A）懸濁重合法

（A-1）重合性単量体組成物の調製工程

先ず、重合性単量体、マゼンタ顔料、及び帯電制御剤、さらに必要に応じ

て離型剤等のその他の添加物を、混合、溶解して重合性単量体組成物の調製を行う。重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えばメディア式分散機を用いて行う。

[0025] 本発明において、重合性単量体とは、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、モノビニル単量体を用いることが好ましい。モノビニル単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、及び α -メチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸、及びメタクリル酸；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2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；等が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記モノビニル単量体のうち、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に用いられる。

[0026] 重合性単量体の一部として、トナーの保存性（耐ブロッキング性）を改善するために、上記モノビニル単量体と共に、任意の架橋性の重合性単量体を用いることが好ましい。架橋性の重合性単量体とは、2つ以上の重合可能な官能基を有するモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等のジビニル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、及びジメチロールプロパンテトラアクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物；等が挙げられる。

これらの架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明では、架橋性の重合性単量体を、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常０．１～５質量部、好ましくは０．３～２質量部の割合で用いることが望ましい。

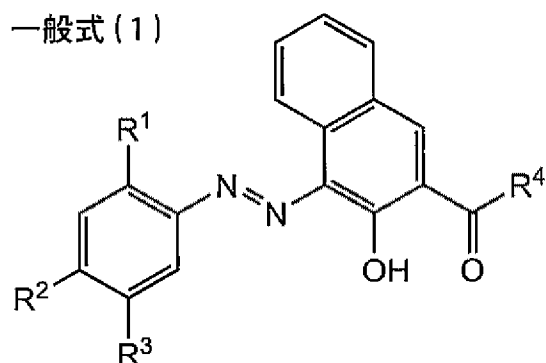
[0027] また、重合性単量体の一部として、トナーの保存性と低温定着性とのバランスを向上させるために、上記モノビニル単量体と共に、任意のマクロモノマーを用いることが好ましい。マクロモノマーとは、分子鎖の末端に重合可能な炭素－炭素不飽和結合を有し、数平均分子量（ M_n ）が、通常１，０００～３０，０００の反応性のオリゴマーまたはポリマーのことをいう。マクロモノマーとして、重合性単量体を重合して得られる重合体（結着樹脂）のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い T_g を有するオリゴマーまたはポリマーを用いることが好ましい。

本発明では、マクロモノマーを、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常０．０１～１０質量部、好ましくは０．０３～５質量部、さらに好ましくは０．１～２質量部の割合で用いることが望ましい。

[0028] マゼンタ顔料としては、いずれもモノアゾ系顔料の一種である、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１及びＣ．Ｉ．ピグメントレッド２６９を使用する。

モノアゾ系顔料は、下記一般式（１）に示すような分子骨格を有する。

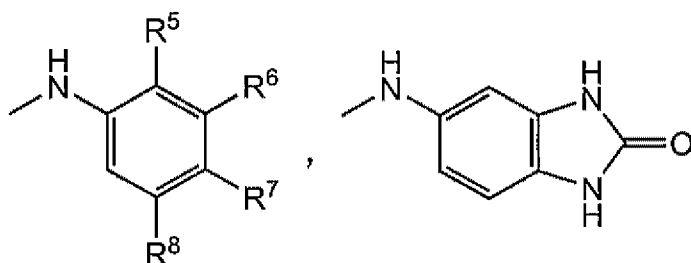
[0029] [化１]



（上記一般式（１）中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アニリド及びスルファモイル基から

なる群から選ばれる置換基を示す。R⁴は、ヒドロキシル基、アミノ基、及び、下記に示す置換基からなる群から選ばれる置換基を示す。下記に示す置換基中のR⁵～R⁸は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基及びニトロ基からなる群から選ばれる置換基を示す。)

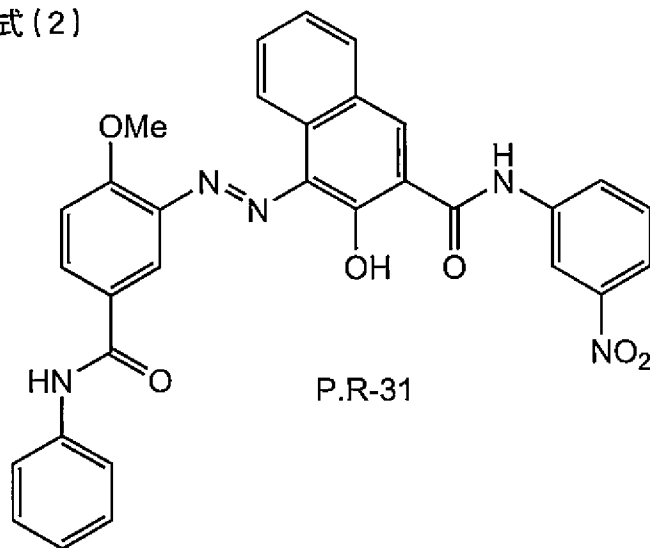
[0030] [化2]



[0031] C. I. ピグメントレッド 31 (以下、P. R-31 と称する場合がある) の化学構造は、下記式 (2) で示される。

[0032] [化3]

式 (2)

