

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4344580号
(P4344580)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/097 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 4 6

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-354782 (P2003-354782)
 (22) 出願日 平成15年10月15日(2003.10.15)
 (65) 公開番号 特開2005-121776 (P2005-121776A)
 (43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)
 審査請求日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(73) 特許権者 000103895
 オリエント化学工業株式会社
 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
 (74) 代理人 100088306
 弁理士 小宮 良雄
 (74) 代理人 100126343
 弁理士 大西 浩之
 (72) 発明者 黒田 和義
 大阪府寝屋川市讀良東町8番1号 オリエ
 ント化学工業株式会社内
 (72) 発明者 安松 雅司
 大阪府寝屋川市讀良東町8番1号 オリエ
 ント化学工業株式会社内

最終頁に続く

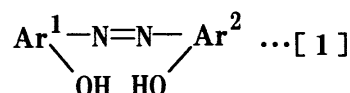
(54) 【発明の名称】 荷電制御剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 [1]

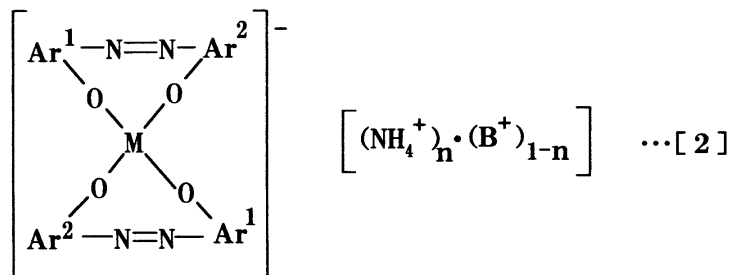
【化 1】



(式 [1] 中、 - Ar¹ - および - Ar² - は、置換基を有していてもよい同一または異なる芳香族基)

で示されるモノアゾ化合物と、3価金属化剤とを反応させたアゾ系含金属錯塩中間体を濾取して得る第1工程、無機アンモニウム塩およびアンモニア水を含むアンモニウム対イオン形成剤と、該アゾ系含金属錯塩中間体とを、重量比で0.1~30:99.9~70のブタノール-水混合溶媒中で反応させることによりイオン交換をさせて、下記化学式 [2]

【化 2】



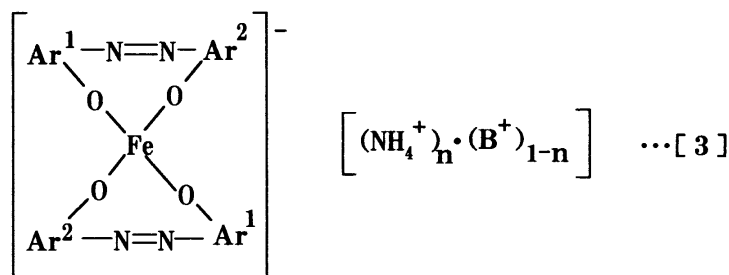
(式 [2] 中、 $-\text{Ar}^1-$ および $-\text{Ar}^2-$ は前記式 [1] と同じ、M は 3 価金属、 B^+ はアンモニウムイオン以外のカチオン、 $n = 0.70 \sim 1.00$) 10

で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を調製する第 2 工程を有することを特徴とする荷電制御剤の製造方法。

【請求項 2】

該 3 価金属化剤が 3 価鉄化剤であって、アンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が、下記化学式 [3]

【化 3】



(式 [3] 中、 $-\text{Ar}^1-$ 、 $-\text{Ar}^2-$ 、 B^+ 、および n は前記式 [2] と同じ) である 20

【請求項 3】

該アンモニウム対イオン形成剤が、該アゾ系含金属錯塩中間体に対して 1 ~ 20 当量の該無機アンモニウム塩と、同じく 0.5 ~ 20 当量の該アンモニア水とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤の製造方法。 30

【請求項 4】

該アンモニウム対イオン形成剤が添加されることによって、該添加の後の反応液が pH 8.0 より高く調整されていることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤の製造方法。

【請求項 5】

該アンモニウム対イオン形成剤によって、該イオン交換をさせた後の反応液が pH 8.0 より高く調整されていることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤の製造方法。

【請求項 6】

該第 2 工程中、該ブタノール - 水混合溶媒が、 n - ブタノール - 水混合溶媒であること 40

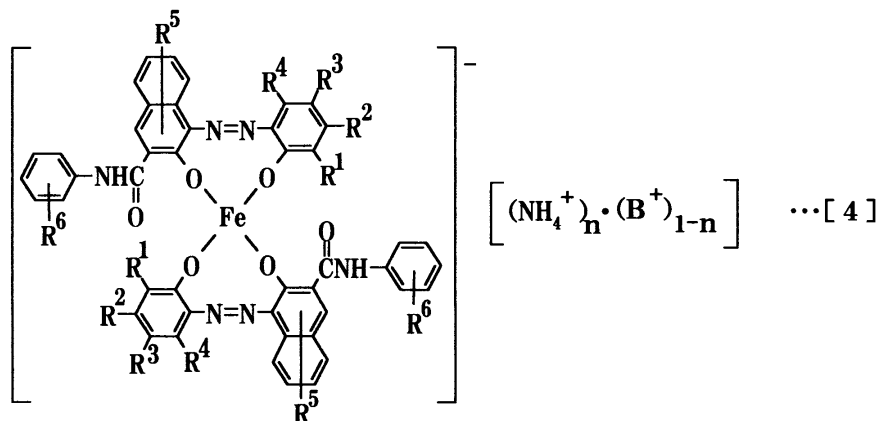
【請求項 7】

該第 1 工程が、0.5 ~ 9.0 重量%の親水性溶剤と水との混合溶媒中で、反応させるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤の製造方法。

【請求項 8】

前記化学式 [3] で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が、下記化学式 [4]

