

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5971985号
(P5971985)

(45) 発行日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)

(24) 登録日 平成28年7月22日 (2016. 7. 22)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/09 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 6 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/097 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 9/08 3 4 6

請求項の数 12 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2012-44320 (P2012-44320)
 (22) 出願日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)
 (65) 公開番号 特開2013-182057 (P2013-182057A)
 (43) 公開日 平成25年9月12日 (2013. 9. 12)
 審査請求日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27)

(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 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

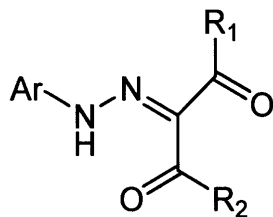
【請求項 1】

結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナーの製造方法であって、
 結着樹脂を構成する重合性単量体、顔料及びアゾ化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中に分散して造粒する工程、及び

造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合してトナーを得る工程を含み、
 前記アゾ化合物が、下記一般式 (1) で表されるアゾ化合物であり、

【化 1】

式 (1)



[前記一般式 (1) 中、R₁、R₂ 及び Ar のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、

R₁ は、アルキル基、フェニル基、OR₅ 基又はNR₆R₇ 基を表し、R₅ 乃至 R₇ は

、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₁がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₁に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₃-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

R₂は、アルキル基、フェニル基、又はNR₁₀R₁₁基を表し、R₁₀乃至R₁₁は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₂がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₂に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₈-、-NHCOOC(CH₃)₂-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₈は、

10

Arは、アリール基を表し、Arがポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、Arに結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₃-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

前記単結合又は連結基が、R₁、R₂、又はArに結合する場合は、R₁、R₂、又はArの水素原子と置換して結合する。]

前記結着樹脂と前記アゾ化合物のゼータ電位の差の絶対値が、25mV以下であることを特徴とするトナーの製造方法。

20

【請求項2】

結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナーの製造方法であって、

結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散し、混合溶液を得る工程、

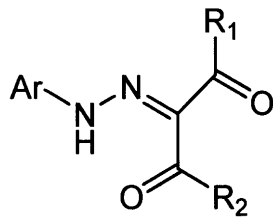
得られた混合溶液を、水系媒体中に分散して造粒する工程、及び

造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去してトナーを得る工程を含み、

前記アゾ化合物が、下記一般式(1)で表されるアゾ化合物であり、

【化2】

式(1)



30

[前記一般式(1)中、R₁、R₂及びArのいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、

R₁は、アルキル基、フェニル基、OR₅基又はNR₆R₇基を表し、R₅乃至R₇は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₁がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₁に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₃-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

40

R₂は、アルキル基、フェニル基、又はNR₁₀R₁₁基を表し、R₁₀乃至R₁₁は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₂がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₂に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₈-、-NHCOOC(CH₃)₂-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₈は、

50

水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

A r は、アリアル基を表し、A r がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、A r に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、- O -、- N R₃ - 及び - N H C H (C H₂ O H) - からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃ は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

前記単結合又は連結基が、R₁、R₂、又はA r に結合する場合は、R₁、R₂、又はA r の水素原子と置換して結合する。]

前記結着樹脂と前記アゾ化合物のゼータ電位の差の絶対値が、25 m V 以下であることを特徴とするトナーの製造方法。

10

【請求項3】

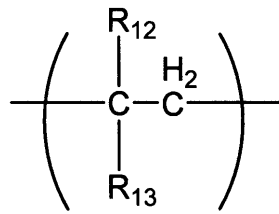
前記アゾ化合物の顔料への吸着率が、30%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナーの製造方法。

【請求項4】

前記ポリマー成分が、下記一般式(2)で表される単量体単位を構成成分として含む重合体又は共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

【化3】

式(2)



20

[式(2)中、R₁₂は水素原子又は炭素原子数が1若しくは2のアルキル基を表す。R₁₃はフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、又はカルボン酸アミド基を表す。]

30

【請求項5】

前記アゾ化合物のゼータ電位が、-10 m V 以上、12 m V 以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

【請求項6】

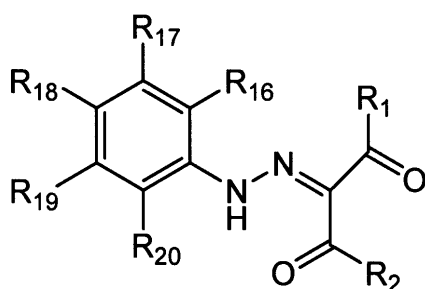
前記アゾ化合物の酸価が、30 m g K O H / g 以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

【請求項7】

前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が下記一般式(4)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

【化4】

式(4)



40

50

[前記一般式 (4) 中、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、 R_1 及び R_2 、並びに、 R_1 及び R_2 に結合する連結基は、上記一般式 (1) で示されたものと同意義である。 R_{16} 乃至 R_{20} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、 COOR_{21} 基、 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 基を表す。 R_{21} 乃至 R_{23} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、フェニル基、又はアラ

ルキル基を表す。 R_{16} 乃至 R_{20} がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_{16} 乃至 R_{20} に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 及び $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる二価の連結基である。前記単結合又は連結基が、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} に結合する場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} の水素原子と置換して結合する。]

10

【請求項 8】

前記一般式 (1) 中の R_2 が、 $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} がフェニル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】

前記一般式 (1) 中の R_2 が、 $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} がフェニル基であり、前記フェニル基が二価の連結基を介して、前記ポリマー成分に結合していることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

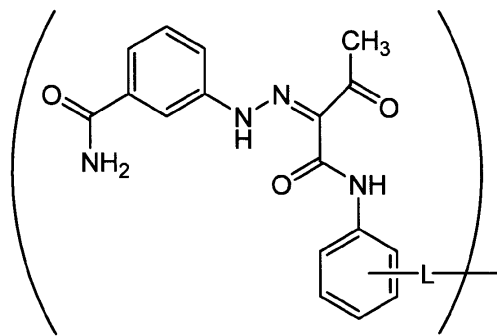
20

【請求項 10】

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (5) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【化 5】

式 (5)



30

[前記一般式 (5) 中、 L は前記ポリマー成分と結合するための二価の連結基を表す。]

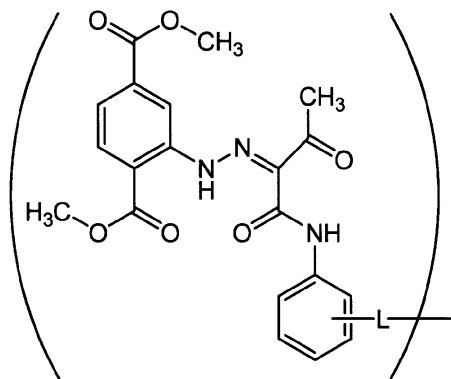
【請求項 11】

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (6) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

40

【化 6】

式 (6)



10

[前記一般式 (6) 中、L は前記ポリマー成分と結合するための二価の連結基を表す。]

【請求項 1 2】

前記トナーが、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機やプリンターに代表される電子写真方式の画像形成に使用される静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式による画像形成方法は、一般に、感光体上に静電潜像を形成し、次いで、トナーにより静電潜像を現像し、得られたトナー像を必要に応じて直接的または間接的に転写紙などの記録媒体上に転写し、定着して可視画像を得る方法である。

近年、プリンター等において、プリント速度の高速化、高精細、及び高画質化の要求が高まっており、当該技術分野では、トナーの粒子径を細かくして高画質化を達成する試みがなされている。特にカラートナーの場合は顕著であり、乾式法はもとより、湿式である懸濁重合法、凝集粒子法や溶解懸濁法等によって作製されるトナーの出現により、トナーの小粒径化が更に加速されている。

30

一方、近年、プリンター等において、環境への配慮から、省エネルギー化が求められている。特に、定着エネルギーの低減が重要であり、その対策の一つとして、トナーの記録媒体上への載り量を減らす研究が盛んに行われている。そのためには、トナーの着色力を上げることが重要なカギとなっている。

トナーの着色力を向上させるためには、着色剤の添加量を多くするか、または、着色剤のトナー中での分散性を向上させればよいが、着色剤は一般的に高価であり、前者の方法では、トナーの原材料コストの上昇を招く難点がある。また、着色剤の添加量が多いと、着色剤自体の帯電性や極性の影響が発現しやすくなり、トナーの帯電性を悪化させたり、湿式によるトナーにおいては、造粒性を悪化させたりする場合がある。そこで、着色剤のトナー中での分散性を向上させる研究が盛んに行われ、例えば、顔料の表面処理を行う方法が提案されている（特許文献 1）。

40

しかしながら、トナー中における顔料の分散性については、改善の余地があった。また、水系媒体中で重合させるトナー粒子においては、顔料表面の極性基の存在により、トナー粒子表面への顔料の偏在が生じ、帯電性や耐ストレス性が低下する場合があった。

トナーの着色力を上げるためには、何よりも先ず顔料をできる限り細かく粉碎し、かつ、均一に結着樹脂中に分散させる必要がある。そのために、例えば、懸濁重合法によるト

50

ナー粒子の場合には、重合性単量体中に顔料を十分に均一かつ微細に分散させてから重合を行なう必要がある。

しかし、懸濁重合法や溶解懸濁法により得られるトナー粒子の場合、粉碎法により得られるトナーの熔融混合工程のように、媒体の粘度が高く、強い剪断力でトナー材料を均一に混合させる工程がないため、顔料の均一で細かい分散を達成するのが難しい。

そこで、重合性単量体中に顔料を分散させる方法として、各種のメディア式分散機を用いる方法が提案されている（特許文献2）。

しかし、造粒工程の前に、各種分散機を用いて、顔料を重合性単量体中に均一分散したとしても、液体中での顔料粒子は分散の安定性が悪く、造粒工程や反応工程において顔料が再凝集する場合や、顔料がトナー粒子油滴と水との界面に偏在してしまう場合が多い。一方、重合性単量体組成物中での顔料の分散が不十分であると、水系媒体中で重合性単量体組成物の均一な液滴を形成することが困難となり、トナー粒子の粒径分布がブロードになる場合や、得られたトナーの画像濃度の低下や高精細さが著しく悪化し易くなる。

さらには、顔料がトナー粒子の表面に偏在するとトナーの帯電性や耐ストレス性を損なうといった問題があった。

これら弊害を改善する方法として、顔料のトナー中での分散性を向上させるために、各種顔料分散剤を用いる検討が行われている（特許文献3）。これにより顔料の分散性を一時的に向上させることができるが、重合性単量体などの液体中での分散を安定化するにはまだ不十分である。

特に、懸濁重合法や溶解懸濁法を用いてトナー粒子を製造する場合、表面に極性樹脂を用いてシェル層を形成し、耐ストレス性、帯電性を得ることが多い。その場合、分散工程、造粒工程又は反応工程において、顔料分散剤が、顔料ではなく、極性樹脂に作用し、所望の顔料分散効果が得られない場合がある。またこれにより、トナーのシェル層の形成が不十分となり、トナーの帯電性を精密に制御することが困難となる場合がある。さらには、トナーの耐ストレス性が悪化し、長期使用時に置いて、安定して高画質を維持することができない場合がある。

これらいずれの方法においても、懸濁重合法、溶解懸濁法を用いてトナーを製造する場合において、トナーの製造安定性、帯電性、耐ストレス性に対する弊害を発現することなく、顔料をトナー中に分散し、着色力を上げたトナーを得ることは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平11-119461号公報

【特許文献2】特開2005-77729号公報

【特許文献3】特開2010-152208号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、懸濁重合法又は溶解懸濁法で製造されるトナー（以下、水系媒体中で製造されるトナーと略すことがある）において、トナーに顔料を多量添加することなく、通常の添加濃度でありながら、十分な画像濃度を得ることができ、記録媒体上へのトナーの載り量を少なくできるトナーを提供することを目的とする。さらには、これを達成するに当たり、トナーの製造安定性、帯電性、耐ストレス性に対する弊害を発現することなく、長期にわたり高精細かつ高画質を安定して得ることができ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】

【0005】

上記目的は、以下の発明によって解決される。

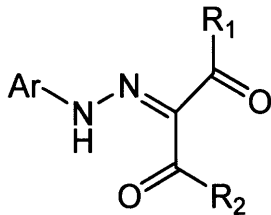
即ち、本発明は、結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナーの製造方法であって

結着樹脂を構成する重合性単量体、顔料及びアゾ化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中に分散して造粒する工程、及び

造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合してトナーを得る工程を含み、
前記アゾ化合物が、下記一般式（１）で表されるアゾ化合物であり、

【化１】

式（１）



10

〔式（１）中、 R_1 、 R_2 及び Ar のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、

R_1 は、アルキル基、フェニル基、 OR_5 基又は NR_6R_7 基を表し、 R_5 乃至 R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。 R_1 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_1 に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ 及び $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_3 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

20

R_2 は、アルキル基、フェニル基、又は $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 基を表し、 R_{10} 乃至 R_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。 R_2 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_2 に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_8-$ 、 $-\text{NHCOOC}(\text{CH}_3)_2-$ 及び $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_8 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

Ar は、アリアル基を表し、 Ar がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 Ar に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ 及び $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_3 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

30

前記単結合又は連結基が、 R_1 、 R_2 、又は Ar に結合する場合は、 R_1 、 R_2 、又は Ar の水素原子と置換して結合する。〕

前記結着樹脂と前記アゾ化合物のゼータ電位の差の絶対値が、 25mV 以下であることを特徴とするトナーに関する。

また、結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナーの製造方法であって、
結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散し、混合溶液を得る工程、

40

得られた混合溶液を、水系媒体中に分散して造粒する工程、及び
造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去してトナーを得る工程を含み、
前記アゾ化合物が、前記一般式（１）で表されるアゾ化合物であり、
前記結着樹脂と前記アゾ化合物のゼータ電位の差の絶対値が、 25mV 以下であることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【発明の効果】

【０００６】

本発明のトナーは、水系媒体中で製造されるトナーにおいて、トナーに顔料を多量添加することなく、通常の添加濃度でありながら、十分な画像濃度を得ることができ、記録媒

50

体上へのトナーの載り量を少なくできる。さらには、これを達成するに当たり、本発明のトナーは、トナーの製造安定性、帯電性、耐ストレス性に対する弊害を発現することなく、長期にわたり高精細かつ高画質を安定して得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明者らは、水系媒体中で製造されるトナーにおいて、顔料分散剤の構造及び物性について鋭意検討した結果、前述の課題を解決するトナーが見出された。