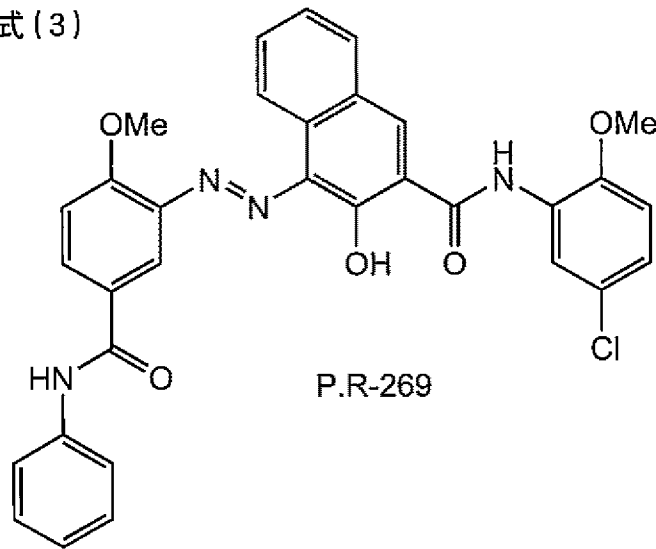


[0033] C. I. ピグメントレッド 269 (以下、P. R-269 と称する場合がある) の化学構造は、下記式 (3) で示される。

[0034]

[化4]

式(3)



[0035] 本発明のマゼンタトナーは、P. R-31とP. R-269を共に含有するため、高耐光性と高画像濃度を両立させることができる。また、P. R-31とP. R-269を共に使用することで、高温放置後の噴出しが抑制され、高温高湿（H/H）環境下における耐久性能が改善される。

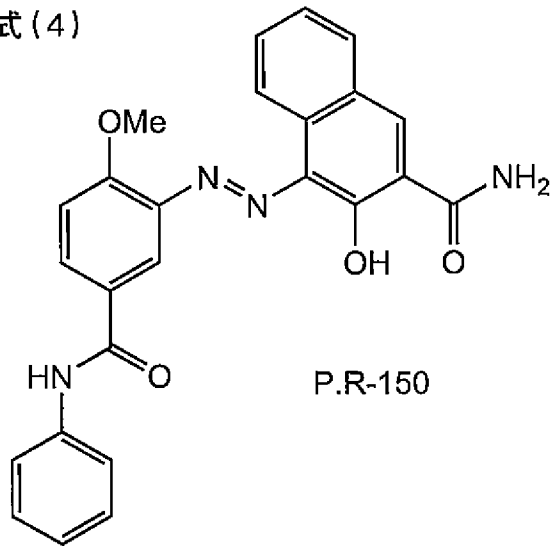
[0036] マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、P. R-31の含有割合が5～40質量%、且つ、P. R-269の含有割合が60～95質量%であることが好ましい。P. R-31の含有割合が5質量%未満である場合には、画像濃度を高く保つことが難しい。P. R-269の含有割合が60質量%未満である場合には、高い耐光性を維持することができないおそれがある。

マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、P. R-31の含有割合が5～35質量%、且つ、P. R-269の含有割合が65～95質量%であることが特に好ましく、P. R-31の含有割合が10～35質量%、且つ、P. R-269の含有割合が65～90質量%であることがさらに好ましい。

[0037] マゼンタ顔料として、さらにC. I. ピグメントレッド150を使用することが好ましい。C. I. ピグメントレッド150（以下、P. R-150と称する場合がある）の化学構造は、下記式（4）で示される。

[0038] [化5]

式(4)



[0039] 本発明においてマゼンタ顔料として、さらにP. R-150を使用することにより、より高い画像濃度が実現できる。

マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、P. R-150の含有割合が35質量%以下であることが好ましい。P. R-150の含有割合が35質量%を超えた値であるとする、P. R-150の含有割合が高すぎるために、P. R-269の含有割合が低く抑えられるおそれがあり、その結果高い耐光性を維持することができないおそれがある。

P. R-150を使用する場合には、マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、P. R-31、P. R-269及びP. R-150の含有割合が、それぞれ5～35質量%、60～90質量%及び5～30質量%であることがより好ましく、それぞれ10～30質量%、60～80質量%及び10～30質量%であることがさらに好ましい。

[0040] マゼンタ顔料は、固溶体顔料であることが好ましい。

固溶体とは、ある物質の中に、他の物質が原子や分子を単位として不規則に入り込んだ状態の固体のことをいう。

マゼンタ顔料トナー中で、2種類以上のモノアゾ系マゼンタ顔料が固溶体であることにより、異なるモノアゾ系マゼンタ顔料同士を分子単位から微結晶単位で混在化させることが可能となる。したがって、異なるモノアゾ系マ

ゼンタ顔料間の相互作用に基づく共存効果により、個々のモノアゾ系マゼンタ顔料が元来有する発色性以上の発色性が得られる、又は、異なるモノアゾ系マゼンタ顔料同士が、互いに顔料結晶の成長を抑制し合うことで、トナーとして使用するのに好適な顔料粒子形状となる等の理由により、トナー粒子に望ましい発色性が付与されると推定できる。