【化 4】



10

(式[4]中、 $R^1 - \sim R^4$ - は夫々同一または異なり、水素原子、炭素数1～18で直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素数2～18で直鎖または分岐鎖のアルケニル基、置換基を有していてもよいスルホンアミド基、メシル基、ヒドロキシル基、炭素数1～18のアルコキシル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよいアリール基、 R^5 - は水素原子、炭素数1～18で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1～18のアルコキシル基、 R^6 - は水素原子、炭素数1～18で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、炭素数1～18のアルコキシル基、 B^+ はナトリウムイオンまたは/および水素イオン、 n は前記式[3]と同じ)で示されることを特徴とする請求項2に記載の荷電制御剤の製造方法。

20

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の製造方法で得られた荷電制御剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、静電荷像現像用トナーや粉体塗料に使用されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が含まれている荷電制御剤を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

複写機、プリンター、ファクシミリ等に利用されている電子写真システムは、摩擦帯電させたトナーにより感光体上に静電潜像を現像し、記録紙上に転写し定着させるものである。

【0003】

トナーの帯電の立ち上がり速度を速めたり、トナーを十分に帯電させその荷電量を適切に制御しつつ安定化して帯電特性を高めたり、静電潜像の現像速度を早めつつ鮮明な画像を形成させたりするため、予めトナーに荷電制御剤が添加される。

40

【0004】

このような荷電制御剤として例えば、特許文献1に記載のアゾ系含金属錯塩が用いられる。

【0005】

【特許文献1】特開昭61-155464号公報

【0006】

複写機やプリンターの解像度向上等の高性能化、電子写真システムでの高速現像のみならず低速現像等の用途の拡大に伴い、一層、トナーの帯電の立ち上がりを速くし、鮮明で

50

高解像度の画像を形成させ、優れた帯電特性を発現させる荷電制御剤が、求められている。また、構造体表面の電荷に、静電気帯電した粉体塗料を引き付けて焼き付ける静電粉体塗装に使用される粉体塗料にも用いることができ、優れた帯電特性を発現させる荷電制御剤が求められている。

【 0 0 0 7 】

アンモニウム対イオンを低比率で含有しているに過ぎないアゾ系含金属錯塩を含む荷電制御剤では、このような帯電特性が不十分である。一層帯電特性を向上させるため、この対イオンを高比率で含有するアゾ系含金属錯体を含む荷電制御剤が望まれていたが、高比率で高純度のものを製造するのは困難であった。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、アンモニウムイオンを対イオンとして高比率で含有するアゾ系含金属錯塩が含まれている荷電制御剤を、高純度で効率良く簡便に製造する方法を提供することを目的とする。

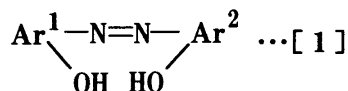
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

前記の目的を達成するためになされた本発明の荷電制御剤の製造方法は、下記化学式 [1]

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】

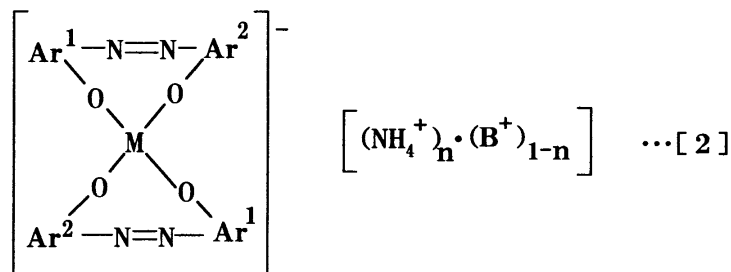


【 0 0 1 1 】

(式 [1] 中、 $-\text{Ar}^1$ - および $-\text{Ar}^2$ - は、置換基を有していてもよい同一または異なる芳香族基) で示されるモノアゾ化合物 [式 [1] 中、水酸基 ($-\text{OH}$) の H はアルカリ金属、 NH_4 等に置換されてもよい] と、3価金属化剤好ましくは鉄化剤とを反応させたアゾ系含金属錯塩中間体を濾取して得る第1工程、無機アンモニウム塩およびアンモニア水を含むアンモニウム対イオン形成剤と、該アゾ系含金属錯塩中間体とを、重量比で 0 . 1 ~ 3 0 : 9 9 . 9 ~ 7 0 のブタノール - 水混合溶媒中で反応させることによりイオン交換させて、下記化学式 [2]

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



【 0 0 1 3 】

(式 [2] 中、 $-\text{Ar}^1$ - および $-\text{Ar}^2$ - は前記式 [1] と同じ、 B^+ はナトリウムイオンや水素イオンで例示されるアンモニウムイオン以外のカチオン、M は3価金属、 $n = 0 . 7 0 \sim 1 . 0 0$) で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を調製する第2工程を有している。

【 0 0 1 4 】

この方法によれば、アンモニウム対イオンを規定する n を 0 . 7 0 以上、好ましくは 0 . 8 5 以上、より好ましくは 0 . 9 0 以上とする高純度のアゾ系含金属錯塩を短時間に得

10

20

30

40

50

ることができる。

【0015】

アンモニウム対イオン形成剤が、アゾ系含金属錯塩中間体に対して、1～20当量である無機アンモニウム塩と、同じく0.5～20当量であるアンモニア水とからなる組み合わせであることが好ましい。

【0016】

アンモニウム対イオン形成剤は、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムで例示される無機アンモニウム塩と、約28%濃アンモニア水、希アンモニア水、この水溶液やアンモニアを含有するアルコールで例示されるアンモニア水とを含む混合物であると好ましい。なお、このアンモニウム対イオン形成剤のうち、無機アンモニウム塩は、対応するアニオンを含む試薬と、アンモニア水とを加え、反応系内で生成させたものであってもよい。

10

【0017】

無機アンモニウム塩は、複数種混合したものであってもよい。無機アンモニウム塩は、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムである一層好ましい。

【0018】

アンモニウム対イオン形成剤が、このような無機アンモニウム塩とアンモニア水とを含む混合物であると、化学式[2]で示されるアゾ系含金属錯塩中のnに相当するアンモニウム対イオンの含有比率が70mol%以上、好ましくは85mol%以上、より好ましくは90mol%以上と高くなるのは、反応系内の液性が適度なアルカリ性に維持されるため、イオン交換反応が促進されるからであると、推察される。アゾ系含金属錯塩のアンモニウム対イオンの含有比率は、アンモニウム対イオン形成剤が無機アンモニウム塩とアンモニア水とのいずれかである場合よりその混合物である場合の方が、数～数10倍も、高い。