すなわち、本発明のトナーは、結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有し、以下の(i)又は(ii)の製造方法によって水系媒体中で製造されるトナーであって、

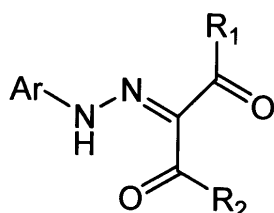
[(i)重合性単量体、顔料及びアゾ化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中に分散して造粒し、造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合してトナーを製造する(懸濁重合法)。

(ii)結着樹脂、顔料及びアゾ化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散し、得られた混合溶液を、水系媒体中に分散して造粒し、造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去してトナーを製造する(溶解懸濁法)。]

前記アゾ化合物が、下記一般式(1)で表されるアゾ化合物であり、

【化2】

式(1)



[式(1)中、R₁、R₂及びArのいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、

R₁は、アルキル基、フェニル基、OR₅基又はNR₆R₇基を表し、R₅乃至R₇は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₁がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₁に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₃-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

R₂は、アルキル基、フェニル基、OR₉基又はNR₁₀R₁₁基を表し、R₁₀乃至R₁₁は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₂がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₂に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₈-、-NHCOCH(CH₃)₂-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₈は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

Arは、アリール基を表し、Arがポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、Arに結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₃-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₃は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

前記単結合又は連結基が、R₁、R₂、又はArに結合する場合は、R₁、R₂、又はArの水素原子と置換して結合する。]

前記結着樹脂と前記アゾ化合物のゼータ電位の差の絶対値が、25mV以下であることを特徴とする。

【0008】

本発明におけるアゾ化合物は、上記式(1)におけるポリマー成分を除いた、顔料への

吸着性が高い部分構造（以下、アゾ骨格部分構造と略すことがある）、結着樹脂及び分散媒体への親和性が高く、顔料同士の凝集を抑制するために立体反発効果を高めたポリマー成分、及び、ポリマー成分とアゾ骨格部分構造を結合する連結部分で構成される。

なお、本発明において、結着樹脂とは、トナー粒子のコア部分を形成する樹脂（シェル部分を形成する樹脂は除く）を意味する。

【0009】

本発明におけるアゾ化合物は、トナーの結着樹脂とアゾ化合物とのゼータ電位の差の絶対値が、25 mV以下であり、好ましくは0 mV以上、18 mV以下である。前記範囲内であれば、たとえ用いられる顔料と結着樹脂とのゼータ電位差が大きかったとしても、アゾ化合物が顔料へ吸着し、該アゾ化合物が吸着した顔料と結着樹脂とのゼータ電位差を小さくすることができる。その結果、顔料の結着樹脂への親和性が高くなり、顔料の結着樹脂における分散性を向上させることができる。該ゼータ電位差の絶対値が、25 mVより大きいと、アゾ化合物が吸着した顔料の結着樹脂への親和性が悪くなる。そのため、トナー製造における造粒工程や反応工程で、顔料が凝集したり、トナー油滴と水との界面に顔料が偏在し、トナーの粒度分布を悪化させたり、帯電性を悪化させたりする。

10

なお、本発明のアゾ化合物のゼータ電位は、-10 mV以上、12 mV以下であることが好ましく、より好ましくは-5 mV以上、5 mV以下である。

なお、上記トナーの結着樹脂のゼータ電位、及び、アゾ化合物のゼータ電位は、それぞれ官能基の種類や数を調整することにより、適宜調整が可能である。

例えば、結着樹脂やアゾ化合物において、カルボキシル基などの酸性の官能基の種類や数が多いとゼータ電位を、小さくすることができる。また、アミノ基などの塩基性の官能基の種類や数が多いとゼータ電位を、大きくすることができる。これら官能基の種類や数を、必要に応じて結着樹脂及びアゾ化合物のそれぞれを調整し、ゼータ電位の差の絶対値を上記範囲に適宜調整することが可能である。

20

【0010】

本発明において、上記アゾ化合物の顔料への吸着率が、30%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上である。上記アゾ骨格部分構造を適宜選択することで、吸着率を上記範囲に制御することが可能となる。

上記吸着率やアゾ化合物のゼータ電位が上記範囲内であれば、顔料を結着樹脂中に分散しやすくなり、トナーの製造安定性、トナーの帯電性及び耐ストレス性などの弊害を発現しにくくすることが可能となる。上記吸着率が30%より低い場合、上記アゾ化合物の顔料に対する添加量を多くする傾向にある。また、吸着率が30%より低い場合や、アゾ化合物のゼータ電位が上記範囲外である場合は、顔料に吸着しなかったアゾ化合物が、水系媒体中でトナー粒子を製造する際に、トナー油滴と水との界面に偏在し、トナーの粒度分布に影響を与える場合がある。また、必要に応じて添加される、荷電制御剤や極性樹脂などに作用し、トナーの帯電性を低下させる場合がある。また、シェル層の形成を不十分にし、トナーの耐ストレス性を低下させる場合がある。

30

【0011】

本発明において、上記アゾ化合物の酸価が、30 mg KOH / g以下であることが好ましく、10 mg KOH / g以下であることがより好ましい。上記範囲内であれば、トナーの製造安定性に対する弊害を発現しにくく、顔料を結着樹脂中に分散しやすくなる。該アゾ化合物の酸価が、30 mg KOH / gより大きい場合、例えば、懸濁重合法においてトナー粒子を製造する際、水系媒体に用いられる分散安定剤とアゾ化合物が相互作用し、トナーの造粒性を阻害する場合がある。なお、上記アゾ化合物の酸価は、0 mg KOH / g以上であることが好ましい。

40

【0012】

以下、本発明のアゾ化合物について、詳細を説明する。

本発明のアゾ化合物は、結着樹脂とのゼータ電位差の絶対値が、上記範囲内になるように構造を設計する必要がある。また、アゾ化合物の顔料への吸着率、ゼータ電位、及び酸価が、上記範囲になるように構造を設計することが好ましい。

50

まず、上記式(1)で表されるアゾ骨格部分構造について、詳細に説明する。

上記式(1)中、 R_1 、 R_2 及び Ar のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、

R_1 は、アルキル基、フェニル基、 OR_5 基又は NR_6R_7 基を表し、 R_5 乃至 R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。 R_1 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_1 に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_3-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_3 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

R_2 は、アルキル基、フェニル基、 OR_9 基又は $NR_{10}R_{11}$ 基を表し、 R_{10} 乃至 R_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。 R_2 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_2 に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_8-$ 、 $-NHCOOC(CH_3)_2-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_8 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

Ar は、アリール基を表し、 Ar がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 Ar に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_3-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であり、 R_3 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。

前記単結合又は連結基が、 R_1 、 R_2 、又は Ar に結合する場合は、 R_1 、 R_2 、又は Ar の水素原子と置換して結合する。

【0013】

上記アゾ化合物は、アゾ骨格部分構造がアゾ構造を有するため、アゾ顔料への吸着性がよい。

本発明において、上記式(1)の中の R_1 及び R_2 におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。

上記式(1)中の R_5 乃至 R_7 におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。

上記式(1)中の R_1 及び R_2 におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

本発明において、上記顔料への吸着性の観点から、 R_1 は、炭素原子数1乃至6のアルキル基、フェニル基、 NH_2 基、 OCH_3 基、又は $OCH_3C_6H_5$ 基であることが好適に例示できる。また、 R_1 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、該連結基としては、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好適に例示できる。

なお、上記単結合又は連結基が、 R_1 に結合する場合は、 R_1 の水素原子と置換して結合する。

さらに、上記一般式(1)中の R_1 の置換基は、顔料への吸着性を著しく阻害しない限りは更に置換基により置換されていてもよい。この場合、置換してもよい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基等である。

【0014】

上記式(1)中の R_2 は上記に列挙した置換基、及び水素原子から任意に選択できる。中でも、アゾ骨格部分構造が、カーボンブラック、銅フタロシアニン、キナクリドン、カ

10

20

30

40

50

ーミンなどの 共役平面を大きくもつ顔料への - 相互作用による吸着性を良くするために、 R_2 が $NR_{10}R_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} が炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、又はフェニル基である場合が好ましい。

また、 R_2 がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合する。該 R_2 に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCOOC(CH_3)_2-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基が好適に例示できる。

また、 R_2 がポリマー成分と結合する場合において、 R_2 が $NR_{10}R_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} がフェニル基であって、該フェニル基が二価の連結基を介して、ポリマー成分に結合する態様が好適に例示できる。さらに当該連結基が $-NH-$ 、又は $-NHCOOC(CH_3)_2-$ である態様が好適に例示できる。

なお、上記連結基が、 R_2 に結合する場合は、 R_2 の水素原子と置換して結合する。

【0015】

上記式 (1) 中の Ar はアリール基を表し、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

本発明のアゾ化合物において、上記式 (1) 中に Ar の構造を有することで、共役平面を大きく持つ顔料への吸着性を良くすることができる。

上記式 (1) 中の Ar は、アゾ骨格部分構造が、共役平面を大きくもつ顔料への - 相互作用による吸着性を著しく阻害せず、また顔料への水素結合による吸着性を良くするために、更に置換基により置換されていても良い。

Ar に置換しても良い置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基等が挙げられる。これら置換基は、顔料の官能基への水素結合を形成し、強くなるように、適宜選択することが好ましい。

また、 Ar がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 Ar に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好適に例示できる。

上述のように、単結合又は連結基が、 R_1 、 R_2 、又は Ar に結合する場合は、 R_1 、 R_2 、 Ar の水素原子、又は Ar の置換基の水素原子と置換して結合する。

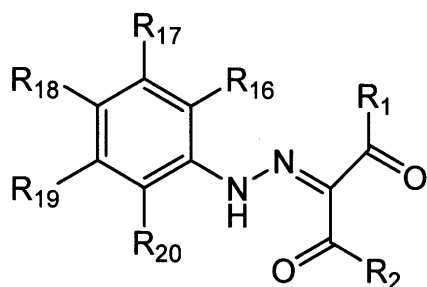
【0016】

本発明において、顔料への吸着性の点で、上記式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記式 (4) で表されるアゾ化合物であることが好ましい。

【0017】

【化3】

式 (4)



【0018】

本発明において、上記式 (4) 中、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有する。

また、上記式 (4) 中、 R_1 及び R_2 、並びに R_{16} 及び R_{20} に結合する連結基は、上記式 (1) で示されたものと同意義である。

R_{16} 乃至 R_{20} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基

、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、 COOR_{21} 基、又は $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 基を表す。 R_{21} 乃至 R_{23} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、フェニル基、又はアラルキル基を表す。

上記式 (4) 中の R_{16} 乃至 R_{20} は、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、 COOR_{21} 基、又は $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 基から選択できるが、アゾ骨格部分構造が、顔料への水素結合による吸着性を良くするために、 R_{16} 乃至 R_{20} のうち少なくとも 1 つが COOR_{21} 基、又は $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 基である場合が好ましい。

上記式 (4) 中の R_{21} 乃至 R_{23} における炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

10

上記式 (4) 中の R_{21} 乃至 R_{23} は上記に列挙した置換基、及び水素原子から任意に選択できるが、顔料への吸着性の観点から、 R_{21} 及び R_{22} がメチル基であり、 R_{23} がメチル基、又は水素原子である場合が好ましい。嵩高いアルキル基であると、立体障害により、顔料への水素結合を形成しにくくしたり、 π - π 共役相互作用を弱くしたりする場合がある。これら置換基は、顔料の官能基への水素結合を形成し、強くなるように、適宜選択することが好ましい。

一方、 R_{16} 乃至 R_{20} がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_{16} 乃至 R_{20} に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 及び $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。また、単結合又は連結基が、 R_{16} 乃至 R_{20} に結合する場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} の水素原子と置換して結合する。

20

【0019】

上記式 (1) 中の R_1 、 R_2 、 Ar の少なくとも一つはポリマー成分との結合部位を有する置換基である。ここで、顔料への吸着性、及び製造の容易性の観点から、 R_2 が $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} がポリマー成分との結合部位を有するフェニル基である場合がより好ましい。

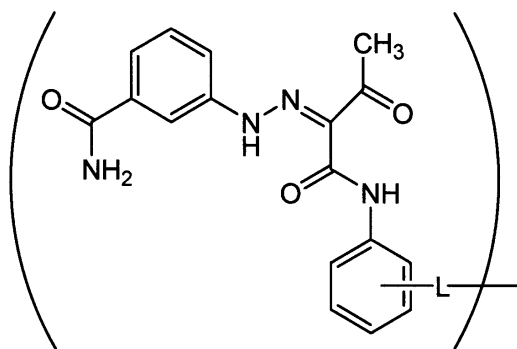
上記式 (1) における置換基の組み合わせについて、例を挙げて説明するがこれらに限定されない。上記式 (1) は、下記式 (5)、又は (6) で表される場合において、顔料の吸着性がより向上する。

30

【0020】

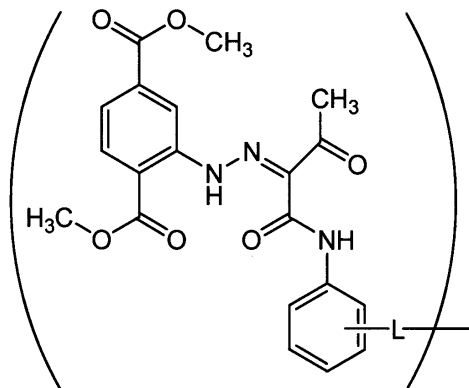
【化 4】

式 (5)



10

式 (6)



20

【0021】

上記式(5)、及び(6)において、Lは、ポリマー成分と連結するための二価の連結基を表す。該連結基は、二価の連結基であれば特に限定されるものではないが、製造の容易性の点から、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCOO(CH_3)_2-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる二価の連結基が好適に例示される。

30

上記式(5)、及び(6)におけるLの結合位置(フェニル基の水素原子との置換位置)は、アミド基に対し、o-位、m-位、又はp-位のいずれの位置でもよい。これらの置換位置の違いによる顔料への吸着性は同等である。