[0041] 本発明では、マゼンタ顔料は、結着樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 1 ～ 10 質量部の割合で含有することが望ましい。この量が少ないと画像濃度が低くなることがあり、逆に多いと定着性が低下することがある。そのため本発明では、マゼンタ顔料は、モノビニル単量体 100 質量部に対して、好ましくは 1 ～ 10 質量部の割合で用いることが望ましい。

[0042] その他の添加物として、トナーの定着ロールからの剥離性を向上させるために、離型剤を用いることが好ましい。

離型剤としては、一般にトナー用の離型剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、及び低分子量ポリブチレン等のポリオレフィンワックス；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、及びホホバ等の天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、及びペトロラタム等の石油ワックス；モンタン、セレシン、及びオゾケライト等の鉱物ワックス；フィッシュアトロプシユワックス等の合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、及びペンタエリスリトールテトララウレート等のペンタエリスリトールエステル、並びに、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、及びジペンタエリスリトールヘキサラウレート等のジペンタエリスリトールエステル等の多価アルコールエステル化合物；等が挙げられる。これらの離型剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明では、離型剤を、モノビニル単量体 100 質量部に対して、通常 0 . 1 ～ 30 質量部、好ましくは 1 ～ 20 質量部の割合で用いることが望まし

い。この量が少ないと十分な離型性が得られないことがあり、逆に多いとトナーの保存性が低下することがある。

[0043] その他の添加物として、トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。

帯電制御剤としては、一般にトナー用の帯電制御剤として用いられているものであれば、特に限定されないが、帯電制御剤の中でも、重合性単量体との相溶性が高く、安定した帯電性（帯電安定性）をトナー粒子に付与させることができることから、正帯電性又は負帯電性の帯電制御樹脂が好ましく、さらに、正帯電性トナーを得る観点からは、正帯電性の帯電制御樹脂がより好ましく用いられる。

正帯電性の帯電制御剤の例としては、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩、トリアミノトリフェニルメタン化合物及びイミダゾール化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのポリアミン樹脂、並びに4級アンモニウム基含有共重合体、及び4級アンモニウム塩基含有共重合体等が挙げられる。

負帯電性の帯電制御剤の例としては、Cr、Co、Al、及びFe等の金属を含有するアゾ染料、サリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのスルホン酸基含有共重合体、スルホン酸塩基含有共重合体、カルボン酸基含有共重合体及びカルボン酸塩基含有共重合体等が挙げられる。

本発明では、帯電制御剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.03～8質量部の割合で用いることが望ましい。帯電制御剤の添加量が、0.01質量部未満の場合にはカブリが発生することがある。一方、帯電制御剤の添加量が10質量部を超える場合には印字汚れが発生することがある。

[0044] その他の添加物として、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、t-オードデシルメルカプタン、

n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、及び2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、N、N'-ジメチル-N、N'-ジフェニルチウラムジスルフィド、N、N'-ジオクタデシル-N、N'-ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明では、分子量調整剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いることが望ましい。

[0045] (A-2) 懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

上記（A-1）重合性単量体組成物の調製工程を経て得られる重合性単量体組成物を、水系分散媒体中に懸濁させて懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を得る。ここで、懸濁とは、水系分散媒体中で重合性単量体組成物の液滴を形成させることを意味する。液滴形成のための分散処理は、例えば、インライン型乳化分散機（荏原製作所社製、商品名：エバラマイルダー）、高速乳化・分散機（特殊機化工業社製、商品名：T. K. ホモミクサー MARK II型）等の強撹拌が可能な装置を用いて行うことができる。

[0046] 本発明では液滴形成において、着色樹脂粒子の粒径コントロール、及び円形度を向上させるために、水系分散媒体中に分散安定化剤を含有させて用いることが好ましい。

水系分散媒体は、水単独でもよいが、低級アルコール、及び低級ケトン等の水に溶解可能な溶剤と併用して用いることもできる。

[0047] 分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物、並びに、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸

化第二鉄等の金属水酸化物などの金属化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子化合物；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤等の有機高分子化合物；等が挙げられる。

[0048] 上記分散安定化剤の中でも、酸溶液に溶解する難水溶性の金属水酸化物（難水溶性無機化合物）のコロイドを含有する分散安定化剤が好ましく用いられる。上記分散安定化剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることもできる。

分散安定化剤の添加量は、重合性単量体１００質量部に対して０．１～２０質量部であることが好ましく、０．２～１０質量部であることがより好ましい。

[0049] 重合性単量体組成物の重合に用いられる重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩；４，４′－アゾビス（４－シアノバレリク酸）、２，２′－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、２，２′－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、及び２，２′－アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、及びｔ－ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；等が挙げられる。これらの中でも、有機過酸化物が好ましく用いられる。有機過酸化物を用いると臭気が少なく、画質に優れるトナーを得ることができる。

[0050] 重合開始剤は、重合性単量体組成物に直接添加してもよく、重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に分散させた後、液滴形成前の段階で添加してもよい。

重合開始剤の添加量は、モノビニル単量体１００質量部に対して０．１～

20質量部であることが好ましく、0.3～15質量部であることがより好ましく、1.0～10質量部であることがさらに好ましい。この量が少ないと定着性が低下することがあり、逆に多いと保存性が低下することがある。