20

【0019】

このアンモニウム対イオン形成剤が滴下されることによって、滴下の後の反応液がpH8.0より高く調整されていることがより好ましい。このアンモニウム対イオン形成剤によって、イオン交換をさせた後の反応液がpH8.0より高く調整されているとなお一層好ましい。液性がアルカリ性であると、アンモニウム対イオンの含有比率が70mol%以上、好ましくは85mol%以上、より好ましくは90mol%以上と高くなるのは、イオン交換反応が促進されるからであると、推察される。

30

【0020】

nがこの範囲から外れた荷電制御剤は、静電潜像を現像する際に低速なほど帯電の立ち上がりが遅くなり、荷電量が少なくなったりしてしまうなど、帯電特性が悪くなる。

【0021】

荷電制御剤の製造方法の第1工程および第2工程には、例えば水、有機溶剤、水-有機溶剤混合溶媒が、溶媒として用いられる。

【0022】

第1工程および第2工程は、水-親水性有機溶剤で例示される有機溶剤混合溶媒のような溶媒中で反応させることが好ましい。このような溶媒中で反応させることにより反応の進行を促し、更に得られた荷電制御剤は、平均粒径が微細であって凝集が起こりにくいという、僅かに溶媒が残存するためトナーに配合される際に微細なまま均一に分散する。

40

【0023】

有機溶剤として、親水性有機溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、スルホキシド系溶剤、置換されていてもよい芳香族系溶剤が挙げられる。

【0024】

親水性有機溶剤として、アルコール系またはグリコール系溶剤が好ましい。より具体的には、1価のアルコール(例えば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールおよびジアセトンアルコールのようなアルコール; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレン

50

グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールのモノアルキルエーテル；およびエチレングリコールモノアセテートおよびプロピレングリコールモノアセテートのようなグリコールのモノアセテート）；2価のアルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブタンジオールのようなグリコール)等が挙げられる。

【0025】

親水性有機溶剤として、特にアゾ系含金錯塩中間体に親和性のある炭素数1～6のアルコールまたは炭素数2～18のグリコール溶剤であるとなお一層好ましい。

【0026】

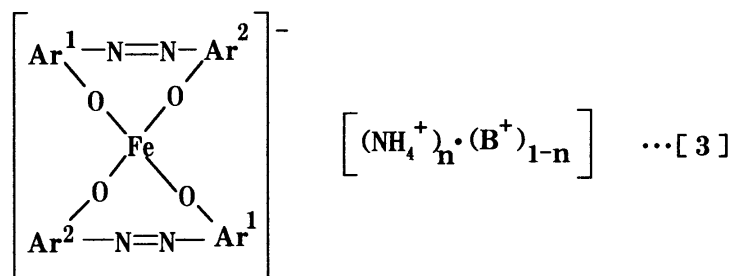
より好ましくは、少なくとも前記第2工程が、メタノールまたはブタノール、メタノールまたはブタノール-水混合溶媒(重量比で0.1～30:99.9～70)で例示される有機溶剤含有溶媒中で、一層好ましくは還流下で行なわれると、アゾ系含金属錯塩中のアンモニア対イオンの含有比率が向上する。このようにするとアンモニウム対イオンの含有比率が向上するのは、これら溶媒がイオン交換の際にアゾ系含金属錯体やアンモニウム対イオン形成剤の溶解性を高める結果、イオン交換反応が促進されるためであると、推察される。ブタノールはn-ブタノールであることが好ましい。

【0027】

荷電制御剤の製造方法中、3価金属化剤が3価鉄化剤であって、前記[2]で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が、下記化学式[3]

【0028】

【化3】



【0029】

(式[3]中、-Ar¹-、-Ar²-、B⁺、およびnは前記式[2]と同じ)であるとなお好ましい。

【0030】

前記化学式[3]で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が、下記化学式[4]

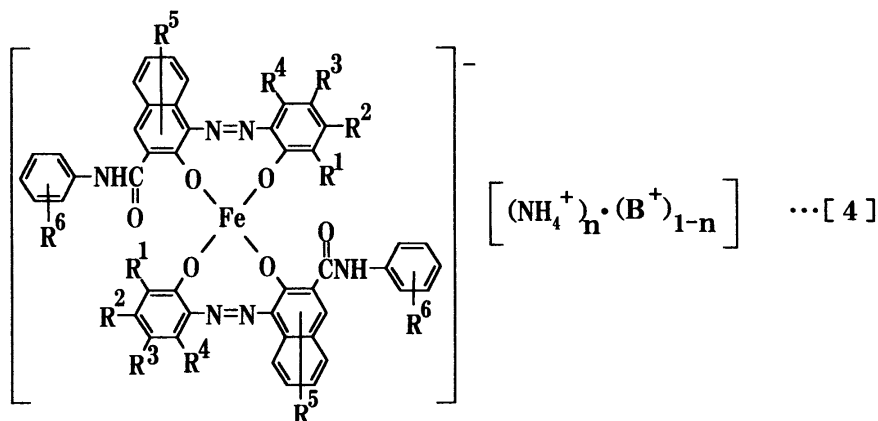
【0031】

10

20

30

【化 4】



10

【 0 0 3 2 】

(式 [4] 中、 $R^1 - \sim R^4$ - は、夫々同一または異なり、水素原子、炭素数 1 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルケニル基、置換基を有していてもよいスルホンアミド基、メシル基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシル基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよいアリール基； R^5 - は水素原子、炭素数 1 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシル基； R^6 - は水素

20

【 0 0 3 3 】

この製造方法によれば、アンモニウム対イオンの含有比率の高いアゾ系含金属錯塩が含まれている荷電制御剤を、高純度で収率良く簡便に製造できる。得られた荷電制御剤は、荷電制御性が優れている。