【0022】

上記アゾ骨格部分構造について、詳述したが、 R_1 から R_{23} は、本発明のアゾ化合物が、結着樹脂とのゼータ電位差が、上記範囲内になるよう考慮し、それぞれの構造を選択する。また、アゾ化合物の顔料への吸着率、ゼータ電位、及び酸価の上記範囲内になるよう考慮し、それぞれの構造を選択することが好ましい。

【0023】

次に、上記式(1)におけるポリマー成分について、詳細に説明する。

ポリマー成分についても、トナー結着樹脂とアゾ化合物のゼータ電位差の絶対値が、上記範囲内になるように構造を設計する必要がある。また、アゾ化合物の顔料への吸着率、ゼータ電位、及び酸価が、上記範囲内になるよう、ポリマー成分の構造を設計することが好ましい。

40

上記式(1)で表されるアゾ化合物とトナーの結着樹脂との親和性の点から、上記アゾ化合物のポリマー成分は、トナーの結着樹脂と親和性のある骨格を有することが好ましい。また、懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、結着樹脂を構成する重合性単量体と親和性のある骨格を有することが好ましい。すなわち、トナーの結着樹脂が、ビニル樹脂である場合、上記アゾ化合物のポリマー成分は、ビニル樹脂を主成分とすることが好ま

50

しい。一方、トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、上記アゾ化合物のポリマー成分は、ポリエステル樹脂を主成分とすることが好ましい。

また、溶解懸濁法によりトナーを製造する場合には、アゾ化合物のポリマー成分はトナー製造時に用いられる有機溶媒と親和性の有る構造のものを選択することが好ましい。なお、結着樹脂、結着樹脂を構成する重合性単量体、溶解懸濁法の場合には有機溶媒などを総じて、分散媒体と略することがある。

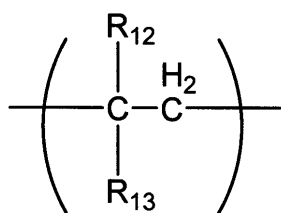
【0024】

上述のように、本発明におけるポリマー成分は、トナーの結着樹脂が、ビニル樹脂である場合、アゾ化合物のポリマー成分は、ビニル樹脂を主成分とすることが好ましい。該ビニル樹脂を主成分とするポリマー成分としては、下記式(2)で表される単量体単位を構成成分として含む重合体又は共重合体が挙げられる。本発明においては、共重合体であることが好ましい。

【0025】

【化5】

式(2)



[式(2)中、 R_{12} は水素原子又は炭素原子数が1若しくは2のアルキル基を表す。 R_{13} はフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、又はカルボン酸アミド基を表す。]

【0026】

上記式(2)で表される単量体単位及び、上記式(2)で表される単量体単位のうち少なくとも1種類の単量体単位を構成成分として含有するポリマー成分について詳細に説明する。

上記式(2)中の R_{12} は、単量体単位の重合性の観点から水素原子、メチル基である場合が好ましい。

上記式(2)中の R_{13} はカルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、フェニル基、又はカルボキシル基が好ましい。

該カルボン酸エステル基(COOR_{15})としては、特に限定されるものではないが、例えば、 R_{15} は、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。

また、 R_{15} におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基が挙げられる。

中でも、トナーの結着樹脂への親和性の点から、 R_{15} は、炭素原子数が1以上22以下のアルキル基又は、炭素原子数が7以上8以下のアラルキル基が好ましい。

上記式(2)中の R_{13} におけるカルボン酸アミド基としては、*N*-メチルアミド基、*N*, *N*-ジメチルアミド基、*N*, *N*-ジエチルアミド基、*N*-イソプロピルアミド基、*N*-*tert*-ブチルアミド基、*N*-フェニルアミド基等のアミド基が挙げられる。

上記式(2)中の R_{13} の置換基は、更に置換されていてもよく、単量体単位の重合性を阻害したり、本発明のアゾ化合物の溶解性を著しく低下させたりするものでなければ特に制限されない。この場合、置換しても良い置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の

アルコキシ基、N - メチルアミノ基、N , N - ジメチルアミノ基等のアミノ基、アセチル基等のアシル基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

上記式(2)中の R_{13} は、上記アゾ化合物のトナーの結着樹脂への親和性の点でフェニル基、又はカルボン酸エステル基である場合が好ましい。

【0027】

本発明において、上記アゾ化合物の酸価を調整する方法として、上記式(2)における R_{13} が、カルボキシル基である単量体単位の組成割合を調整すること、或いは、カルボキシル基をメチル基などでエステル化することで調整することが好適に例示できる。

また、上記ポリマー成分は、上記式(2)で表される単量体単位の割合を変化させることで、本発明のアゾ化合物の分散媒体への親和性を制御することができる。例えば、懸濁重合法によりトナーを製造する場合、結着樹脂を構成する重合性単量体が、スチレンのような非極性溶剤の場合には、上記式(2)中の R_{13} がフェニル基で表される単量体単位の割合を大きくすることにより、分散媒体との親和性を向上させることができる。また、分散媒体がアクリル酸エステルのようなある程度極性を有する溶剤の場合には、上記式(2)中の R_{13} がカルボキシル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基で表される単量体単位の割合を大きくすることにより、分散媒体との親和性を向上させることができる。

本発明において、ポリマー成分の重合形態としては、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体等が挙げられる。なお、ポリマー成分は、直鎖状構造、分岐状構造、又は架橋構造を有する構造のいずれでもよい。

【0028】

上述のように、トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、上記アゾ化合物のポリマー成分は、ポリエステル樹脂を主成分とすることが好ましい。

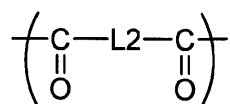
以下、ポリマー成分が、ポリエステル系骨格を有する場合について、詳細に説明する。

トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、結着樹脂への親和性の点から、上記ポリマー成分が、少なくとも下記式(7)及び下記式(8)で表される単量体単位を構成成分として含む縮重合ポリマーを含有することが好ましい。或いは、下記式(9)で表される単量体単位を構成成分として含む縮重合ポリマーを含有することが好ましい。

【0029】

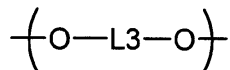
【化6】

式(7)



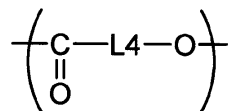
[式(7)中、 L_2 は二価の連結基を表す。]

式(8)



[式(8)中、 L_3 は二価の連結基を表す。]

式(9)



[式(9)中、 L_4 は二価の連結基を表す。]

【 0 0 3 0 】

上記式(7)中の L_2 は二価の連結基を表すが、好ましくは L_2 がアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基である場合である。

上記 L_2 におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、1,3-シクロペンチレン、1,3-シクロヘキシレン、又は1,4-シクロヘキシレン基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。

上記 L_2 におけるアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、又は2-ブテニレン基等が挙げられる。

10

上記 L_2 におけるアリーレン基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基等が挙げられる。

上記 L_2 の置換基は、分散媒体への親和性を著しく阻害しない限りは更に置換基により置換されていても良い。この場合、置換しても良い置換基としては、メチル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、トリフルオロメチル基及びそれらの組み合わせが挙げられる。

上記 L_2 は上記に列挙した置換基から任意に選択できるが、分散媒体、特に非極性溶剤への親和性の観点から、炭素原子数が6以上のアルキレン基、フェニレン基である場合が好ましく、それらの組み合わせであっても良い。

【 0 0 3 1 】

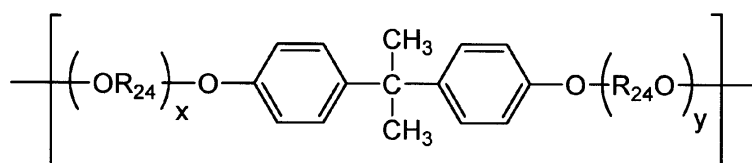
20

上記式(8)中の L_3 は二価の連結基を表すが、分散媒体への親和性の点から、 L_3 がアルキレン基、若しくはフェニレン基である場合、又は上記式(8)が下記式(10)で表される場合である。

【 0 0 3 2 】

【 化 7 】

式(10)



30

[式(10)中、 R_{24} はエチレン基、又はプロピレン基を表す。 x 及び y は、それぞれ0以上の整数値であり、且つ $x+y$ の平均値は2乃至10である。]

【 0 0 3 3 】

上記式(8)中の L_3 におけるアルキレン基としては、上記式(7)で例示したアルキレン基が挙げられる。

上記 L_3 におけるフェニレン基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基等が挙げられる。

上記 L_3 の置換基は、分散媒体への親和性を著しく阻害しない限りは更に置換基により置換されていても良い。この場合、置換しても良い置換基としては、メチル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子及びそれらの組み合わせが挙げられる。

40

上記 L_3 は上記に列挙した置換基から任意に選択できるが、分散媒体、特に非極性溶剤への親和性の観点から、炭素原子数が6以上のアルキレン基、フェニレン基、又は上記式(8)が上記式(10)のビスフェノールA誘導体である場合が好ましく、それらの組み合わせであっても良い。

【 0 0 3 4 】

上記式(9)中の L_4 は二価の連結基を表すが、好ましくは L_4 がアルキレン基、又はアルケニレン基である場合である。

上記 L_4 におけるアルキレン基としては、上記式(7)で例示したアルキレン基が挙げ

50

られる。

上記 L_4 におけるアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘキサジエニレン基、ヘプテニレン基、オクタニレン基、デセニレン基、オクタデセニレン基、エイコセニレン基、又はトリアコンテニレン基等が挙げられる。これらアルケニレン基は直鎖状、分岐状、及び環状のいずれの構造であっても良い。また、二重結合の位置はいずれの箇所でも良く、少なくとも一つ以上の二重結合を有していれば良い。

上記 L_4 の置換基は、分散媒体への親和性を著しく阻害しない限りは更に置換基により置換されていても良い。この場合、置換しても良い置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子及びそれらの組み合わせが挙げられる。

10

上記 L_4 は上記に列挙した置換基から任意に選択できるが、分散媒体、特に非極性溶剤への吸着性の観点から、炭素原子数6以上のアルキレン基、又はアルケニレン基である場合が好ましく、それらの組み合わせであっても良い。

【0035】

上記ポリマー成分の分子量は、顔料の結着樹脂への分散性を向上させる点で、サイズ排除クロマトグラフ(SEC)を用いて測定された数平均分子量(M_n)が、500以上であることが好ましい。分子量は大きい方が顔料の分散性を向上させる効果が高いが、分子量があまりに大きいと懸濁重合法の場合は、重合性単量体と顔料の親和性を、溶解懸濁重合法の場合には、有機溶媒と顔料の親和性を低下させる場合がある。従って、ポリマー成分の数平均分子量は20000までである場合が好ましい。この他、製造容易性の点を考慮すると、ポリマー成分の数平均分子量は3000乃至30000の範囲内である場合がより好ましい。

20

また、ポリオキシアルキレンカルボニル系の分散剤において、末端に分岐した脂肪族鎖を導入することで分散性を向上させる方法が知られているが、本発明のポリマー成分においても、後述するATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)のような方法でテレケリックなポリマー成分を合成すれば、末端に分岐した脂肪族鎖を導入することができ、分散性が向上する場合もある。

本発明のアゾ化合物中のアゾ骨格部分構造の位置は、ポリマー成分に対して、ランダムに点在していても、一端に1つもしくは複数のブロックを形成して偏在していてもよい。

アゾ化合物中のアゾ骨格部分構造の数は、多い方が顔料への吸着性は高いが、あまりに多すぎると、懸濁重合法における重合性単量体や、溶解懸濁法で用いられる有機溶媒への親和性が低下する傾向にある。従って、アゾ骨格部分構造の数は、ポリマー成分を形成する単量体数100に対して、0.5乃至15.0の範囲内であることが好ましく、2.0乃至10.0の範囲内であることがより好ましい。

30

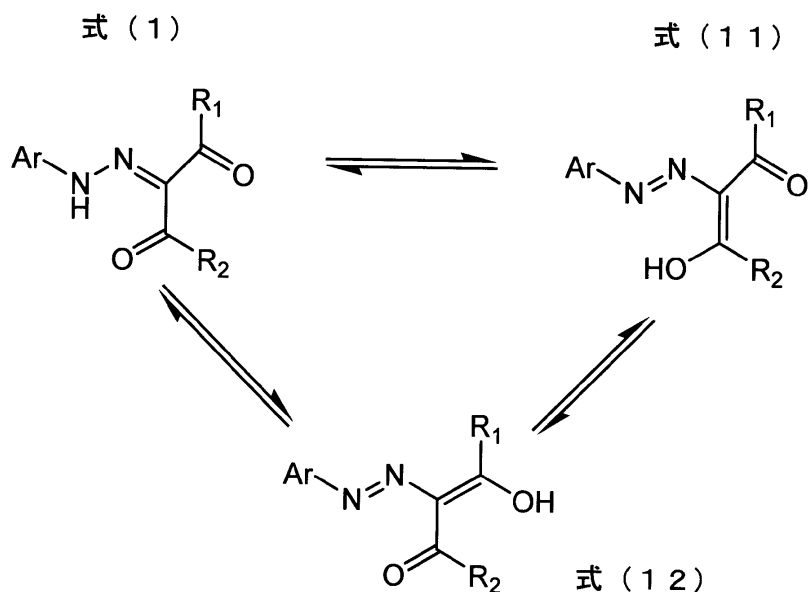
【0036】

上記式(1)で表されるアゾ骨格部分構造は、下記に示されるように、式(11)及び(12)で表される互変異性体が存在する。これらの互変異性体についても本発明の権利範囲内である。本発明のアゾ骨格部分構造は互変異性体が存在するため、上記式(1)で表されるアゾ骨格部分構造中のアリール基だけではなく、アリール基に直結するアゾ結合やアゾ結合に影響を及ぼし共鳴するように配置されたカルボニル基による共鳴構造により、従来の顔料分散剤にはない顔料に対するより一層強固な - 共役相互作用が得られる。

40

【0037】

【化 8】



10

[式 (1 1) 及び (1 2) 中の R_1 、 R_2 、及び Ar は、式 (1) における R_1 、 R_2 、及び Ar と各々同義である。]