[0051] (A-3) 重合工程

上記(A-2)懸濁液を得る工程(液滴形成工程)により得られた、所望の懸濁液(重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散媒体)を、加熱し、重合を開始し、着色樹脂粒子の水分散液が得られる。

本発明における重合温度は、50℃以上であることが好ましく、60～98℃であることがより好ましい。また、本発明における重合時間は、1～20時間であることが好ましく、2～15時間であることがより好ましい。

なお、重合性単量体組成物の液滴を安定に分散させた状態で重合を行うために、本重合工程においても上記(A-2)懸濁液を得る工程(液滴形成工程)に引き続き、攪拌による分散処理を行いながら重合反応を進行させてもよい。

[0052] 本発明において、重合工程により得られる着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の着色樹脂粒子とすることが好ましい。

コアシェル型の着色樹脂粒子は、低軟化点の物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、トナーの定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

[0053] 上記コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては、特に制限はなく従来公知の方法によって製造することができる。in situ重合法や相分離法が、製造効率の観点から好ましい。

[0054] in situ重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体(シェル用重合性単量体)とシェル用重合開始剤を添加し、

重合を行うことでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

[0055] シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様のものを用いることができる。その中でも、スチレン、メチルメタクリレート等の T_g が 80°C を超える重合体を得られる単量体を、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0056] シェル用重合性単量体の重合に用いるシェル用重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス(2-メチルーN-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、及び2, 2'-アゾビス(2-メチルーN-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等の水溶性のアゾ化合物；等の重合開始剤を挙げることができる。

本発明において用いるシェル用重合開始剤の添加量は、シェル用重合性単量体100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。

[0057] シェル層の重合温度は、 50°C 以上であることが好ましく、 $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。また、シェル層の重合時間は、1～20時間であることが好ましく、2～15時間であることがより好ましい。

[0058] (A-4) 洗浄、濾過、脱水、及び乾燥工程

上記(A-3)重合工程後に得られる着色樹脂粒子の水分散液は、常法に従い、洗浄、濾過、脱水、及び乾燥の一連の操作を、必要に応じて数回繰り返し行われることが好ましい。

[0059] 先ず、着色樹脂粒子の水分散液中に残存する分散安定化剤を除去するために、着色樹脂粒子の水分散液に、酸又はアルカリを添加し洗浄を行う。

使用した分散安定化剤が、酸に可溶な無機化合物である場合、着色樹脂粒子水分散液へ酸を添加し、一方、使用した分散安定化剤が、アルカリに可溶な無機化合物である場合、着色樹脂粒子水分散液へアルカリを添加する。

[0060] 分散安定化剤として、酸に可溶な無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子水分散液へ酸を添加し、 pH を6.5以下に調整することが好ましい。よ

り好適にはpH6以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、及び蟻酸、酢酸等の有機酸を用いることができるが、分散安定化剤の除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0061] (B) 粉砕法

粉砕法を採用してマゼンタ着色樹脂粒子を製造する場合、以下のようなプロセスにより行われる。

先ず、結着樹脂、マゼンタ顔料、及び帯電制御剤、さらに必要に応じて添加される離型剤等のその他の添加物を混合機、例えば、ボールミル、V型混合機、ヘンシェルミキサー（：商品名）、高速ディゾルバ、インターナルミキサー、フォールバーク等を用いて混合する。次に、上記により得られた混合物を、加圧ニーダー、二軸押出混練機、ローラ等を用いて加熱しながら混練する。得られた混練物を、ハンマーミル、カッターミル、ローラミル等の粉砕機を用いて、粗粉砕する。更に、ジェットミル、高速回転式粉砕機等の粉砕機を用いて微粉砕した後、風力分級機、気流式分級機等の分級機により、所望の粒径に分級して粉砕法による着色樹脂粒子を得る。

[0062] なお、粉砕法で用いる結着樹脂、マゼンタ顔料、及び帯電制御剤、さらに必要に応じて添加される離型剤等のその他の添加物は、前述の（A）懸濁重合法で挙げたものを用いることができる。また、粉砕法により得られるマゼンタ着色樹脂粒子は、前述の（A）懸濁重合法により得られるマゼンタ着色樹脂粒子と同じく、*in situ*重合法等の方法によりコアシェル型の着色樹脂粒子とすることもできる。

[0063] 結着樹脂としては、他にも、従来からトナーに広く用いられている樹脂を使用することができる。粉砕法で用いられる結着樹脂としては、具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂等を例示することができる。

[0064] 2. マゼンタ着色樹脂粒子

前述の（A）懸濁重合法、又は（B）粉砕法等の製造方法により、マゼン

タ着色樹脂粒子が得られる。

以下、トナーを構成するマゼンタ着色樹脂粒子（以下、単に着色樹脂粒子と称する場合がある）について述べる。なお、以下で述べるマゼンタ着色樹脂粒子は、コアシェル型のものと、そうでないものの両方を含む。

[0065] トナーを構成する着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は、画像再現性の観点から、 $4 \sim 12 \mu m$ であることが好ましく、 $5 \sim 11 \mu m$ であることがより好ましく、 $6 \sim 10 \mu m$ であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v が、上記範囲未満である場合には、トナーの流動性が低下し、カブリ等による画質の劣化が起り易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。一方、上記着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v が、上記範囲を超える場合には、得られる画像の解像度が低下し易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。