【 0 0 3 4 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記の製造方法で得られた荷電制御剤を含有するものである。このトナーは、良好な現像特性を発現する。

30

【発明の効果】

【 0 0 3 5 】

以上、詳細に説明したように本発明の荷電制御剤の製造方法によれば、アンモニウム対イオンを高比率で含有するアゾ系含金属錯塩を、高純度で効率良く、短時間に簡便に製造することができる。この方法で得られた荷電制御剤は、帯電特性が優れたものであり、樹脂への分散性方向、帯電の立ち上がりが速く、飽和帯電量が高いものである。

【 0 0 3 6 】

得られた荷電制御剤を用いて調製した静電荷像現像用トナーは、静電潜像を現像する際に低速であっても高速であっても帯電の立ち上がりが速い。さらに十分な荷電量を帯電させることができ、安定して帯電を維持でき、ムラのない鮮明な静電潜像を形成することができる。このトナーを摩擦して負に帯電させて、複写した画像は鮮明で高品質である。このトナーは、帯電の立ち上がりが速いので、高速複写のみならず、最大周速度 600 cm / 分以下の低速複写の際にも、明瞭な静電潜像を形成して、鮮明で高解像度の画像を形成することができる、コピー特性が優れている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 7 】

以下、本発明の荷電制御剤の製造方法について、詳細に説明する。

【 0 0 3 8 】

前記化学式 [4] で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を

50

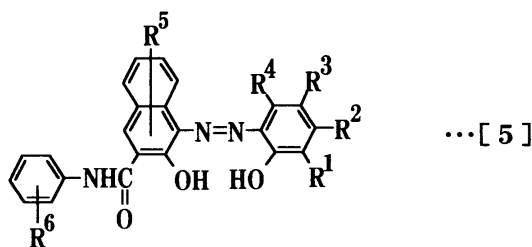
含む荷電制御剤の製造方法を例に説明する。

【 0 0 3 9 】

第 1 工程として、ジアゾカップリング反応により下記化学式 [5]

【 0 0 4 0 】

【 化 5 】



10

【 0 0 4 1 】

(式 [5] 中、 $R^1 - \sim R^6$ - は、前記化学式 [4] と同じ) で示されるモノアゾ化合物 [式 [5] 中、水酸基 (- OH) の H はアルカリ金属、 NH_4 等に置換されてもよい] とし、次いで、鉄化剤を反応させてモノアゾ化合物を鉄化させアゾ系含金属錯塩中間体を得る。

【 0 0 4 2 】

第 2 工程として、このアゾ系含金属錯塩中間体を水中、有機溶剤または水 - 有機溶剤混合溶媒中、好ましくは水 - 親水性溶剤混合溶媒で、無機アンモニウム塩とアンモニア水とを含むアンモニウム対イオン形成剤により、 pH 8 . 0 よりも高いアルカリ性にして反応させてイオン交換させ、前記化学式 [4] で示されるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を得る。

20

【 0 0 4 3 】

次いで、第 3 工程として、このアゾ系含金属錯塩を濾取し、乾燥すると、荷電制御剤が得られる。この荷電制御剤は、アゾ系含金属錯塩がアンモニウム対イオンを 7 0 m o l % 以上、好ましくは 8 5 m o l % 以上、より好ましくは 9 0 m o l % 以上の高比率で含有したものである。

【 0 0 4 4 】

なお、第 1 工程のジアゾカップリング反応は、水中、または水 - 有機溶剤混合溶媒中、好ましくは水 - 親水性溶剤混合溶媒中で、常法のジアゾ化カップリング反応によりモノアゾ化合物を得るものであってもよい。引続く第 1 工程の鉄化反応は、水中もしくは有機溶媒中、または水 - 親水性溶剤混合溶媒中、好ましくは 0 . 5 ~ 9 . 0 重量 %、より好ましくは 2 . 0 ~ 8 . 0 重量 % の親水性溶剤と水との混合溶媒中で、鉄化剤によりアゾ系含金属錯塩中間体を得るものであってもよい。

30

【 0 0 4 5 】

また、アンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩中、ナトリウム対イオンの存在比率を少なくし、アンモニウム対イオンの存在比率を多くするように調整することが重要である。そのためにまず、第 1 工程のジアゾ化カップリング反応の際、例えば亜硝酸ナトリウムを用いて反応させた後の反応液、およびモノアゾ化合物中の Na 量の測定をする必要がある。続く第 1 工程の含金属化反応の際、モノアゾ化合物に残存する Na 量を考慮して、水酸化ナトリウム量を調整して、モノアゾ化合物を分散させた水 - 親水性溶剤混合溶媒に加え、更に金属化剤 (好ましくは鉄化剤) を加えることが好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

第 2 工程の際に、一旦、ナトリウムイオンおよび / またはプロトンイオンを対イオンとして含有するアゾ系錯塩とし、その後、イオン交換して所望のアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩としてもよい。第 2 工程が水または有機溶剤含有溶媒中、なかでも水 - 炭素数 1 ~ 6 のアルコールまたは炭素数 2 ~ 1 8 のグリコール溶剤混合溶媒中での反応であると、低コストであって、イオン交換反応が速やかに進行し、またアゾ系含金属錯塩が結晶化し易くなってその結晶を微細な粒子にコントロールできるうえ、高収率で得られるため、好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

第 1 および第 2 工程を連続して同一反応器内で行ってもよく、各工程毎に別々な反応器で行ってもよい。各工程で反応ごとに生成物を濾取し、ウエットケーキを得たり、このウエットケーキを乾燥して乾燥品を得たりしたものを、次の工程に用いてもよい。

【 0 0 4 8 】

第 1 工程の鉄化反応の際の水酸化ナトリウムの量と、第 2 工程のイオン交換反応の際の親水性溶剂量および pH とが前記の適当な範囲内であると荷電制御剤は短時間に高収率に得られる。

【 0 0 4 9 】

本発明の製造方法で得られた荷電制御剤は、静電荷像現像用トナーや紛体塗料に含有させるものである。

10

【 0 0 5 0 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記の荷電制御剤、およびトナー用樹脂が含有されている。