【 0 0 3 8 】

20

本発明のアゾ化合物は、公知の方法に従って合成することができる。

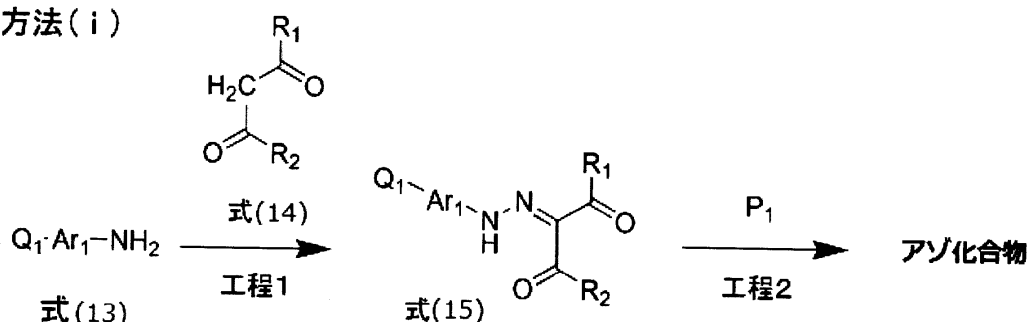
本発明のアゾ化合物を合成する方法としては、例えば、下記 (i) 乃至 (i v) に示す方法が挙げられる。

まず、方法 (i) について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。

【 0 0 3 9 】

【化 9】

方法 (i)



30

[式 (1 4) 及び (1 5) 中の R_1 、 R_2 は上記式 (1) 中の R_1 、 R_2 と各々同義である。式 (1 3) 及び (1 5) 中の Ar_1 はアリーレン基を表す。 P_1 はポリマー成分であり、例えば、上記式 (2) で表される単量体単位を構成成分として含む重合体又は共重合体である。式 (1 3) 及び (1 5) 中の Q_1 は、 P_1 と反応して、単結合又は二価の連結基を形成する置換基を表す。]

40

【 0 0 4 0 】

上記に例示した方法 (i) のスキームでは、式 (1 3) で表されるアニリン誘導体と、化合物 (1 4) をジアゾカップリングさせ、アゾ骨格部分構造 (1 5) を合成する工程 1、アゾ骨格部分構造 (1 5) とポリマー成分 P_1 を縮合反応等により結合させる工程 2 によって、上記アゾ化合物を合成することができる。

先ず、工程 1 について説明する。工程 1 では公知の方法を利用できる。具体的には、例えば、下記に示す方法が挙げられる。先ず、メタノール溶剤中、アニリン誘導体 (1 3) を塩酸、又は硫酸等の無機酸の存在下、亜硝酸ナトリウム、又はニトロシル硫酸等のジアゾ化剤と反応させて、対応するジアゾニウム塩を合成する。更に、このジアゾニウム塩を化合物 (1 4) とカップリングさせて、アゾ骨格部分構造 (1 5) を合成する。

50

上記アニリン誘導体(13)は、多種市販されており容易に入手可能である。又、公知の方法によって容易に合成することができる。

本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐため溶剤の存在下で行うことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類、水等が挙げられる。又、上記溶剤は2種以上を混合して用いることができ、基質の溶解性に応じて、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、任意に定めることができるが、反応速度の点で、上記式(13)で表される化合物に対し1.0乃至20質量倍の範囲が好ましい。

10

本工程は、通常-50乃至100の温度範囲で行われ、通常24時間以内に完結する。

次に、工程2で用いるポリマー成分 P_1 の合成方法について説明する。ポリマー成分 P_1 の合成では公知の重合方法を利用できる。

具体的には、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合が挙げられるが、製造容易性の点でラジカル重合を用いることが好ましい。

20

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、レーザー光等の照射、光重合開始剤と光の照射との併用、加熱等により行うことができる。

ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、重合反応を開始させることができるものであればよく、熱、光、放射線、酸化還元反応等の作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤等が挙げられる。より具体的には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物系重合開始剤、過酸化水素-第1鉄系、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレッドックス開始剤等が挙げられる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、アセトフェノン類、チオキサントン類等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

30

この際使用される重合開始剤の使用量は、単量体100質量部に対し0.1乃至20質量部の範囲で、目標とする分子量分布のポリマー成分が得られるように使用量を調節するのが好ましい。

上記 P_1 で表されるポリマー成分は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等何れの方法を用いて製造することも可能であり、特に限定するものではないが、製造時に用いる各成分を溶解し得る溶媒中での溶液重合が好ましい。

40

上記 P_1 で表されるポリマー成分は、公知の方法を用いて、分子量分布や分子構造を制御することができる。例えば、付加開裂型の連鎖移動剤を利用する方法、アミンオキシドラジカルの解離と結合を利用するNMP法、ハロゲン化合物を重合開始剤として、重金属及びリガンドを用いて重合するATRP法、ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物などを重合開始剤とするRAFT法、その他、MADIX法、DT法などを用いることで、分子量分布や分子構造を制御したポリマー成分を製造することができる。

次に、工程2について説明する。工程2では公知の方法を利用できる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有するポリマー成分 P_1 と、 Q_1 がヒドロキシル基を有する置換

50

基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、 P_1 と、 Q_1 がカルボン酸エステル結合で結ばれた上記部位アゾ化合物を合成することができる。また、ヒドロキシル基を有するポリマー成分 P_1 と、 Q_1 がスルホン酸基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、 P_1 と、 Q_1 がスルホン酸エステル結合で結ばれた上記アゾ化合物を合成することができる。更に、カルボキシル基を有するポリマー成分 P_1 と、 Q_1 がアミノ基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、 P_1 と、 Q_1 がカルボン酸アミド結合で結ばれた上記アゾ化合物を合成することができる。具体的には、脱水縮合剤、例えば、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩等を使用する方法、ショットテン-バウマン法等が挙げられる。

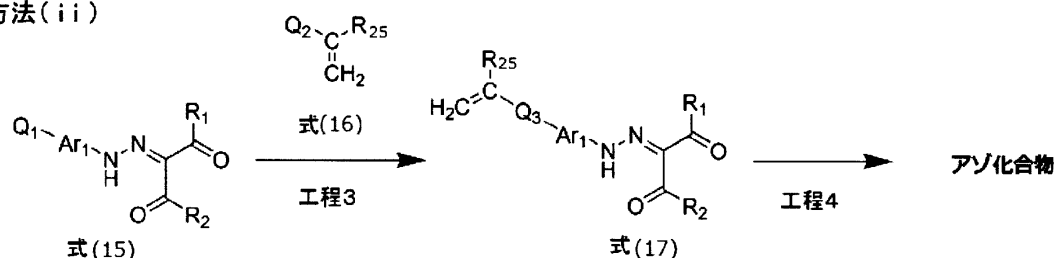
本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐため溶剤の存在下で行うことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等が挙げられる。また、上記溶剤は基質の溶解性に応じて、2種以上を混合して用いることができ、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、任意に定めることができるが、反応速度の点で、上記一般式(15)で表される化合物に対し1.0乃至20質量倍の範囲が好ましい。本工程は、通常0乃至250の温度範囲で行われ、通常24時間以内に完結する。

【0041】

次に、方法(ii)について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。

【化10】

方法(ii)



[式(15)中の R_1 、 R_2 、 Ar_1 、及び Q_1 は、上記方法(i)のスキーム中の式(15)中の R_1 、 R_2 、 Ar_1 、及び Q_1 と各々同義である。式(16)中の Q_2 は、式(15)中の Q_1 と反応して、式(17)中の Q_3 を形成する置換基を表す。式(16)及び(17)中の R_{25} は、水素原子、アルキル基を表し、 Q_3 は式(15)中の Q_1 及び式(16)中の Q_2 が反応し、形成する二価の連結基を構成する置換基を表す。]

【0042】

上記に例示した方法(ii)のスキームでは、式(15)で表されるアゾ骨格部分構造と、式(16)で表されるビニル基含有化合物を反応させ、重合性官能基を有するアゾ骨格部分構造(17)を合成する工程3、重合性官能基を有するアゾ骨格部分構造(17)を、上記式(2)で表される単量体単位と共重合する工程4によって、上記アゾ化合物を合成することができる。

まず、工程3について説明する。工程3では方法(i)における工程2と同様の方法を利用し、重合性官能基を有するアゾ骨格部分構造(17)を合成することができる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有するビニル基含有化合物(16)と、 Q_1 がヒドロキシル基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、カルボン酸エステル結合で連結された、上記重合性官能基を有するアゾ骨格部分構造(17)を合成することができる。また、ヒドロキシル基を有するビニル基含有化合物(16)と、 Q_1 がスルホン酸基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、スル

ホン酸エステル結合で連結された、上記重合性官能基を有するアゾ骨格部分構造(17)を合成することができる。更に、カルボキシル基を有するビニル基含有化合物(16)と、 Q_1 がアミノ基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、カルボン酸アミド結合で連結された、上記重合性官能基を有するアゾ化合物を合成することができる。

上記ビニル基含有化合物(16)は多種市販されており容易に入手可能である。又、公知の方法によって容易に合成することができる。

次に、工程4について説明する。工程4では上記方法(i)のポリマー成分 P_1 の合成と同様の方法を利用し、上記式(1)で表されるアゾ化合物を合成することができる。

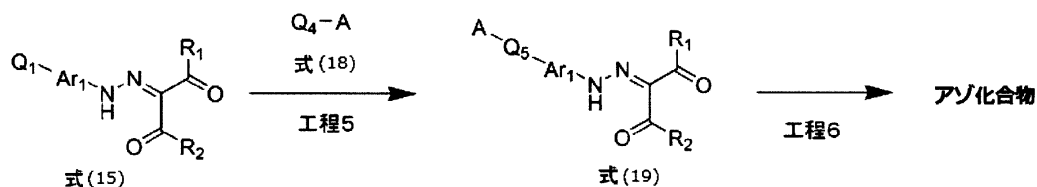
【0043】

次に、方法(iii)について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。

【0044】

【化11】

方法(iii)



[式(15)中の R_1 、 R_2 、 Ar_1 、及び Q_1 は上記方法(i)のスキーム中の式(15)中の R_1 、 R_2 、 Ar_1 、及び Q_1 と各々同義である。式(18)中の Q_4 は、式(15)中の Q_1 と反応して、式(19)中の Q_5 を形成する置換基を表す。Aは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。式(19)中の R_1 、 R_2 、及び Ar_1 は、上記式(15)中の R_1 、 R_2 、及び Ar_1 と同意義を表し、 Q_5 は式(15)中の Q_1 及び式(18)中の Q_4 が反応し、形成する連結基を表す。]

【0045】

上記に例示した方法(iii)のスキームでは、式(15)で表されるアゾ骨格部分構造と、式(18)で表されるハロゲン原子含有化合物を反応させ、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を合成する工程5、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を重合開始剤として、上記式(2)で表される単量体単位と重合する工程6によって、上記アゾ化合物を合成することができる。

まず、工程5について説明する。工程5では上記方法(i)の工程2と同様の方法を利用し、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を合成することができる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(18)と Q_1 がヒドロキシル基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を合成することができる。また、ヒドロキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(18)と、 Q_1 がスルホン酸基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を合成することができる。更に、カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(18)と、 Q_1 がアミノ基を有する置換基であるアゾ骨格部分構造(15)を使用することで、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を合成することができる。

上記カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(18)としては、例えば、クロロ酢酸、-クロロプロピオン酸、-クロロ酪酸、-クロロイソ酪酸、-クロロ吉草酸、-クロロイソ吉草酸、-クロロカプロン酸、-クロロフェニル酢酸、-クロロジフェニル酢酸、-クロロ-フェニルプロピオン酸、-クロロ-フェニルプロピオン酸、プロモ酢酸、-プロモプロピオン酸、-プロモ酪酸、-プロモイソ酪酸、-プロモ吉草酸、-プロモイソ吉草酸、-プロモカプロン酸、-プロモフェニル酢酸、-プロモジフェニル酢酸、-プロモ-フェニルプロピオン酸、-プロモ-フェニルプロピオン酸、ヨード酢酸、-ヨードプロピオン酸、-ヨ-

10

20

30

40

50

ド酪酸、 α -ヨードイソ酪酸、 α -ヨード吉草酸、 α -ヨードイソ吉草酸、 α -ヨードカプロン酸、 α -ヨードフェニル酢酸、 α -ヨードジフェニル酢酸、 α -ヨード- β -フェニルプロピオン酸、 α -ヨード- β -フェニルプロピオン酸、 α -クロロ酪酸、 α -ブロモイソ酪酸、ヨードジメチルメチル安息香酸、1-クロロエチル安息香酸等が挙げられ、その酸ハロゲン化物、酸無水物も同様に本発明において使用することができる。

上記ヒドロキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(18)としては、例えば、1-クロロエタノール、1-ブロモエタノール、1-ヨードエタノール、1-クロロプロパノール、2-ブロモプロパノール、2-クロロ-2-プロパノール、2-ブロモ-2-メチルプロパノール、2-フェニル-1-ブロモエタノール、2-フェニル-2-ヨードエタノール等が挙げられる。

10

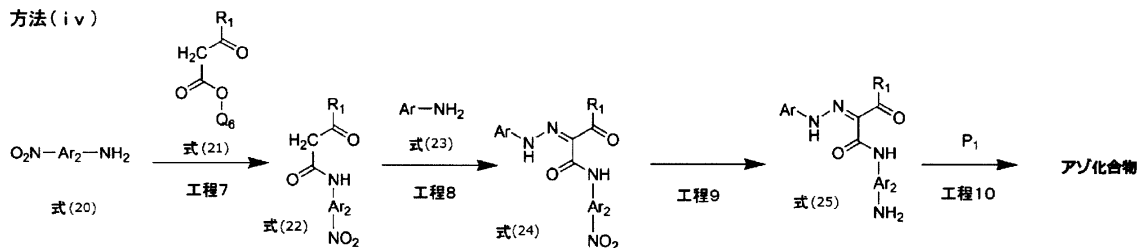
次に、工程6について説明する。工程6では上記方法(i)中の公知のATRP法を利用し、ハロゲン原子を有するアゾ骨格部分構造(19)を重合開始剤として、金属触媒、配位子の存在下、上記式(2)で表される単量体単位と重合することで、上記アゾ化合物を合成することができる。

【0046】

また、上記式(1)中の R_2 が $NR_{10}R_{11}$ 基であり、かつ R_{10} が水素原子、 R_{11} がフェニル基である場合、上記アゾ化合物は、例えば下記方法(iv)により合成することができる。