[0066] また、上記着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v と個数平均粒径 D_n との比である粒径分布 D_v/D_n は、画像再現性の観点から、 $1.0 \sim 1.3$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 1.25$ であることがより好ましく、 $1.0 \sim 1.2$ であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の粒径分布 D_v/D_n が、上記範囲を超える場合には、トナーの流動性が低下し、カブリ等による画質の劣化が起り易くなり、印字性能に悪影響を及ぼす場合がある。

なお、着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v 、及び個数平均粒径 D_n は、粒径測定機を用いて測定される値である。

[0067] 体積平均粒径 D_v の測定方法、及び、粒径分布 D_v/D_n の算出方法としては、以下に示す方法を例示できる。なお、 D_v の測定方法、 D_v/D_n の算出方法は、必ずしも以下の方法に限定されることはない。

まず、着色樹脂粒子を約 $0.1 g$ 秤量し、ビーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸水溶液（富士フイルム社製、商品名：ドライウエル） $0.1 mL$ を加える。そのビーカーへ、更にアイソトンIIを $10 \sim 30 mL$ 加え、 $20 W (Watt)$ の超音波分散機で3分間分散させた後、

粒径測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）を用いて、アパーチャー径； $100\mu\text{m}$ 、媒体；アイソトンII、測定粒子個数；100,000個の条件下で、着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v 、及び個数平均粒径 D_n を測定し、粒径分布 D_v/D_n を算出する。

[0068] 本発明のマゼンタトナーは、上記マゼンタ着色樹脂粒子を、そのままマゼンタトナーとすることもできるが、マゼンタトナーの帯電性、流動性、及び保存性等を調整する観点から、上記マゼンタ着色樹脂粒子を、外添剤と共に混合攪拌して外添処理を行うことにより、マゼンタ着色樹脂粒子の表面に、外添剤を付着させて1成分トナーとしてもよい。

なお、1成分トナーは、さらにキャリア粒子と共に混合攪拌して2成分現像剤としてもよい。

[0069] 外添処理を行う攪拌機は、マゼンタ着色樹脂粒子の表面に外添剤を付着させることができる攪拌装置であれば特に限定されず、例えば、FMミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、スーパーミキサー（：商品名、川田製作所社製）、Qミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、メカノフュージョンシステム（：商品名、ホソカワミクロン社製）、及びメカノミル（：商品名、岡田精工社製）等の混合攪拌が可能な攪拌機を用いて外添処理を行うことができる。

[0070] 外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、及び／又は酸化セリウム等からなる無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコーン樹脂、及び／又はメラミン樹脂等からなる有機微粒子；等が挙げられる。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、無機微粒子の中でも、シリカ、及び／又は酸化チタンが好ましく、特にシリカからなる微粒子が好適である。

なお、これらの外添剤は、それぞれ単独で用いることもできるが、2種以上を併用して用いることが好ましい。

[0071] 本発明では、外添剤を、マゼンタ着色樹脂粒子100質量部に対して、通常、0.05～6質量部、好ましくは0.2～5質量部の割合で用いること

が望ましい。この量が少ないと転写残が発生することがあり、逆に多いとカブリが発生することがある。

実施例

[0072] 以下に、本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

[0073] 1. マゼンタ顔料組成物の製造

＜マゼンタ顔料組成物（１）＞

３－アミノ－４－メトキシベンズアニライド４６質量部を水１０００質量部に分散させ、５℃以下の温度条件下で３５％－希塩酸６０質量部を加えて２０分間攪拌した。その後、３０％－亜硝酸ナトリウム水溶液５０質量部を加えて６０分間攪拌した後、スルファミン酸２質量部を加えて過剰の亜硝酸を消去分解した。更に酢酸ナトリウム５０質量部と９０％－酢酸７５質量部を添加し、ジアゾニウム塩水溶液を調製した。

[0074] これとは別に、５℃以下の温度条件下でＮ－（３－ニトロフェニル）－３－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボキシアミド６質量部とＮ－（５－クロロ－２－メトキシフェニル）－３－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボキシアミド５１質量部とを、水酸化ナトリウム２５質量部と共に水１０００質量部に溶解させた後、塩化カルシウム水溶液と、顔料組成物の粒径調整剤としてアニオン性界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸を適量添加し、カップラー水溶液を調製した。

[0075] 次いで、前記カップラー水溶液に前記ジアゾニウム塩水溶液を攪拌しながら一括投入し、２０℃以下の温度を維持しながらｐＨ５．５の条件下でカップリング反応を行い、更に、９０℃以上の温度条件下で加熱熟成処理を行い、マゼンタ粗顔料組成物（１）を得た。

[0076] 前記マゼンタ粗顔料組成物（１）を濾別した後、得られた顔料組成物ケーキを水酸化ナトリウム水溶液中に再分散させ、アルカリ洗浄を行った。アルカリ洗浄後、再度、粗顔料組成物（１）を濾別回収し、これを十分に水洗浄

した。この操作を数回繰り返した後、高温下で乾燥し、微粉碎を行うことにより、C. I. ピグメントレッド 31（以下、P. R-31 と称する場合がある）及び C. I. ピグメントレッド 269（以下、P. R-269 と称する場合がある）を、10 : 90 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物（1）を得た。