【 0 0 5 1 】

トナー用樹脂は、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂が挙げられる。着色剤、磁性材料、流動性改善剤、オフセット防止剤が含有されていてもよい。高速機器用のトナーとするために、酸価の高いトナー用樹脂を用いてもよい。酸価値は 20 ~ 100 mg KOH / g であることが好ましい。前記トナーには、例えばトナー用樹脂 100 重量部に対して、荷電制御剤 0.1 ~ 10 重量部、着色剤 0.5 ~ 10 重量部が含まれている。

20

【 0 0 5 2 】

このトナーを摩擦して負に帯電させて、複写した画像は、鮮明で高品質である。このトナーは、帯電の立ち上がりが速いので、高速複写のみならず、低速複写の際にも、明瞭な静電潜像を形成して、鮮明で高解像度の画像を形成することができ、コピー特性が優れている。

【 0 0 5 3 】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、着色剤として公知の多数の染料、顔料を用いることができる。用い得る着色剤の具体例は次のとおりである。すなわち、キノフタロンイエロー、イソインドリノンイエロー、ペリノンオレジン、ペリノンレッド、ペリレンマルーン、ローダミン 6 G レーキ、キナクリドンレッド、アンスアンスロンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、ジケトピロロピロール系の有機顔料；カーボンブラック、チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー、ベンガラ、アルミニウム粉、ブロンズ等の無機顔料並びに金属粉などを挙げることができる。また染料や顔料が高級脂肪酸や合成樹脂等で加工されたものが挙げられる。これらは、単独で又は 2 種以上配合して使用してもよい。

30

【 0 0 5 4 】

また、トナーの品質を向上させるために、オフセット防止剤、流動性改良剤（例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種金属酸化物、またはフッ化マグネシウム等）、クリーニング助剤（例えば、ステアリン酸等の金属石鹸；フッ素系合成樹脂微粒子、シリコン系合成樹脂微粒子、スチレン - （メタ）アクリル系合成樹脂微粒子等の各種合成樹脂微粒子等）で例示される添加剤を、トナーに内添または外添させてもよい。

40

【 0 0 5 5 】

このトナーは、キャリア粉と混合した後、2 成分磁気ブラシ現像法等により現像する際に用いることができる。キャリア粉としては、公知のものが全て使用可能であり特に限定されない。キャリア粉として、具体的には、粒径 50 ~ 200 μm 程度のもので、鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉、およびガラスビーズ等が挙げられ、またこれらの表面をアクリル酸エステル共重合体、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、またはフッ化エチレン系樹脂等でコーティングしたものが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

50

このトナーは、1成分現像剤として用いることができる。そのようなトナーは、上記のようにしてトナーを製造する際に、例えば鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉等の強磁性材料製の微粉体を添加分散させたものである。この場合の現像法として、例えば接触現像法、ジャンピング現像法等が挙げられる。

【0057】

このトナーを製造する方法として、例えばいわゆる粉碎方法が挙げられる。この方法は具体的には次のようなものである。樹脂、低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤等を、加圧ニーダー、エクストルーダー、またはメディア分散機を用いて、均一に分散させた後、機械的に粉碎し、またはジェット気流下でターゲットに衝突させて粉碎し、所望のトナー粒径に微粉碎化させ、次いで分級工程を経ることにより粒度分布を狭めてシャープ化すると、所望のトナーが得られる。

10

【0058】

また、重合トナーを製造する方法は、例えば、次のようなものである。重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモミキサー、超音波分散機等を用いて、均一に溶解又は分散させた単量体組成物とした後、分散安定剤を含有する水相中で、ホモミキサー等により分散させる。単量体組成物からなる液滴が、所望のトナー粒子のサイズとなった時点で、造粒を停止する。その後、分散安定剤の作用により、その粒径の粒子状態が維持され、また粒子の沈降が防止される程度の緩やかな攪拌を行う。重合反応は、40以上、好ましくは50～90の温度で、行われる。重合反応の後半で昇温してもよい。さらに、未反応の重合性単量体や副生成物等を除去するために、重合反応の後半に、または重合反応終了後に、水系媒体を一部留去してもよい。なお、このような懸濁重合法においては、重合性単量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄して濾別し、乾燥すると、重合トナーが得られる。

20

【実施例】

【0059】

以下に、本発明を適用するアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩が含まれる荷電制御剤の製造方法を実施した例を実施例1及び7に、本発明を適用外の荷電制御剤の製造方法を実施した例を参考の実施例2～6及び8～9と、比較例1～6とに示す。

30

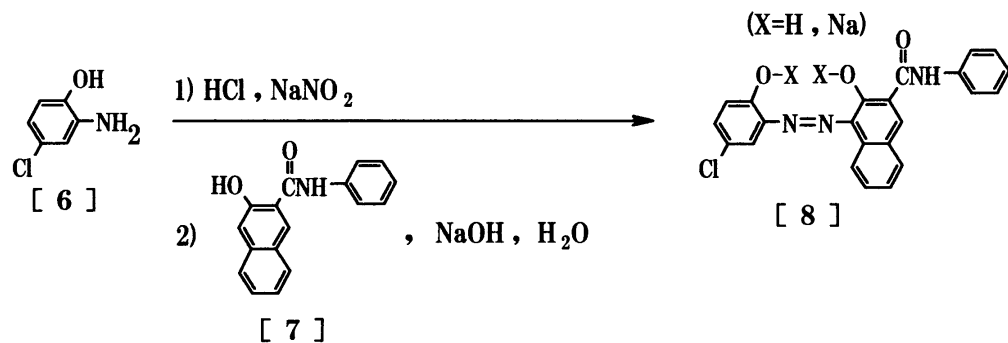
【0060】

(実施例1)