【化12】

方法(iv)



20

[式(20)、(22)、(24)及び(25)中の Ar_2 はアリーレン基を表す。式(21)、(22)、(24)及び(25)中の R_1 は上記式(1)中の R_1 と同義である。式(21)中の Q_6 は、式(20)のアミノ基と反応して、式(22)中のアミド基を形成する際に脱離する置換基を表す。 P_1 は上記方法(i)のスキーム中の P_1 と同義である。]

30

【0047】

上記に例示した方法(iv)のスキームでは、式(20)で表されるアニリン誘導体と化合物(21)をアミド化し、化合物(22)を得る工程7、化合物(22)と式(23)で表されるアニリン類縁体のジアゾ成分とをカップリングさせて式(24)で表されるアゾ骨格部分構造を得る工程8、式(24)で表されるアゾ骨格部分構造のニトロ基を還元剤にてアミノ基に還元して式(25)で表されるアゾ骨格部分構造を得る工程9、式(25)で表されるアゾ骨格部分構造のアミノ基と、別途合成した P_1 で表されるポリマー成分のカルボキシル基をアミド化により結合する工程10によって、上記アゾ化合物を合成することができる。

40

先ず、工程7について説明する。工程7では、公知の方法を利用できる。又、化合物(21)中の R_1 がメチル基の場合は、前記化合物(21)の替わりにジケテンを用いた方法によっても合成可能である。上記化合物(21)は、多種市販されており容易に入手可能である。又、公知の方法によって容易に合成することができる。

本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐため溶剤の存在下で行うことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えばトルエン、キシレン等の高沸点溶剤を使用することができる。

次に、工程8について説明する。工程8では、上記方法(i)中の工程1と同様の方法を利用し、アゾ骨格部分構造(24)を合成することができる。

50

次に、工程 9 について説明する。工程 9 は、例えば、下記に挙げるような方法でニトロ基の還元反応を行えばよい。まず、アルコール等の溶剤中で上記アゾ骨格部分構造 (24) を溶解し、還元剤の存在下、常温又は加熱条件下、上記アゾ骨格部分構造 (24) のニトロ基をアミノ基に還元し、上記アゾ骨格部分構造 (25) を得る。還元剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、水硫化ナトリウム、多硫化ナトリウム、鉄、亜鉛、スズ、 SnCl_2 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。上記還元反応は、ニッケル、白金、パラジウム等の金属を活性炭等の不溶性担体に担持させた触媒存在下、水素ガスを接触させる方法を用いても進行する。

次に、工程 10 について説明する。工程 10 では、上記方法 (i) 中の工程 2 と同様の方法を利用して、式 (25) で表されるアゾ骨格部分構造のアミノ基と、 P_1 で表される

10

ポリマー成分のカルボキシル基をアミド化により結合することにより、上記アゾ化合物を合成することができる。

上記例示した合成方法の各工程で得られた化合物は、例えば、有機溶剤を用いた再結晶法や再沈殿法、シリカゲル等を用いたカラムクロマトグラフィー等通常の有機化合物の単離、精製方法を用い精製することができる。これらの方法を単独、または 2 つ以上組み合わせさせて精製を行うことにより、高純度の化合物を得ることが可能である。

【0048】

次に、本発明のトナー及びトナーの製造方法について詳細に説明する。

本発明のトナーの重量平均粒径 (D_4) は、 $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $9.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \mu\text{m}$ 以上 $7.5 \mu\text{m}$ 以下である。

20

トナーの重量平均粒径が $4.0 \mu\text{m}$ 未満であると、チャージアップを引き起こし易くなり、それによるカブリや飛散、画像濃度薄等の弊害を引き起こし易くなる。また、長期画像出力において帯電付与部材を汚染し易くなり安定した高画質画像を供しにくくなる。さらには、感光体上に残る転写残トナーのクリーニングが困難となるばかりでなく、融着等も発生し易くなる。

逆に、トナーの重量平均粒径が $9.0 \mu\text{m}$ より大きいと、微小文字等の細線再現性の低下及び画像飛び散りの低下を引き起こし易くなる。

【0049】

本発明のトナーの製造方法は、上述のように水系媒体中でトナーを生成するトナーの製造方法であり、具体的には、懸濁重合法、及び溶解懸濁法である。

30

本発明のトナーの製造方法において、分散媒体、顔料及び上記アゾ化合物を予め混合し、顔料組成物 (マスターバッチ) を調製することで、顔料の分散性を向上させることができる。具体的には、例えば、下記のように顔料組成物 (マスターバッチ) を調製する。分散媒体中にアゾ化合物、及び顔料粉末、並びに必要に応じてその他トナーの原材料を添加し、攪拌しながら十分に分散媒体になじませる。更にニーダー、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミル、SCミル、スターミル、超音波分散機等の分散機により、顔料を安定的に均一な微粒子状に微分散する。

上記顔料組成物に使用し得る分散媒体としては特に限定されないが、本発明のアゾ化合物に高い顔料分散効果を発揮させるためには、懸濁重合法の場合は、トナーの結着樹脂を構成するための重合性単量体であることが好ましく、溶解懸濁法の場合には、結着樹脂を溶解する際に用いられる有機溶媒であることが好ましい。

40

上記懸濁重合法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。

上記顔料組成物及び重合性単量体、並びに必要に応じて離型剤及び重合開始剤等を混合して重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合性単量体組成物の粒子を造粒する。そして、水系媒体中にて重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合させてトナー粒子を得る。

上記重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が好適に例示される。ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。単官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる

50

。

スチレン； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、 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 - t e r t - 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、 p - フェニルスチレン等のスチレン誘導体；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、i s o - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t e r t - 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、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性単量体；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、i s o - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t e r t - 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、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン

。

多官能性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。

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、及びジビニルエーテル。

【 0 0 5 0 】

単官能性重合性単量体は、単独で或いは2種以上組み合わせて、又は、多官能性重合性単量体と組み合わせて使用することができる。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

上記工程における重合性単量体組成物は、顔料及びアゾ化合物を第1の重合性単量体に分散させた分散液を、第2の重合性単量体と混合・分散して調製されたものであることが好ましい。即ち、上記顔料及びアゾ化合物を第1の重合性単量体に十分に分散させた後に、他のトナー材料と共に第2の重合性単量体と混合・分散することにより、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油性開始剤及び/又は水性開始剤が用いられる。油性開始剤としては、以下のものが挙げられる。

2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレ

ロニトリル、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t* - ブチルヒドロパーオキシド、ジ - *t* - ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド系開始剤。

水溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。

過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2' - アゾビス (N, N' - ジメチレンイソブチロアミジン) 塩酸塩、2, 2' - アゾビス (2 - アミノジノプロパン) 塩酸塩、アゾビス (イソブチルアミジン) 塩酸塩、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素。

また、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

上記重合開始剤の濃度は、重合性単量体 100 質量部に対して 0.1 乃至 20 質量部の範囲である場合が好ましく、より好ましくは 0.1 乃至 10 重量部の範囲である。

上記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10 時間半減温度を参考に、単独または混合して使用される。

更に、本発明においては、トナーの耐ストレス性を高めると共に、トナーの分子量を制御するために、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることもできる。

架橋剤としては、2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。これらの架橋剤は、トナーの定着性、耐オフセット性の点で、上記重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.05 乃至 10 質量部の範囲であり、より好ましくは 0.1 乃至 5 質量部の範囲で用いる。

重合性単量体や架橋剤は、単独、または理論ガラス転移温度 (T_g) が、40 乃至 75 の範囲を示すように重合性単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が 40 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐ストレス性の面から問題が生じやすく、一方 75 を超える場合はトナーのフルカラー画像形成の場合において透明性や低温定着性が低下する。

【0051】

上記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

上記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分

散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性単量体 100 質量部に対して 0.2 乃至 2.0 質量部の範囲となるような割合で使用することが該重合性単量体組成物の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物 100 質量部に対して 300 乃至 3000 質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0052】

本発明において、上記難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させても良いが、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤粒子を得るために、水中にて高速攪拌下に、上記難水溶性無機分散安定化剤を生成させて調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

【0053】

本発明のトナーにおいて用いられる溶解懸濁法の製造工程では加熱工程を有さないため、低融点離型剤を用いた場合に起こる結着樹脂と離型剤の相溶化を抑制し、相溶化に起因するトナーのガラス転移温度の低下を防止することができる。また、溶解懸濁法は、結着樹脂となるトナー材料の選択肢が広く、一般的に定着性に有利とされるポリエステル樹脂を主成分にすることが容易である。

上記溶解懸濁法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。

先ず、上記顔料組成物及び結着樹脂、並びに必要なに応じて離型剤等を、有機溶媒中に溶解又は分散して混合溶液を調製する。次に、該混合溶液を水系媒体中に分散して混合溶液の粒子を造粒する。そして、造粒された粒子中に含有される有機溶媒を、加熱、または減圧によって除去することでトナー粒子を得る。

上記工程における混合溶液は、顔料及びアゾ化合物を第1の有機溶媒に分散させた分散液を、第2の有機溶媒と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、上記顔料及びアゾ化合物を第1の有機溶媒に十分に分散させた後に、他のトナー材料と共に第2の有機溶媒と混合することにより、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

上記溶解懸濁法に用いることができる上記有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等の含ハロゲン炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンジルアルコールエチルエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらを単独または2種類以上混合して用いることができる。これらのうち、上記造粒された粒子中に含有される有機溶媒を容易に除去するため、沸点が低く、且つ上記結着樹脂を十分に溶解でき、本発明のアゾ化合物との親和性の高い有機溶媒を用いることが好ましい。

上記有機溶媒の使用量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、50 乃至 5000 質量部の範囲である場合が好ましく、120 乃至 1000 質量部の範囲である場合がより好ましい。

上記溶解懸濁法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロー

ス、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤等が挙げられる。

上記分散安定化剤の使用量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部の範囲である場合が、上記混合溶液の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。

10

【0054】

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物に、溶解懸濁法においては混合溶液に極性樹脂を添加し、トナー粒子を製造することで、結着樹脂及び離型剤（コア部分）を、極性樹脂（シェル部分）で被覆したコア・シェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

そのため、上記製造法を用いて得られるトナーは、例えば、離型剤をトナー内に良好に内包化することにより、比較的多量の離型剤を含有しても、トナー表面への露出は少なく、連続プリントにおけるトナー劣化を抑制することができる。

上記シェル部分を形成させる極性樹脂として、以下に一例を挙げるがこれら以外のものでも構わない。

20

上記極性樹脂として、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、又はセルロースなどが挙げられる。好ましくは材料の多様性からポリエステルである。極性樹脂の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して、0.01 乃至 20.0 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.5 乃至 10.0 質量部である。

【0055】

本発明のトナーに用いられる顔料としては、以下に示すブラック、イエロー、マゼンタ及びシアン顔料及び必要に応じて染料を用いることができる。

ブラック着色剤としては、公知のブラック着色剤を用いることができる。例えば、カーボンブラックが挙げられる。また、以下に示すイエロー、マゼンタ及びシアン着色剤を混合して、ブラックに調節したものが挙げられる。

30

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーネス法、ランプブラック法等の製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。

カーボンブラックの個数平均一次粒径は、特に制限はないが、個数平均一次粒径が 14 乃至 80 nm であることが好ましく、より好ましくは 25 乃至 50 nm である。個数平均一次粒径が 14 nm よりも小さいと、トナーは赤味を呈し易く、フルカラー画像形成用のブラックとしては好ましくない。逆に、カーボンブラックの個数平均一次粒径が 80 nm より大きい場合には、良好に分散しても着色力が低くなる傾向にある。

尚、カーボンブラックの個数平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影して測定することができる。

40

カーボンブラックの DBP 吸油量は、特に制限はないが、30 乃至 200 ml / 100 g であることが好ましく、より好ましくは 40 乃至 150 ml / 100 g である。カーボンブラックの DBP 吸油量が 30 ml / 100 g 未満の場合、良好に分散しても着色力が低くなりやすい。逆に、カーボンブラックの DBP 吸油量が 200 ml / 100 g より大きい場合には、トナー製造プロセスにおいて顔料組成物を作製する際に、大量の分散媒体が必要となる。

尚、カーボンブラックの DBP 吸油量とは、カーボンブラック 100 g が吸収する DBP（ジブチルフタレート）量であり、「JIS K 6217」に準拠して測定することができる。

50

カーボンブラックのpHは、上記アゾ化合物の効果を著しく阻害するものでなく、またトナーの定着性やかぶり等のトナー特性を阻害するものでなければ特に制限はない。

尚、カーボンブラックのpHは、カーボンブラックと蒸留水の混合液をpH電極で測定することができる。

カーボンブラックの比表面積は、特に制限はないが、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。カーボンブラックの比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、カーボンブラックの良好な分散性を得るために必要な、アゾ化合物が多く必要となる。

尚、カーボンブラックの比表面積とはBET比表面積であり、「JIS K4652」に準拠して測定することができる。

上記カーボンブラックは単独で用いても良く、2種以上を混合しても良い。

用いられる顔料は粗製顔料であっても良く、アゾ化合物の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料であっても良い。

【0056】

イエロー着色剤としては、公知のイエロー着色剤を用いることができる。

顔料系のイエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193、199が挙げられる。染料系のイエロー着色剤としては、C. I. solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C. I. disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

中でも、C. I. Pigment Yellow 155、180などの縮合アゾ化合物が、本発明のアゾ化合物のアゾ骨格部分構造と構造が類似しているため、アゾ化合物の吸着性が高く、好ましい。また、本発明のアゾ化合物は、置換基を適宜選択し、顔料との水素結合による相互作用を強くすることができるため、C. I. Pigment Yellow 185などのイソインドリン化合物などにも吸着性が高く、好ましい。

【0057】

マゼンタ着色剤としては、公知のマゼンタ着色剤を用いることができる。

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C. I. Pigment Violet 19が挙げられる。

中でも、C. I. Pigment Red 150などの縮合アゾ化合物が、本発明のアゾ化合物のアゾ骨格部分構造と構造が類似しているため、アゾ化合物の吸着性が高く、好ましい。また、本発明のアゾ化合物は、置換基を適宜選択し、顔料との水素結合による相互作用を強くすることができるため、C. I. Pigment Red 122やC. I. Pigment Violet 19などのキナクリドン化合物などにも吸着性が高く、好ましい。