[0077] <マゼンタ顔料組成物（2）>

3-アミノ-4-メトキシベンズアニライドの添加量を 47 質量部に変えてジアゾニウム塩水溶液を調製し、N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 17 質量部、N-（5-クロロ-2-メトキシフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 40 質量部に変えてカップラー水溶液を調製したこと以外は、前記マゼンタ顔料組成物（1）と同様に調製し、P. R-31 及び P. R-269 を、30 : 70 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物（2）を得た。

[0078] <マゼンタ顔料組成物（3）>

3-アミノ-4-メトキシベンズアニライドの添加量を 51 質量部に変えてジアゾニウム塩水溶液を調製し、N-（3-ニトロフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 12 質量部、N-（5-クロロ-2-メトキシフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 37 質量部に変え、さらに、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドを 12 質量部加えてカップラー水溶液を調製したこと以外は、前記マゼンタ顔料組成物（1）と同様に調製し、P. R-31、P. R-269 及び C. I. ピグメントレッド 150（以下、P. R-150 と称する場合がある）を、20 : 65 : 15 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物（3）を得た。

[0079] <マゼンタ顔料組成物（4）>

3-アミノ-4-メトキシベンズアニライドの添加量を 55 質量部に変えてジアゾニウム塩水溶液を調製し、N-（5-クロロ-2-メトキシフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 40 質量部に変えてカップラー水溶液を調製したこと以外は、前記マゼンタ顔料組成物（1）と同様に調製し、P. R-31、P. R-269 及び C. I. ピグメントレッド 150（以下、P. R-150 と称する場合がある）を、20 : 65 : 15 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物（4）を得た。

ル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 23 質量部に変え、さらに、N - (3 - ニトロフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドに代えて 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドを 26 質量部加えてカップラー水溶液を調製したこと以外は、前記マゼンタ顔料組成物 (1) と同様に調製し、P. R - 269 及び P. R - 150 を 40 : 60 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物 (4) を得た。

[0080] <マゼンタ顔料組成物 (5)>

3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニライドの添加量を 55 質量部に変えてジアゾニウム塩水溶液を調製し、N - (3 - ニトロフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドの添加量を 25 質量部に変え、さらに、N - (5 - クロロ - 2 - メトキシフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドに代えて 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドを 24 質量部加えてカップラー水溶液を調製したこと以外は、前記マゼンタ顔料組成物 (1) と同様に調製し、P. R - 31 及び P. R - 150 を 45 : 55 の質量比で含有した固溶体であるマゼンタ顔料組成物 (5) を得た。

[0081] 2. マゼンタトナーの製造

<実施例 1>

モノビニル単量体としてスチレン 65 部とアクリル酸ブチル 25 部、前記マゼンタ顔料組成物 (1) 5 部、及び、アルミニウム系カップリング剤 (アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート; 味の素ファインテクノ社製、商品名「AL-M」) 0.2 部を入れ、攪拌して、重合性単量体混合物を調製し、メディア型分散機にて分散処理を行い、マゼンタ顔料組成物を微細に分散した。

[0082] 次に、マゼンタ顔料組成物が微細に分散している重合性単量体分散液 95.2 部に、モノビニル単量体としてスチレン 10 部、帯電制御剤 (スチレン / アクリル樹脂、藤倉化成株式会社製、商品名「FCA-207P」) 5 部

、離型剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 8 部、分子量調整剤として *t*-ドデシルメルカプタン 1. 2 部、及び架橋性単量体としてジビニルベンゼン 0. 4 部を添加し、攪拌溶解して重合性単量体組成物を調製した。

[0083] 他方、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム 8. 5 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 6 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド水系分散媒体液を調製した。

[0084] 上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド水系分散媒体液に、上記重合性単量体組成物を投入し、攪拌後、重合開始剤として *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチル O」）5 部をさらに投入し、インライン型乳化分散機を用いて、周速 40 m/s、循環回数 θ を 10 回の条件下で、高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を形成した。

[0085] 重合性単量体組成物の液滴が分散した水系分散媒体液を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、90℃で重合反応を開始させた。重合転化率がほぼ 100%に達した後、重合温度はそのままにして、シェル用重合性単量体のメチルメタアクリレート 2 部と、イオン交換水 10 部に溶解した 2, 2'-アゾビス（2-メチルー-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）（和光純薬工業株式会社製、商品名「VA086」）0. 1 部を添加し、90℃で 3 時間反応を継続した後、反応を停止し、コア-シェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子の水分散液を得た。水分散液の pH は、9. 5 であった。

[0086] 上記により得たマゼンタ着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により水分散液の pH を 6 以下とし、濾過により水を分離した。その後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して、10 分間攪拌を行い、水洗浄を行った。濾過、脱水、水洗浄を数回繰り返し行ってからマゼンタ着色樹脂粒子を濾過分離して、湿潤したマゼンタ着色樹脂粒子を得た。湿潤し

たマゼンタ着色樹脂粒子を温度 45℃で真空乾燥し、マゼンタ着色樹脂粒子を得た。

[0087] 上記により得られたマゼンタ着色樹脂粒子 100 部に、疎水化処理されたシリカ微粒子（キャボット社製、製品名「TG820F」）0.7 部と、疎水化処理されたシリカ微粒子（日本アエロジル社製、製品名：NEA50）1.5 部を添加して FM ミキサーを用いて混合し、実施例 1 のマゼンタトナーを調製した。