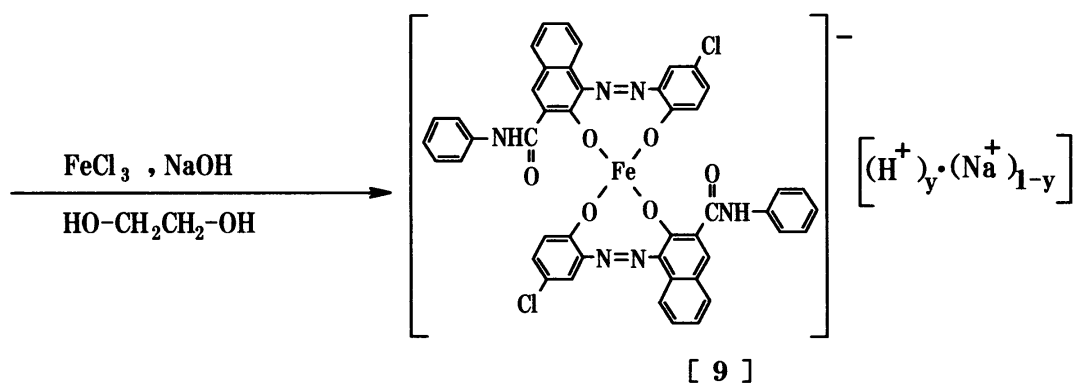
前記化学式[4]の一例であるアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を含む荷電制御剤の製造方法の実施例について、下記化学反応式を参照しながら説明する。

【0061】

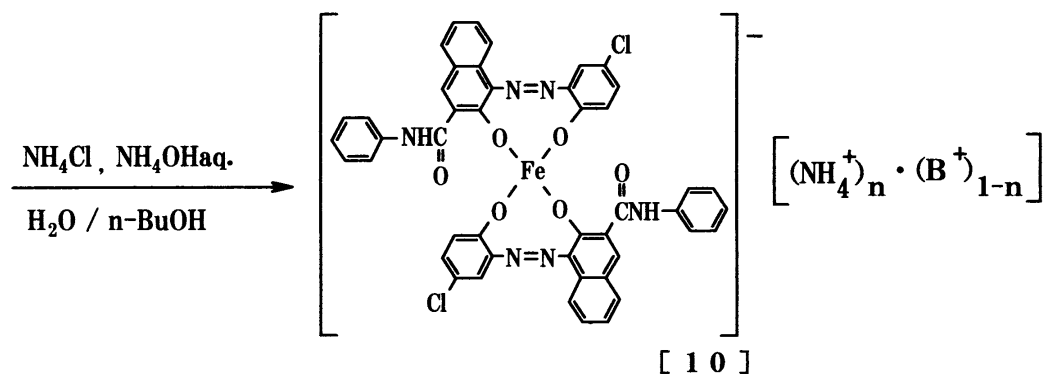
【化 6】



10



20



30

【 0 0 6 2 】

色素合成であるモノアゾ化合物の合成

始発物質である 2 - アミノ - 4 - クロロフェノール（化学式 [6] ） 58 . 1 g と、濃塩酸 120 . 0 g とを、水 680 . 3 g に加え、次いで反応系の外部から氷冷しながら 36 % の亜硝酸ナトリウム水溶液 36 . 3 g を徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩を得た。ナフトール A S （化学式 [7] ） 17 . 4 g と 20 . 5 % の水酸化ナトリウム水溶液 280 g とを水 800 m l に溶解させた水溶液に前記ジアゾニウム塩溶液を短時間で滴下し、2 時間、ジアゾカップリング反応させた。その後、析出したモノアゾ化合物（化学式 [8] ）を濾取、水洗し、含水率 78 . 4 % のウェットケーキ 688 . 4 g を得た。モノアゾ化合物（化学式 [8] ）のウェットケーキの一部を乾燥し、Na 含有量を原子吸光にて測定したところ 2 . 88 % であった。

40

【 0 0 6 3 】

荷電制御剤の合成

50

色素合成例で合成した色素のモノアゾ化合物（化学式〔 8 〕の化合物）のウェットケーキ 193.4 g を、エチレングリコール 150 g に分散し、これに水酸化ナトリウム 5.2 g、塩化鉄(III) 8.5 g を加え 2 時間還流した。放冷後、吸引濾取、水洗を行うことによりアゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔 9 〕）のウェットケーキを得た。これを 400 g の水と n - ブタノール 12 g に分散後アンモニウム対イオン形成剤として塩化アンモニウム 13.4 g、25 % アンモニア水 10.2 g を加え、反応液の pH 8 以上を確認し、2 時間加熱還流させ、対イオン交換を行った。反応終了後放冷し、生成したアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩（化学式〔 10 〕）を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、32.6 g 得た。

【 0064 】

10

この荷電制御剤について、以下の理化学分析を行った。

【 0065 】

（アンモニウム対イオン量およびナトリウム対イオン量の測定）

原子吸光測定器 AA - 660（島津製作所社製の商品名）と、元素分析測定器 2400 II CHNS/O（パーキンエルマー社製の商品名）とを用い、荷電制御剤中の対イオン含有量を測定した結果、対イオンとしての存在比率は、アンモニウム対イオンが 99.7 mol % であった。

【 0066 】

（走査電子顕微鏡観察）

走査電子顕微鏡 S 2350（日立製作所社製の商品名）を用い、荷電制御剤の粒径と形状を観察した。拡大して観察したところ、一次粒径が 1 ~ 4 μm であり、揃った粒子であった。

20

【 0067 】

（実施例 2 ~ 5）

実施例 1 のうち、アンモニウム対イオン形成剤、溶媒、反応温度、反応時間、イオン交換反応の際の pH 調整について、表 1 のとおり行なったこと以外は、実施例 1 と同様にして、アンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を所望の荷電制御剤として、得た。イオン交換反応後の pH と、得られた荷電制御剤中のアゾ系含金属錯塩のアンモニウム対イオン含有比率との結果を合わせて表 1 に示す。