【0058】

シアン着色剤としては、公知のシアン着色剤を用いることができる。

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Blue 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が挙げられ

10

20

30

40

50

る。

これら着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明において、着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、OHT透明性、トナー中への分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

【0059】

本発明のトナーにおいて、顔料とアゾ化合物との使用比率（質量基準）は、100：0.1乃至100：30であることが好ましく、より好ましくは100：0.5乃至100：15である。

【0060】

本発明のトナーは、離型剤を含有していることが好ましい。離型剤の含有量は総量で、トナー粒子100質量部に対して、2.5質量部以上25.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、6.0質量部以上18.0質量部以下であることがさらに好ましい。

上記離型剤としては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；プランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0061】

本発明のトナーは、トナーの帯電性を環境によらず安定に保つために、荷電制御剤を用いてもよい。負帯電性用の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ又はポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、又はエステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤。

正帯電性用の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩並びにこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタ

10

20

30

40

50

ングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；樹脂系荷電制御剤が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組み合わせる用いることができる。

中でも、樹脂系荷電制御剤以外の荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物が良く、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムのものが良い。特に好ましい荷電制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。

【0062】

10

上記樹脂系荷電制御剤としては、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体が好適に例示できる。

スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体としては、特にスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドモノマーを共重合比で2質量%以上、好ましくは5質量%以上含有し、且つガラス転移温度(T_g)が40乃至90、ピーク分子量が10,000乃至30,000、重量平均分子量が25,000乃至40,000であるスチレン及び/又はスチレン(メタ)アクリル酸共重合体からなる高分子型化合物が挙げられる。

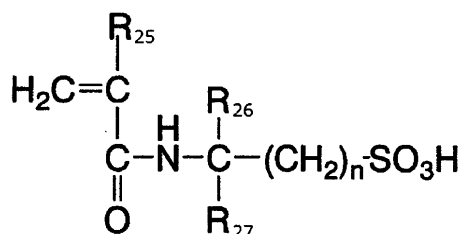
上記のスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドモノマーとしては、下記一般式(26)で表されるものが好ましく、具体的には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸や2-メタクリルアミド-2-メチルプロパン酸等が挙げられる。

20

【0063】

【化13】

式(26)



30

[上記式(26)中、R₂₅は水素原子、又はメチル基を示し、R₂₆及びR₂₇は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルコキシ基を示し、nは1乃至10の整数を示す。]

【0064】

これらスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体は、極性が大きく、水系媒体中で製造されるトナーでは、シェル部分に局在化させることができ、効率的に帯電特性をトナーに付与することができる。

一方、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体は、ゼータ電位が小さいため、ゼータ電位が大きい、例えばC.I. Pigment Red 122や150などに作用しやすく、これら顔料をトナー表層に偏在させたり、凝集させたりする場合がある。しかし、本発明のアゾ化合物は、これら顔料に対して吸着力が大きく、適度なゼータ電位であり、かつ結着樹脂とのゼータ電位の差の絶対値が小さい。そのためスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体をトナーに用いても、顔料をトナー表面へ偏在させたり、凝集させたりするなどの弊害を生じさせることなく分散させることができる。そのため、本発明のトナーは、帯電性を精密に制御することが可能となる。

40

上記荷電制御剤の好ましい配合量は、結着樹脂又は重合性単量体100.000質量部に対して、0.001質量部乃至15.000質量部であることが好ましく、より好ましくは0.003質量部乃至10.000質量部である。

50

【 0 0 6 5 】

本発明のトナーは、懸濁重合法又は溶解懸濁法により製造されたトナー粒子の表面に無機微粉体を外添して、トナーとすることが好ましい。すなわち、無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粉体はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在することが好ましい。

上記無機微粉体は、一次粒子の個数平均粒径（ D_1 ）が4 nm以上500 nm以下であることが好ましい。

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粉体またはその複合酸化物などが挙げられる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミニウム微粉体やチタン酸ストロンチウム微粉体等が挙げられる。これら無機微粉体は、表面を疎水化処理して用いられることが好ましい。

10

さらに、本発明のトナーには、実質的に悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウムなどの研磨剤、ケーキング防止剤、逆極性の有機および/または無機微粒子を現像性向上剤として用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【 0 0 6 6 】

本発明のトナーは、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。

【 0 0 6 7 】

20

以下、本発明に用いた測定方法について、説明する。

< アゾ化合物及び結着樹脂のゼータ電位の測定方法 >

アゾ化合物及び結着樹脂のゼータ電位は、以下のようにして測定した。

アゾ化合物は、合成により重量平均粒子径が、10 μm から50 μm の大きさになるよう作製した。また、結着樹脂は、結着樹脂以外の原材料を全て除き、トナーの製造方法と同じ方法で5 μm から10 μm の粒子を作製した。なお、アゾ化合物及び結着樹脂においては、バルク重合・合成したあと粗粉碎し、例えば、Japan Analytical Industry Co., Ltd社製Cryogenic Sample Crusher（Model JFC-300）を用いて、液体窒素を使用した凍結粉碎により、5 μm から50 μm 程度まで粉碎して、サンプルを作製してもよい。後述する実施例又は比較例で用いたシェル層を形成するポリエステル樹脂や荷電制御樹脂のゼータ電位についても、5 μm から50 μm 程度の大きさになるように樹脂を凍結粉碎し、ゼータ電位を測定した。

30

また、後述する実施例又は比較例で用いた顔料のゼータ電位は、そのまま、測定を行った。

（ゼータ電位の測定手順）

ゼータ電位の測定には、ゼータサイザーNano-Zs（シスメックス（株）社製）を用いた。25 のメタノール5 mlに、測定サンプル1 mgを加え、超音波分散機（日本理化学器械（株）社製）にて3分間分散し、分散液を調製した。ここで、分散液中に、目視にて測定サンプルの白沈及び浮遊物が存在する場合には、メタノールへのサンプルの添加量を適宜調整する。この分散液をスポイトにて、DTS1060C-Clear Disposable Zeta Cellに気泡が入らないように入れる。このセルを上記測定機器に装着し、25 にてゼータポテンシャルを測定した。この測定を5回行い、算術平均値を本発明におけるゼータ電位とした。

40

【 0 0 6 8 】

< アゾ化合物の、顔料への吸着率の測定方法 >

アゾ化合物の着色剤への吸着率は、以下のように測定した。

[検量線の作成]

（A）実際に製造するトナーと同じ処方の着色剤組成物、重合性単量体組成物又はトナー組成物における液体媒体とアゾ化合物の質量比率（但し、着色剤に対して、10質量%に

50

相当するアゾ化合物を添加するものとする)で作製した「液体媒体及びアゾ化合物の溶液」を300ml作製する。この溶液をマヨネーズ瓶(マヨネーズ450:日本山村硝子社製)に添加し、ペイントシェーカ(TOYOSEIKI社製)にて10時間振とうした(溶液1)。さらに溶液1に液体媒体を添加し、アゾ化合物の含有比率を1/5、1/10に希釈した溶液を作製する(以下、それぞれを溶液2及び溶液3という)。

(B)25で24時間静置した溶液1、2、及び3を、ポア径が0.2µmの耐溶剤性メンブレンフィルターで濾過したものをサンプル溶液とし、以下の条件でGPCを用いてアゾ化合物を測定し、液体媒体中のアゾ化合物濃度(g/ml)の検量線を作成した。

・高速GPC装置:「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

・カラム : LF-804の2連

・溶離液 : THF

・流速 : 1.0ml/min

・オープン温度 : 40

・試料注入量 : 0.025ml

[吸着率の測定]

(A)実際に製造するトナーと同じ処方の着色剤組成物、重合性単量体組成物又はトナー組成物における液体媒体、着色剤及びアゾ化合物の質量比率(但し、着色剤に対して、10質量%に相当するアゾ化合物を添加するものとする)で作製した「液体媒体、着色剤及びアゾ化合物の溶液」を300ml作製した。この溶液をマヨネーズ瓶(マヨネーズ450:日本山村硝子社製)に添加し、ペイントシェーカ(TOYOSEIKI社製)にて10時間振とうした(溶液4)。溶液4を作製後、25で24時間静置し、以下の条件で遠心分離した。

・コクサン(株)社製:高速遠心機 H-9R

・遠沈チューブ : PPT-010

・サンプル : 遠沈チューブの容積に対して、約8割に当たる組成物を投入

・遠心条件 : 10000rpmで3分(25)

(B)遠心分離された組成物の上澄みを採取し、フィルター(日本ミリポア社製・マイレクスLH、孔径0.45µm、直径13mm)にてろ過し、検量線と同じ条件で上記GPCを用いて上澄み液中のアゾ化合物の濃度を測定した。

(C)上記測定結果から、以下の式により吸着率(%)を算出した。

吸着率(%) = { 溶液1におけるアゾ化合物濃度(g/液体媒体1ml) - 溶液4の上澄み液のアゾ化合物濃度(g/液体媒体1ml) } / { 溶液1におけるアゾ化合物濃度(g/液体媒体1ml) } × 100

【0069】

<アゾ化合物の酸価の測定方法>

アゾ化合物の酸価は以下のようにして測定した。

試料1g中に含有されている樹脂酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価という。

上記酸価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定した。

(1)試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95vol%)90mlに溶かし、イオン交換水を加えて100mlとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム7gを5mlの水に溶かし、エチルアルコール(95vol%)を加えて1lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/l塩酸25mlを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1モル/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

10

20

30

40

50

(2) 操作

(A) 本試験

試料 2 . 0 g を 2 0 0 m l の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液 1 0 0 m l を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 3 0 秒間続いたときとする。

(B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液のみとする) 以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

10

$$A = [(C - B) \times f \times 5 . 6 1] / S$$

ここで、A : 酸価 (m g K O H / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m l)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m l)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

【 0 0 7 0 】

< ポリマー成分及びアゾ化合物の数平均分子量 (M n) の測定方法 >

本発明において、ポリマー成分及びアゾ化合物の数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) によって、ポリスチレン換算で算出される。S E C による分子量の測定は以下に示すように行った。

サンプル濃度が 1 . 0 % になるようにサンプルをテトラヒドロフラン (T H F) に加え、室温で 2 4 時間静置した溶液を、ポア径が 0 . 2 μ m の耐溶剤性メンブレンフィルターで濾過したものをサンプル溶液とし、以下の条件で測定した。

20

装置 : 高速 G P C 装置「H L C - 8 2 2 0 G P C」[東ソー (株) 製]

カラム : L F - 8 0 4 の 2 連

溶離液 : T H F

流速 : 1 . 0 m l / m i n

オープン温度 : 4 0

試料注入量 : 0 . 0 2 5 m l

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 [東ソー (株) 製 T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0、F - 4 5 0、F - 2 8 8、F - 1 2 8、F - 8 0、F - 4 0、F - 2 0、F - 1 0、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5 0 0 0、A - 2 5 0 0、A - 1 0 0 0、A - 5 0 0] により作成した分子量校正曲線を使用した。

30

【 0 0 7 1 】

< トナーの重量平均粒径 (D 4) 及び個数平均粒径 (D 1) の測定方法 >

トナーの重量平均粒径 (D 4) 及び個数平均粒径 (D 1) はコールターカウンター T A - I I I 型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) 等種々の方法で測定可能である。本発明においてはコールターカウンター T A - I I I 型 (コールター社製) を用い、個数分布及び重量分布を算出する。トナーの重量平均粒径 (D 4) および個数平均粒径 (D 1) は、以下のようにして算出する。測定装置としては、1 0 0 μ m のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールターカウンター M u l t i s i z e r 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製) を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター M u l t i s i z e r 3 V e r s i o n 3 . 5 1」(ベックマン・コールター社製) を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで行う。

40

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約 1 質量 % となるようにしたもの、例えば、「I S O T O N I I」(ベックマン・コールター社製) が使用できる。

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法 (S O M) を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を 5 0 0 0 0 粒子に設定し、測定回数を 1 回、K d 値は「標準粒子 1 0 . 0

50

μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加える。

(3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2 ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10 mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。また、トナー粒子の造粒性を確認する際には、懸濁重合法の場合は、重合反応終了後のトナー粒子懸濁液を、溶解懸濁法の場合には、造粒後のトナー懸濁液を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/重量統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

トナー製造の造粒工程における造粒性については、コールターカウンターで測定されたD50重量%/D50個数%により調べた。D50重量%/D50個数%とは、(重量分布基準の50%粒径)/(個数分布基準の50%粒径)である。

【実施例】

【0072】

以下、発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の実施例等における「部」、「%」は、特に言及がない場合、質量基準である。

【0073】

本発明で用いるアゾ化合物の製造例について述べる。

<アゾ化合物のポリマー成分(A-1)の製造例>

プロピレングリコールモノメチルエーテル100.00質量部を窒素置換しながら加熱し液温120以上で還流させ、そこへ、スチレン159.00質量部、アクリル酸10

10

20

30

40

50

、00質量部、アクリル酸ブチル36.00質量部、アクリル酸10.00質量部（スチレン/アクリル酸/アクリル酸ブチル=11.00/1.00/2.00[mol比]）、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエート[有機過酸化物系重合開始剤、日油（株）製、商品名：パーブチルZ]1.25質量部を混合したものを3時間かけて滴下した。滴下終了後、溶液を3時間攪拌した後、液温170℃まで昇温しながら常圧蒸留し、液温170℃到達後は1hPaで減圧下1時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固形物を得た。該固形物をテトラヒドロフランに溶解し、n-ヘキサンで再沈殿させて析出した固体を濾別することでポリマー成分（A-1）を得た。得られたポリマー成分（A-1）の物性は、表1に示す。

【0074】

<アゾ化合物のポリマー成分（A-2）乃至（A-10）の製造例>

ポリマー成分（A-2）乃至（A-10）は、表1に示すように重合性単量体の種類及び重合性単量体の組成比を変えた以外は、ポリマー成分（A-1）と同様にして製造した。得られたポリマー成分（A-2）乃至（A-10）の物性は、表1に示す。