[0088] <実施例 2>

マゼンタ顔料組成物（1）をマゼンタ顔料組成物（2）に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製し、実施例 2 のマゼンタトナーを調整した。

[0089] <実施例 3>

マゼンタ顔料組成物（1）をマゼンタ顔料組成物（3）に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製し、実施例 3 のマゼンタトナーを調整した。

[0090] <比較例 1>

マゼンタ顔料組成物（1）をマゼンタ顔料組成物（4）に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製し、比較例 1 のマゼンタトナーを調整した。

[0091] <比較例 2>

マゼンタ顔料組成物（1）をマゼンタ顔料組成物（5）に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製し、比較例 2 のマゼンタトナーを調整した。

[0092] <比較例 3>

マゼンタ顔料組成物（1）を、C. I. ピグメントレッド 122（1 部）及び C. I. ピグメントレッド 150（4 部）に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製し、比較例 3 のマゼンタトナーを調整した。

[0093] 3. マゼンタトナーの評価

実施例 1 乃至 3、及び、比較例 1 乃至 3 のマゼンタトナーについて、トナー特性の測定及び印字評価を行った。トナー特性としては、体積平均粒径 D_v を測定した。印字評価としては、画像濃度測定、画像耐光性評価、高温放置後の噴出し評価及び高温高湿（H/H）環境下における印字耐久性評価を

行った。

[0094] <1>体積平均粒径 D_v 測定

マゼンタトナーの体積平均粒径 D_v は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 μm 、媒体：アイソトンII、濃度10%、測定粒子個数：100,000個の条件で行った。

[0095] <2>画像濃度測定

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（HL-4040CN）にマゼンタトナーを充填し、温度23℃及び湿度50%の環境下で、転写紙上のマゼンタトナー量が0.38~0.42 mg/cm^2 で、加熱加圧定着後の画像表面のグロスが2~7となるようにベタ画像を作成し、得られた画像の反射濃度を分光光度計「スペクトロアイ」（グレタグマクベス製）により計測して評価した。画像濃度は1.20以上が好ましい。

[0096] <3>画像耐光性評価

常温常湿（N/N）環境下（温度：23℃、湿度：50%）で、転写紙上のマゼンタトナー量が0.38~0.42 mg/cm^2 のベタ画像を作成し、カーボンアークランプを光源とした紫外線オートフェードメーター「FALL-4U」（スガ試験機社製）を用い、「JIS K 7102」に準じて評価した。照射時間を120時間とし、光照射前後の画像濃度の維持率を算出し、画像の耐光性を下記のように評価した。画像濃度維持率（%）が100%に近い程、画像耐光性に優れることになり、B以上が好ましい。

A：90%以上

B：80%以上、90%未満

C：65%以上、80%未満

D：65%未満

[0097] <4>高温放置後の噴出し評価

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（HL-4040CN）を用い、現像装置のトナーカートリッジに、マゼンタトナーを充填した後、そのト

ナーカートリッジを50℃の乾燥機に120時間放置し、取り出したカートリッジを常温常湿（N／N）環境下（温度：23℃、湿度：50％）でプリンターにセットして、連続印刷を行った。印刷はハーフトーン画像濃度30％で行い、トナーカートリッジより印刷用紙に噴出したマゼンタトナーによる0.3×0.3mm以上の斑点がハーフトーン上にいくつあるか数え、この数が0になるまで印刷を行った。

評価は、印刷物上に出る斑点の数が0になるまでの印刷枚数で行い、この印刷枚数がより少ないほうが、画質の問題なく印刷できたことを示す。

[0098] <5>高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性評価

高温高湿（H／H）環境下（温度：28℃、湿度：80％）において、24時間放置した後、同環境下にて、5％画像濃度で10,000枚まで連続印刷を行い、カブリ値が1.3以下の画質を維持できる連続印刷枚数を調べた。カブリ値は、連続印刷500枚毎に、ベタ印字（画像濃度100％）と白ベタ印字（画像濃度0％）を行い、白ベタ印字の途中でプリンターを停止させ、現像後の感光体上における非画像部のマゼンタトナーを、粘着テープ（住友スリーエム社製、商品名：スコッチメンディングテープ810-3-18）に付着させた後、剥ぎ取り、それを印字用紙に貼り付けた。次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調（B）を、前記スペクトロアイで測定した。一方、リファレンスとして、未使用の粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調（A）を測定し、得られた色調（A）及び色調（B）をL＊a＊b＊空間の座標として表し、色差 ΔE^* を算出して、カブリ値とした。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。なお、表1中、「10,000<」とあるのは、10,000枚の時点においても、カブリ値が1.3以下の画質を維持できたことを示す。

[0099] 実施例1乃至3及び比較例1乃至3のマゼンタトナーの、トナー特性及び印字評価結果を表1に示す。なお、下記表1中、「P. R-122」は、C.I. ピグメントレッド122を示す。