【 0068 】

30

（実施例 6）

実施例 1 と同様にして得たモノアゾ化合物（化学式〔 8 〕の化合物）のウェットケーキ 104.5 g が分散した n - ブタノール - 水（34.6 g : 350 g）混合溶媒に、このウェットケーキの固形分に対して、残存する Na 量を控除して、20.5 % の水酸化ナトリウム水溶液 9.2 g を、加え、80 °C まで加熱し、30 分攪拌分散させた。次いで 41 % の硫酸第二鉄水溶液 13.1 g を滴下した。その後、96 °C まで加熱し、2 時間加熱還流し、アゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔 9 〕）を合成した。更に加熱還流しディーンスタークを用い水 - n - ブタノール液 126.9 g を除去した。室温まで冷却後、硫酸アンモニウム 7.1 g 及び 25 % アンモニア水 5.5 g を加え、反応液の pH 8 以上を確認し、96 °C で 2 時間加熱還流させ対イオン交換を行った。反応終了後、放冷し沈殿したアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩（化学式〔 10 〕）を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、21.0 g 得た。

40

【 0069 】

この荷電制御剤について、実施例 1 と同様にして、理化学分析を行ったところ、アンモニウム対イオンが 94.8 mol % であった。

【 0070 】

（実施例 7）

始発物質である 2 - アミノ - 4 - クロロフェノール（化学式〔 6 〕）17.4 g と、濃塩酸 28.1 g とを、130.0 g の水に加え、次いで反応系の外部から氷冷しながら 36 % の亜硝酸ナトリウム水溶液 23.5 g を徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩を

50

得た。ナフトールAS（化学式〔7〕）26.3gと20.5%の水酸化ナトリウム水溶液59.9gとを水200gに溶解させた水溶液に前記ジアゾニウム塩溶液を短時間で滴下し、2時間反応させた。その後、析出したモノアゾ化合物（化学式〔8〕）の反応液にブタノール12.4gと41%の硫酸第二鉄水溶液23.9gを滴下した。その後、2時間加熱還流し、放冷後濾過、水洗することにより含水率56.3%のアゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔9〕）のウェットケーキ105.1gを合成した。

【0071】

このアゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔9〕）のウェットケーキを水344.0gに分散し、これにn-ブタノール12.1gと硫酸アンモニウム3.3g、25%アンモニア水13.7gを加えた。反応液のpH8以上を確認し、これを2時間加熱還流させカウ

10

【0072】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、理化学分析を行ったところ、アンモニウム対イオンの含有比率が96.5mol%であった。

【0073】

（実施例8）

始発物質である2-アミノ-4-クロロフェノール（化学式〔6〕）17.4gと、濃塩酸28.1gとを、130.0gの水に加え、次いで反応系の外部から氷冷しながら36%の亜硝酸ナトリウム水溶液23.5gを徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩を得た。ナフトールAS（化学式〔7〕）26.3gと20.5%の水酸化ナトリウム水溶液59.9gとを水200gに溶解させた水溶液に前記ジアゾニウム塩溶液を短時間で滴下し、2時間反応させた。その後、析出したモノアゾ化合物（化学式〔8〕）の反応液にn-ブタノール12.4gと41%の硫酸第二鉄水溶液23.9gを滴下した。その後、2時間加熱還流し、アゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔9〕）を合成した。更に室温まで放冷後、硫酸アンモニウム3.3gおよび25%アンモニア水10.2gを加え、反応液のpH8以上を確認し、97で2時間加熱還流させカウ

20

30

【0074】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、理化学分析を行ったところ、アンモニウム対イオンの含有比率が77.2mol%であった。

【0075】

（実施例9）

実施例1と同様にして合成したモノアゾ化合物（化学式〔8〕の化合物）のウェットケーキ200.0gを、n-ブタノール-水（32.2g：252.6g）混合溶媒に分散し、このウェットケーキの固形分に対して残存するNa量を控除して、20.5%の水酸化ナトリウム水溶液18.9gを加え、80で30分攪拌分散させた。次いで41%の硫酸第二鉄水溶液24.6gを滴下した後、2時間加熱還流し、アゾ系含金属錯塩中間体（化学式〔9〕）を合成した。更に加熱還流しディーンスタークを用い水-n-ブタノール液34.6gを除去した。室温まで冷却後、25%アンモニア水20.9gを加え、反応液のpH8以上を確認し、2時間加熱還流させ対イオン交換を行った。反応終了後、放冷し生成したアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩（化学式〔10〕）を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、37.3g得た。

40

【0076】

これを乾燥すると、1mm～数cm程度の塊状となるので、攪拌ミルで解砕したり、乳鉢で搗り潰したりして、粉末にした。

【0077】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、理化学分析を行ったところ、アンモ

50

ニウム対イオンの含有比率が 84.8 mol %であった。

【0078】

【表1】

表 1

		第2工程の反応条件 及びアゾ系含金属錯塩の分析結果						
		アンモニウム対イオン 形成剤	溶媒	反応温度	反応時間 (時間)	pH 調整	イオン交換 後の pH	アンモニウム対 イオン含有比率 (mol%)
実施例	1	NH ₄ Cl (5 当量) NH ₃ 水 (3 当量)	3% n-ブタノール -水混合溶媒	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	9.26	99.7
	2	NH ₄ Cl (5 当量) NH ₃ 水 (3 当量)	メタノール	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	8.02	96.3
	3	NH ₄ Cl (5 当量) NH ₃ 水 (3 当量)	メタノール	室温	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	8.88	97.6
	4	NH ₄ Cl (1 当量) NH ₃ 水 (1 当量)	メタノール	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	8.20	87.7
	5	NH ₄ Cl (1 当量) NH ₃ 水 (0.5 当量)	メタノール	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	5.85	83.4
	6	(NH ₄) ₂ SO ₄ (4 当量) NH ₃ 水 (3 当量)	約 3% n-ブタノール -水混合溶媒 (第 1, 2 工程連続)	還流	2	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	8.40	94.8
	7	(NH ₄) ₂ SO ₄ (1 当量) NH ₃ 水 (4 当量)	約 3% n-ブタノール -水混合溶媒	還流	2	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	9.10	96.5
	8	(NH ₄) ₂ SO ₄ (1 当量) NH ₃ 水 (3 当量)	約 3% n-ブタノール -水混合溶媒 (第 1, 2 工程連続)	還流	2	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	9.00	77.2
	9	NH ₃ 水 (6 当量)	約 3% n-ブタノール -水混合溶媒 (第 1, 2 工程連続)	還流	2	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	10.20	84.8