【0075】

<アゾ化合物のポリマー成分（A-11）の製造例>

上記式（7）における L_2 がp-フェニレン基で表される単量体単位と、上記式（10）で表される単量体単位（但し、 R_{24} がエチレン基、x、yはそれぞれ1である。）をそれぞれ含む樹脂（A-11）を下記方法に従い製造した。

四口フラスコ中、31.60gのオキシエチレン化ビスフェノールA、テレフタル酸14.80g、架橋剤としてグリセリン5.50g、触媒として酸化ジ-n-ブチルスズ0.5mgを、不活性ガスとして窒素ガスを導入しながら200℃で加熱溶解し攪拌した。副生する水の流出が終了した後、約1時間かけて230℃まで昇温し、2時間加熱攪拌し、熔融状態で樹脂を取り出した。常温で冷却し、水洗する事によりポリマー成分（A-11）を得た。得られたポリマー成分（A-11）の物性は表1に示す。

【0076】

【表1】

No.	組成比				分子量 Mn	酸価 (mgKOH/g)
	St:スチレン	AA:アクリル酸	AAM:アクリルアミド	BA:アクリル酸ブチル		
A-1	11.00	1.00	0.00	2.00	15000	30.1
A-2	11.00	1.00	0.02	0.60	14600	31.9
A-3	11.00	1.00	0.08	0.60	15100	32.0
A-4	11.00	1.00	0.10	0.60	15700	32.3
A-5	13.00	1.00	0.00	0.60	16000	34.5
A-6	10.00	1.00	0.00	0.60	15500	37.8
A-7	7.50	1.00	0.00	0.60	15000	41.1
A-8	9.78	0.11	0.00	0.11	15700	32.0
A-9	8.00	1.00	0.33	0.06	15200	54.8
A-10	7.50	1.00	0.52	0.06	15000	59.0
A-11	-	-	-	-	3545	11.6

【0077】

（アゾ化合物1の製造例）

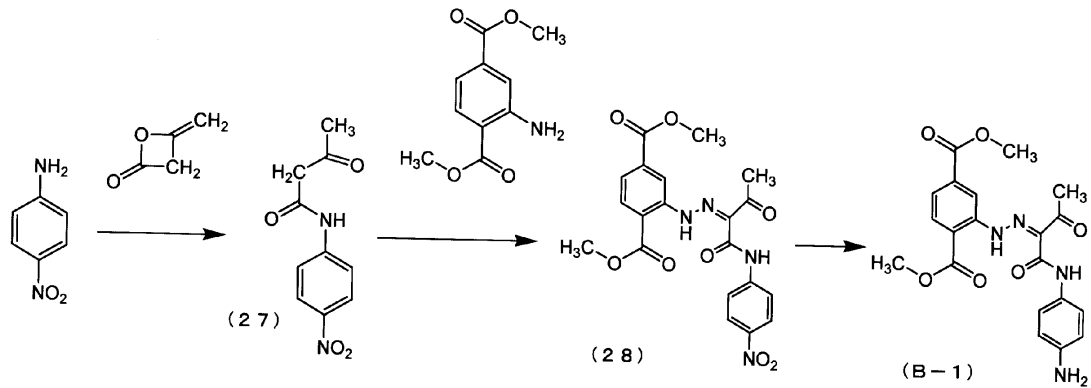
上記式（6）で表されるアゾ骨格部分構造である化合物（B-1）を、下記スキームに従い製造した。

10

20

30

【化 1 4】



【0078】

まず、クロロホルム 30 質量部に 4 - ニトロアニリン（東京化成工業株式会社製）3 . 1 1 質量部を加え、10 以下に氷冷し、ジケテン（東京化成工業株式会社製）1 . 8 9 質量部を加えた。その後、65 で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、濃縮して化合物（27）を得た。

次に、2 - アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4 . 2 5 質量部に、メタノール 40 . 0 0 質量部、濃塩酸 5 . 2 9 質量部を加えて 10 以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム 2 . 1 0 質量部を水 6 . 0 0 質量部に溶解させたもの加えて同温度で 1 時間反応させた。次いでスルファミン酸 0 . 9 9 0 質量部を加えて更に 20 分間攪拌した（ジアゾニウム塩溶液）。メタノール 70 . 0 0 質量部に、化合物（27）4 . 5 1 質量部を加えて、10 以下に氷冷し、前記ジアゾニウム塩溶液を加えた。その後、酢酸ナトリウム 5 . 8 3 質量部を水 7 . 0 0 質量部に溶解させたもの加えて、10 以下で 2 時間反応させた。反応終了後、水 300 . 0 0 質量部を加えて 30 分間攪拌した後、固体を濾別し、N , N - ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで化合物（28）を得た。次に、N , N - ジメチルホルムアミド 150 . 0 0 質量部に化合物（28）8 . 5 8 質量部及びパラジウム - 活性炭素（パラジウム 5 %）0 . 4 0 質量部を加えて、水素ガス雰囲気下（反応圧力 0 . 1 乃至 0 . 4 M P a）、40 で 3 時間攪拌した。反応終了後、溶液を濾別し、濃縮して化合物（B - 1）を得た。

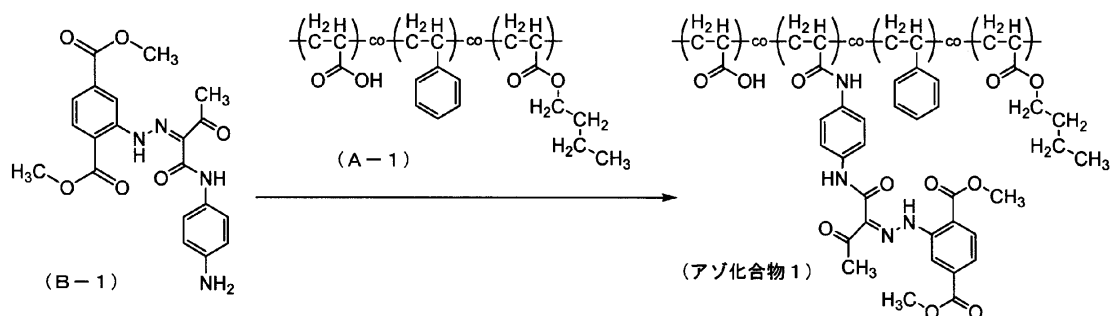
20

30

次に、アゾ骨格部分構造である化合物（B - 1）のアミノ基とポリマー成分（A - 1）のカルボキシル基をアミド化により結合してアゾ化合物 1 を下記スキームに従い、製造した。

【0079】

【化 1 5】



[上記構造式中で、「c o」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを示す記号である。]

【0080】

まず、テトラヒドロフラン 500 . 0 0 質量部に化合物（B - 1）を 1 . 9 8 質量部加えて、80 まで加熱し溶解した。溶解後 50 に温度を下げ、ポリマー成分（A - 1）15 . 0 0 質量部を加えて溶解し、1 - エチル - 3 - （3 - ジメチルアミノプロピル）カ

50

ルボジイミド・塩酸塩 (EDC・HCl) 1.96 質量部を加えて 50 で 5 時間撹拌した後、液温を徐々に室温に戻し、一晚撹拌することにより反応を完結させた。反応終了後、溶液を濾過して濃縮し、メタノールで再沈殿させることにより精製し、アゾ化合物 1 を得た。アゾ化合物の物性を、表 2 に示す。

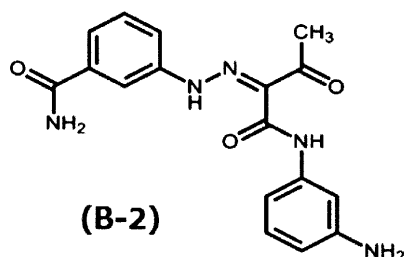
【0081】

(アゾ化合物 2 の製造例)

アゾ化合物 1 の製造において、(B-1) を、下記 (B-2) に変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 2 を得た。アゾ化合物 2 の物性値を表 2 に示す。

【0082】

【化 16】

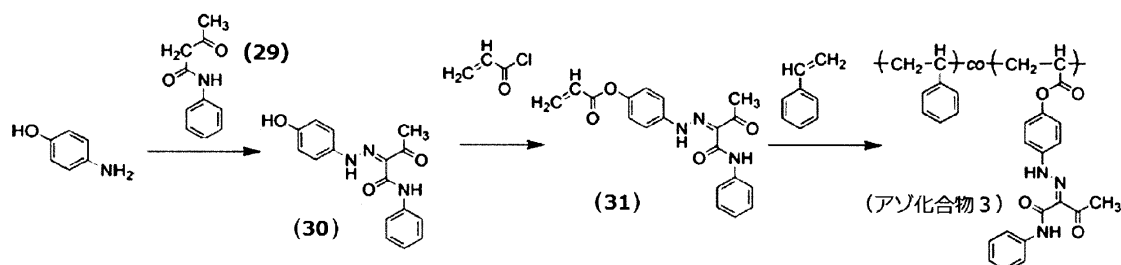


【0083】

(アゾ化合物 3 の製造例)

下記構造で表されるアゾ化合物 3 を下記スキームに従い製造した。

【化 17】



[スキーム中、「c o」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを表す記号である。]

【0084】

まず、4-アミノフェノール (東京化成工業株式会社製) 5.00 質量部に水 30.0 質量部、及び濃塩酸 11.0 質量部を加えて 10 以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム 3.46 質量部を水 8.10 質量部に溶解させたものを加えて同温度で 1 時間反応させた。次いでスルファミン酸 0.657 質量部を加えて更に 20 分間撹拌した (ジアゾニウム塩溶液)。水 48.0 質量部に、アセトアセトアニリド (東京化成工業株式会社製) 8.13 質量部を加えて、10 以下に氷冷し、前記ジアゾニウム塩溶液を加えた。その後、炭酸ナトリウム 14.30 質量部を水 80.00 質量部に溶解させたものを加えて、10 以下で 2 時間反応させた。反応終了後、水 50.00 質量部を加えて 30 分間撹拌した後、固体を濾別し、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで化合物 (30) を得た。

次に、クロロホルム 30.00 質量部に 3.00 質量部の化合物 (30)、及びトリエチルアミン 1.20 質量部を加えて 10 以下に氷冷した。この溶液に、アクリロイルクロリド (東京化成工業株式会社製) 1.03 質量部を加えて同温度で 20 分反応させた。これをクロロホルムで抽出し、濃縮、精製することで、化合物 (31) を得た。

次に、スチレン 10 質量部に N,N-ジメチルホルムアミド 9.44 質量部、化合物 (31) 1.06 質量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.327 質量部を加え、窒素雰囲気下、80 で 2 時間撹拌した。反応終了後、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結

10

20

30

40

50

晶法により精製することでアゾ化合物 3 を得た。アゾ化合物の物性を、表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

(アゾ化合物 4 の製造例)

アゾ化合物 3 の各置換基を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 3 と同様に製造し、アゾ化合物 4 を得た。アゾ化合物 4 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

(アゾ化合物 5 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 5 を得た。アゾ化合物 5 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

(アゾ化合物 6 乃至 8 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基及びポリマー成分を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 6 乃至 8 を得た。アゾ化合物 6 乃至 8 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

(アゾ化合物 9 乃至 1 1 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基及びポリマー成分を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 9 乃至 1 1 を得た。アゾ化合物 9 乃至 1 1 の物性値を表 2 に示す。

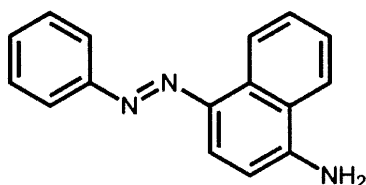
【 0 0 8 9 】

(アゾ化合物 1 2 の製造例)

アゾ化合物 1 の製造において、(B - 1) を、下記 (B - 3) に変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 1 2 を得た。アゾ化合物 1 2 の物性値を表 2 に示す。

【 化 1 8 】

(B - 3)



【 0 0 9 0 】

(アゾ化合物 1 3 及び 1 4 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基及びポリマー成分を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 1 3 及び 1 4 を得た。アゾ化合物 1 3 及び 1 4 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

(アゾ化合物 1 5 及び 1 6 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基及びポリマー成分を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 1 5 及び 1 6 を得た。アゾ化合物 1 5 及び 1 6 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

(アゾ化合物 1 7 乃至 2 3 の製造例)

アゾ化合物 1 の各置換基を表 2 のように変更した以外はアゾ化合物 1 と同様に製造し、アゾ化合物 1 7 乃至 2 3 を得た。アゾ化合物 1 7 乃至 2 3 の物性値を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

(アゾ化合物 2 4 の製造例)

脱水テトラヒドロフラン 2 0 0 . 0 0 質量部に化合物 (B - 1) を 1 . 2 7 質量部加えて、8 0 まで加熱し溶解した。溶解後 5 0 に温度を下げ、脱水テトラヒドロフラン 3 0 質量部に溶解した樹脂 (A - 1 1) 1 8 . 8 質量部を加え、1 - エチル - 3 - (3 - ジ

10

20

30

40

50

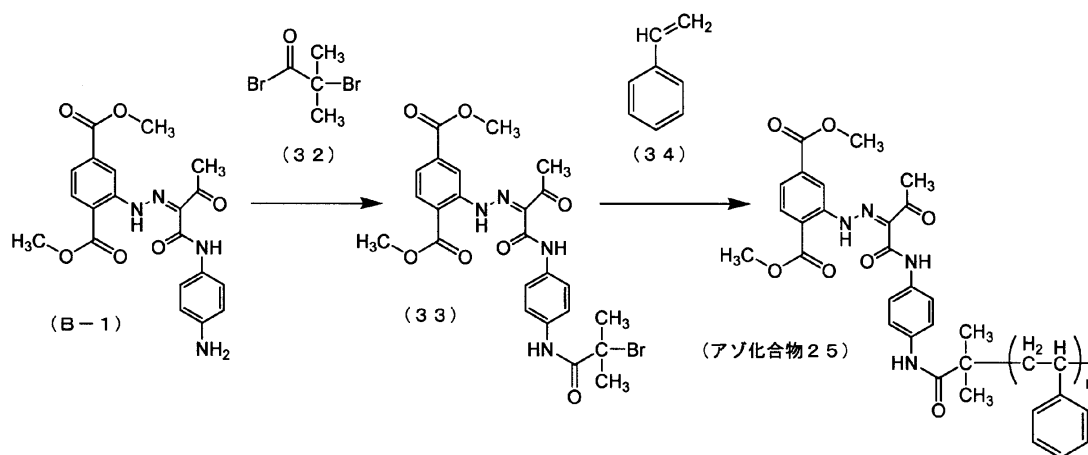
メチルアミノプロピル)カルボジイミド・塩酸塩(EDC・HCl)3.00質量部を加えて50で5時間撹拌した。液温を徐々に常温に戻し、一晩撹拌する事により反応を完結させた。反応終了後、溶液を濃縮し、クロロホルムで抽出し有機相を水洗した後、溶液を濃縮し、メタノールでの再沈殿による精製で、アゾ化合物24を得た。アゾ化合物24の物性値を表2に示す。