[0100]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
マゼンタ顔料 組成物 質量比(%)	P.R-31	10	30	20	0	45	0
	P.R-269	90	70	65	40	0	0
	P.R-150	0	0	15	60	55	80
	P.R-122	0	0	0	0	0	20
トナー特性	Dv [μm]	7.2	7.4	7.2	7.4	7.1	7.6
印字評価	画像濃度	1.22	1.23	1.25	1.26	1.28	1.09
	画像耐光性	A	A	A	C	D	A
	高温放置後 噴出し(枚)	0	0	0	10	20	20
	HH環境 耐久枚数	10,000<	10,000<	10,000<	9,000	8,000	8,000

[0101] 4. マゼンタトナーの評価のまとめ

まず、比較例1のマゼンタトナーについて検討する。比較例1のマゼンタトナーは、画像濃度が1.26と良好であったものの、画像耐光性の評価がCであり、高温放置後の噴出しの評価が10枚、高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性の評価が9,000枚であった。したがって、P.R-31を含まず、P.R-269を40質量%しか含まず、P.R-150を60質量%も含む比較例1のマゼンタトナーは、画像耐光性が低く、高温放置後の噴出しが発生し易く、高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性が悪いことがわかる。

次に、比較例2のマゼンタトナーについて検討する。比較例2のマゼンタトナーは、画像濃度が1.28と良好であったものの、画像耐光性の評価がDであり、高温放置後の噴出しの評価が20枚、高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性の評価が8,000枚であった。したがって、P.R-269を含まず、P.R-31を45質量%も含み、P.R-150を55質量%も含む比較例2のマゼンタトナーは、比較例1のトナーよりも、画像耐光性がさらに低く、高温放置後の噴出しがさらに発生し易く、高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性がさらに悪いことがわかる。

続いて、比較例3のマゼンタトナーについて検討する。比較例3のマゼンタトナーは、画像耐光性の評価はAであったものの、画像濃度が1.09と低く、高温放置後の噴出しの評価が20枚、高温高湿（H／H）環境下における印字耐久性の評価が8,000枚であった。したがって、P.R-31及びP.R-269をいずれも含まず、P.R-150を80質量%も含む

、さらにキナクリドン系マゼンタ着色剤の一種であるP. R-122を20質量%含む比較例3のマゼンタトナーは、画像濃度が著しく低く、さらに、比較例1のトナーよりも、高温放置後の噴出しがさらに発生し易く、高温高湿（H/H）環境下における印字耐久性がさらに悪いことがわかる。

上記比較例1乃至3のマゼンタトナーに対し、実施例1乃至3のマゼンタトナーは、いずれも画像濃度が1.22以上、画像耐光性の評価がA、高温放置後の噴出しの評価が0枚、高温高湿（H/H）環境下における印字耐久性の評価が10,000枚を超える枚数であった。したがって、実施例1乃至3のマゼンタトナーは、高耐光性と高画像濃度を両立させたトナーであり、さらに、高温放置後の噴出しが起きず、高温高湿（H/H）環境下における耐久性能が高いことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 結着樹脂及びマゼンタ顔料を含有するマゼンタ着色樹脂粒子を含有するマゼンタトナーであって、
- 前記マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド31及びC. I. ピグメントレッド269を含有することを特徴とする、マゼンタトナー。
- [請求項2] 前記マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、前記C. I. ピグメントレッド31の含有割合が5～40質量%、且つ、前記C. I. ピグメントレッド269の含有割合が60～95質量%であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のマゼンタトナー。
- [請求項3] 前記マゼンタ顔料として、さらにC. I. ピグメントレッド150を含有し、且つ、
- 前記マゼンタ顔料の合計含有量を100質量%としたときの、前記C. I. ピグメントレッド150の含有割合が35質量%以下であることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項に記載のマゼンタトナー。
- [請求項4] 前記マゼンタ顔料が固溶体顔料であることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一項に記載のマゼンタトナー。
- [請求項5] 前記結着樹脂100質量部と、前記マゼンタ顔料1～10質量部とを含有することを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか一項に記載のマゼンタトナー。
- [請求項6] 前記マゼンタ着色樹脂粒子が、さらに帯電制御樹脂を含有することを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一項に記載のマゼンタトナー。
- [請求項7] 前記マゼンタ着色樹脂粒子がコアシェル構造を有するものであることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか一項に記載のマゼンタトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/09(2006.01) i, G03G9/08(2006.01) i, G03G9/097(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/09, G03G9/08, G03G9/097

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-243064 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), claim 4 (Family: none)	1-7
A	JP 2006-235302 A (Canon Inc.), 07 September 2006 (07.09.2006), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2004-101663 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), claim 1 & US 2005/0250033 A1 & WO 2004/036317 A1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2011 (25.03.11)Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-249989 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraph [0094] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/09(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/09, G03G9/08, G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-243064 A (日本ゼオン株式会社) 2006.09.14, 【請求項 4】（ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2006-235302 A (キヤノン株式会社) 2006.09.07, 【請求項 1】 （ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2004-101663 A (日本ゼオン株式会社) 2004.04.02, 【請求項 1】 & US 2005/0250033 A1 & WO 2004/036317 A1	1 - 7

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

川口 真隆

2 H

3 8 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-249989 A (日本ゼオン株式会社) 2008.10.16, 【0094】 (ファミリーなし)	1 - 7