【0079】

(比較例 1 ~ 6)

実施例 1 のうち、アンモニウム対イオン形成剤、溶媒、反応温度、反応時間、イオン交換反応の際の pH 調整について、表 2 のとおり行なったこと以外は、実施例 1 と同様にして対イオン含有アゾ系含金属錯体を荷電制御剤として、得た。イオン交換反応後の pH と、得られた荷電制御剤中のアゾ系含金属錯塩のアンモニウム対イオン含有比率との結果を合わせて表 2 に示す。

【0080】

【表 2】

表 2

		第 2 工程の反応条件 及びアゾ系含金属錯塩の分析結果						
		アンモニウム対イオン 形成剤	溶媒	反応温度	反応時間 (時間)	pH 調整	イオン交換 後の pH	アンモニウム対 イオン含有比率 (mol%)
比較例	1	NH ₄ Cl (5 当量)	水	室温	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	4.84	2.6
	2	NH ₄ Cl (5 当量)	水	還流	11.5	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	3.38	18.6
	3	NH ₄ Cl (5 当量)	3% n-ブタノール -水混合溶媒	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	4.24	7.1
	4	NH ₄ Cl (5 当量)	3% n-ブタノール -水混合溶媒	還流	1	NaOH 水溶液 添加	9.20	52.9
	5	NH ₄ Cl (5 当量)	メタノール	還流	1	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	4.01	10.3
	6	NH ₃ 水 (5 当量)	メタノール	還流	5	アンモニウム対イオン 形成剤のみ	10.50	51.7

【0081】

表 1 および表 2 から明らかなとおり、実施例 1 ~ 9 のアンモニウムイオンを対イオンとするアゾ系含金属錯塩を含む荷電制御剤は、アンモニウム対イオンが 77 mol% 以上含有されたものであり、純度・収率ともに優れていた。これらの荷電制御剤は、荷電制御性が優れている。一方、比較例 1 ~ 6 の対イオン含有アゾ系含金属錯体を含む荷電制御剤は、アンモニウム対イオンが最大でも 52.9 mol% 程度とさほど含有比率が高くなかった。

【0082】

(実施例 10)

トナー及び現像剤の調整例

実施例 1 で得られた荷電制御剤の 1 重量部

スチレン - アクリル共重合樹脂 CPR - 600B (三井化学社製の商品名) の 100 重量部、

カーボンブラック MA - 100 (三菱化学社製の商品名) の 6 重量部、

低重合ポリプロピレン ビスコール 550P (三洋化成社製の商品名) の 2 重量部を予備混合しプレミックスを調製した。このプレミックスを加熱ロールで熔融混練し、この混練物を冷却した後、超遠心粉碎器で粗粉碎した。得られた粗粉碎品を、分級器付きのエアージェットミルにより微粉碎すると、粒径 5 ~ 15 μm の黒色トナーが得られた。

【0083】

このトナー 5 重量部と、鉄粉キャリア TEFV 200 / 300 (パウダーテック社製の商品名) 95 部とを、3つのドラム内に装填した。現像ローラーの周速度を各々 (A) 1200 cm/分、(B) 900 cm/分、(C) 600 cm/分で回転させ、経時的なト

ナーの摩擦荷電量について、ブローオフ帯電量測定器TB-200（東芝ケミカル社製の商品名）を使用したブローオフ法により測定した。安定で良好な帯電性を示した。

【0084】

また、この現像剤を用い温度26～29、湿度55～63%の環境下で画だし試験を行ったものと温度34～36、湿度78～80%の環境下で画だし試験を行ったところどちらも同等の高画質画像が得られた。

【0085】

（実施例11）

実施例1で得られた荷電制御剤を実施例4で得られた荷電制御剤に代えた他は実施例10と同様の方法で黒色トナーを作成し、摩擦荷電量についてブローオフ法により測定した。安定で良好な帯電性を示した。

10

【0086】

また、この現像剤を用い温度26～29、湿度55～63%の環境下で画だし試験を行ったものと温度34～36、湿度78～80%の環境下で画だし試験を行ったところどちらも同等の高画質画像が得られた。

【0087】

（実施例12）

イオン交換水710重量部に、0.1モル/L濃度の Na_3PO_4 水溶液450重量部を投入し、60に加熱後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて5000rpmで攪拌しつつ1.0モル/L濃度の CaCl_2 水溶液68重量部を徐々に加え、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ の分散水液を得た。

20

【0088】

一方、スチレン単量体170重量部、カーボン25重量部、分散液4重量部、実施例1にて得られたアゾ鉄化合物〔式(10)〕9重量部をダイノーミルECM-PILOT（シンマルエンタープライゼス社製）に添加し、0.8mmのジルコニアビーズ用いて攪拌羽根周速10m/secにて3時間分散を行い分散溶液を得た。次に、得られた分散液を60で保ちつつ2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10重量部を添加し重合性単量体組成物を調整した。

【0089】

上記重合性単量体組成物を $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 分散水液に投入し10000rpmで15分間攪拌造粒し、その後、パドル攪拌翼を用いて80にて10時間重合を行った。反応終了後、減圧下、残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加え $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ を溶解させ、ろ過水洗乾燥し黒色トナーを得た。

30

【0090】

得られた黒色トナー5重量部に対しフェライトキャリア95重量部を混合し現像剤とした。

【0091】

また、この現像剤を用い温度26～29、湿度55～63%の環境下で画だし試験を行ったものと温度34～36、湿度78～80%の環境下で画だし試験を行ったところどちらも同等の高画質画像が得られた。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 山手 修
大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内
- (72)発明者 佐藤 香織
大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内
- (72)発明者 日方 淳
大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 0 9 7 5 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 7 4 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 8 0 7 3 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 G 9 / 0 8 7、9 / 0 9 7