【0094】

(アゾ化合物25の製造例)

下記アゾ化合物25を下記スキームに従い製造した。

【化19】



【0095】

クロロホルム25.00質量部に、化合物(B-1)5.00質量部、及びトリエチルアミン1.48質量部を加え、10以下に氷冷し、化合物(32)2.07質量部を加えた。その後、室温で6時間撹拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、濃縮して化合物(33)5.35質量部を得た(収率97.3%)。

次に、N,N-ジメチルホルムアミド50.0質量部に化合物(33)2.50質量部、スチレン(34)140.00質量部、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン1.77質量部及び臭化銅(I)0.64質量部を加えた。その後、窒素雰囲気下、120で45分間撹拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、メタノールでの再沈殿による精製で86.20質量部のアゾ化合物25を得た。アゾ化合物25の物性値を表2に示す。

【0096】

10

20

30

【表 2】

	アゾ骨格部分構造								ポリマー成分	ゼータ電位 (mV)	酸価 (mgKOH/g)
	R1	R2	R16	R17	R18	R19	R20				
アゾ化合物1	CH ₃	R ₂ -1	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	A-1	0	7.2	
アゾ化合物2	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-1	1	0.1	
アゾ化合物3	CH ₃	NHPh	H	H	A-1	H	H	—	0	0.1	
アゾ化合物4	CH ₃	NHCH ₃	CH ₃	CH ₃	A-1	H	H	—	0	0.3	
アゾ化合物5	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CH ₃	H	A-1	0	0.2	
アゾ化合物6	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-2	5	0.1	
アゾ化合物7	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-3	12	0.2	
アゾ化合物8	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-4	15	0.1	
アゾ化合物9	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-5	-31	10.2	
アゾ化合物10	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-6	-38	12.9	
アゾ化合物11	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-7	-46	15.9	
アゾ化合物12	—	—	—	—	—	—	—	A-1	1	0.1	
アゾ化合物13	CH ₃	R ₂ -2	H	COOCH ₃	H	H	CH ₃	A-1	0	0.1	
アゾ化合物14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	A-1	H	H	A-8	0	0.2	
アゾ化合物15	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-9	-10	29.8	
アゾ化合物16	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	CONH ₂	H	A-10	-15	33.0	
アゾ化合物17	CH ₃	R ₂ -2	H	CONH ₂	H	H	OCH ₃	A-1	1	0.1	
アゾ化合物18	CH ₃	R ₂ -2	H	CONH ₂	H	H	CH ₃	A-1	4	0.1	
アゾ化合物19	CH ₃	R ₂ -2	H	H	CONHCH ₃	H	H	A-1	1	0.2	
アゾ化合物20	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	H	CONH ₂	A-1	4	0.1	
アゾ化合物21	CH ₃	R ₂ -2	H	COOH	H	H	COOCH ₃	A-1	-3	0.2	
アゾ化合物22	CH ₃	R ₂ -2	H	H	H	COOCH ₃	H	A-1	0	0.1	
アゾ化合物23	CH ₃	R ₂ -2	H	H	COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	A-1	0	0.1	
アゾ化合物24	CH ₃	R ₂ -3	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	A-11	-5	0.1	
アゾ化合物25	CH ₃	R ₂ -4	H	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	—	0	0.0	

上記表中、「p h」は「フェニル基」を表す。

【 0 0 9 7 】

上記表 2 に示すアゾ骨格部分構造を以下に説明する。

10

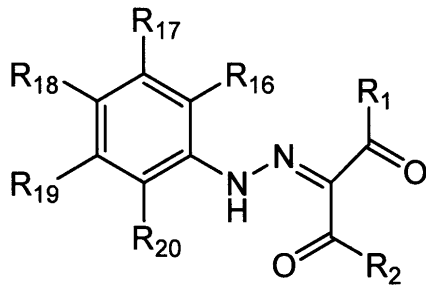
20

30

40

【化 2 0】

一般式 (W 1)



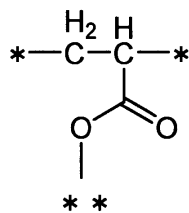
10

[式 (W 1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_{16} 乃至 R_{20} は、それぞれ表 2 中にあらわされる置換基を表す。 $Ar-1$ 、 R_2-1 乃至 R_2-4 は下記構造を表す。]

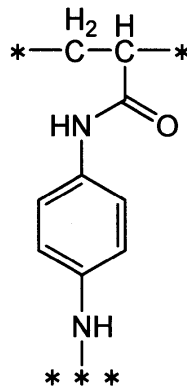
【 0 0 9 8 】

【化 2 1】

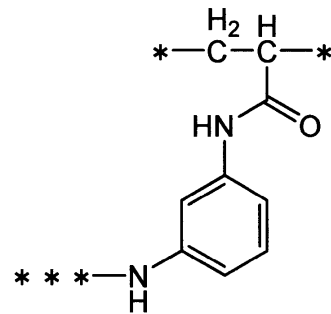
(Ar-1)



(R2-1)

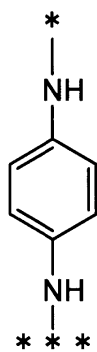


(R2-2)

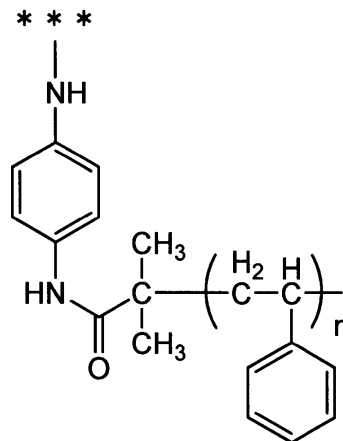


20

(R2-3)



(R2-4)

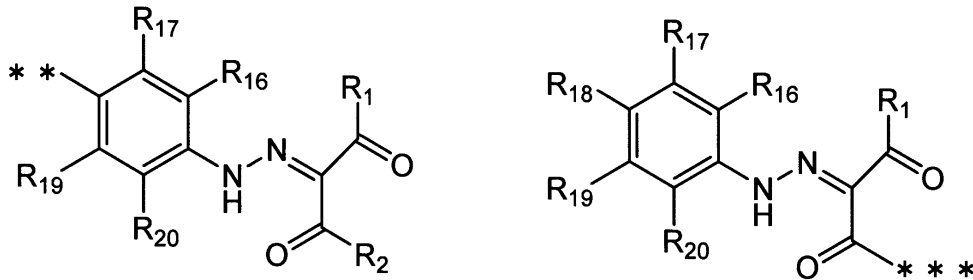


30

40

[上記 $Ar-1$ 、 R_2-1 乃至 R_2-2 中の「*」はポリマー成分中に化学結合により組み込まれ、ポリマーと結合していることを表す。また、 R_2-3 の「*」は、ポリマー成分であるポリエステル由来のカルボキシル基の炭素原子との結合部位を表す。一方、上記「**」又は「***」は下記一般式の「**」又は「***」と結合していることを示す。]

【化 2 2】



10

【0099】

<樹脂系荷電制御剤 1 (スルホン酸基を有する共重合体) の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール 250 質量部、2-ブタノン 150 質量部及び 2-プロパノール 100 質量部を添加し、モノマーとしてスチレン 77 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート 15 質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 8 質量部を添加して、攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤である t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 1 質量部を 2-ブタノン 20 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下し、5 時間攪拌を継続した。更に、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 1 質量部を 2-ブタノン 20 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、5 時間攪拌して重合を終了した。温度を維持したまま脱イオン水を 500 質量部添加し、有機層と水層の界面が乱れないように毎分 80~100 回転で 2 時間攪拌した。30 分静置し分層した後に、水層を廃棄し有機層に無水硫酸ナトリウムを添加し、脱水した。次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を、150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて 100 μm 以下に粗粉碎した。得られた硫黄原子を有する樹脂系荷電制御樹脂 1 は、Tg = 58、Mp = 13,000、Mw = 30,000 であった。

20

【0100】

<ブラックトナー粒子 1 の製造例>

スチレン単量体 100 質量部に対して、カーボンブラック：Nipex 35 (Orión Engineered Carbons 社製 ゼータ電位：-14 mV) を 20.0 質量部、アゾ化合物 1 を 1 質量部、ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E88 (オリエント化学工業社製)〕を 3.0 質量部用意した。これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ (140 質量部) を用いて 200 rpm にて 25 で 180 分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液 1 を調製した。

30

一方、イオン交換水 710 質量部に 0.1 M - Na₃PO₄ 水溶液 450 質量部を投入し 60 に加温した後、1.0 M - CaCl₂ 水溶液 67.7 質量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。

・マスターバッチ分散液 1	40 質量部	
・スチレン単量体	43 質量部	
・n-ブチルアクリレート単量体	23 質量部	
・炭化水素系ワックス	9 質量部	
(フィッシュアトロプシュワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 = 78、Mw = 750)		

40

・樹脂系帯電制御剤 1 (ゼータ電位：-57 mV)	0.5 質量部
・ポリエステル樹脂 (シェルを形成する樹脂；ゼータ電位：-27 mV)	5 質量部
(テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキシサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物)：エチレンオキシサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) = 30 : 30 : 30 : 10 (質量比) の重縮合物、酸価 = 11 mg KOH / g、Tg = 74、Mw = 11,000、Mn = 4,000)	

50

上記材料を65 に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5,000rpmにて均一に溶解し分散した。これに、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8.2質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度65、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000rpmで10分間攪拌し、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67 に昇温し、重合性単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40 /hで80 に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。その際のトナー粒子の重量平均粒径は、5.8μm、D50重量%/D50個数%は、1.15であった。その後水系媒体を冷却し、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40 にて48時間乾燥した。得られた乾燥品を、多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で、重量平均粒径が12.7μm以上の量を0.5質量%、個数平均粒径が4.0μm以上の量が20.0個数%になるよう厳密に分級除去して、重量平均粒径（D4）5.8μmのブラクトナー粒子1を得た。ブラクトナー粒子1の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位の差を表3に示す。また、上記トナー粒子中で、コアを形成する結着樹脂（スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体）のゼータ電位は、-13mVであった。

【0101】

<ブラクトナー粒子2の製造例>

ブラクトナー粒子1の製造例において、アゾ化合物1をアゾ化合物2に変え、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が5.8μmになるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、ブラクトナー粒子2を得た。トナー粒子2の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表3に示す。

【0102】

<ブラクトナー粒子3の製造例>

ブラクトナー粒子1の製造例において、アゾ化合物1を添加せず、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が5.8μmになるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、ブラクトナー粒子3を得た。ブラクトナー粒子3の物性を表3に示す。

【0103】

<ブラクトナー粒子4乃至17、及び、19乃至26の製造例>

ブラクトナー粒子1の製造例において、アゾ化合物1を、それぞれ、アゾ化合物3乃至16、及び、17乃至24に変え、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が5.8μmになるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、ブラクトナー粒子4乃至17、及び、19乃至26を得た。各トナー粒子の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表3に示す。

【0104】

<ブラクトナー粒子18の製造例>

ブラクトナー粒子1の製造例において、樹脂系荷電制御剤1を添加せず、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が5.8μmになるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、ブラクトナー粒子18を得た。ブラクトナー粒子18の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表3に示す。

【0105】

<ブラクトナー粒子27の製造例>

酢酸エチルを180質量部、カーボンブラック：Nipex 35（Orion Engineered Carbons社製）を12質量部、アゾ化合物24を0.6質量部、ガラスビーズ（1mm）130質量部を混合し、アトライター〔日本コークス工業（

10

20

30

40

50

株)製]により3時間分散させ、メッシュで濾過する事で顔料分散体(a j)を調製した。

下記組成をボールミルで24時間分散する事により、トナー組成物混合液を得た。

- ・上記顔料分散液(a j) 96.0質量部
- ・結着樹脂 85.0質量部
- [飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとフタル酸の重縮合物、 $T_g = 75.9$ 、 $M_w = 11000$ 、 $M_n = 4200$ 、酸価11)、ゼータ電位： -10mV]
- ・炭化水素ワックス 9.0質量部
- (フィッシャートロプシュワックス、DSC測定における最大吸熱ピーク $= 80$ 、 $M_w = 750$) 10

- ・サリチル酸アルミニウム化合物 2.0質量部

[ボントロンE-88、オリエント化学工業(株)製]

- ・樹脂系荷電制御剤1 0.5質量部
- ・酢酸エチル(溶剤) 10.0質量部

下記組成をボールミルで24時間分散する事により、カルボキシメチルセルロースを溶解し、水系媒体を得た。

- ・炭酸カルシウム(アクリル酸系共重合体で被覆) 20.0質量部
- ・カルボキシメチルセルロース 0.5質量部

[セロゲンBS-H、第一工業製薬社製]

- ・イオン交換水 99.5質量部

該水系媒体1200質量部を、高速攪拌装置T.K.ホモミキサー[プライミクス(株)製]に入れ、回転羽根を周速度20m/secで攪拌しながら、上記トナー組成物混合液1000質量部を投入し、25一定に維持しながら1分間攪拌して懸濁液を得た。その際のトナーの重量平均粒径は、 $5.8\mu\text{m}$ 、D50重量%/D50個数%は、1.12であった。

上記懸濁液2200質量部をフルゾーン翼[(株)神鋼環境ソリューション製]により周速度45m/minで攪拌しながら、液温を40一定に保ち、ブロー-を用いて上記懸濁液面上の気相を強制吸気し、溶剤除去を開始した。その際、溶剤除去開始から15分後に、イオン性物質として1%に希釈したアンモニア水75質量部を添加し、続いて溶剤除去開始から1時間後、2時間後、3時間後にそれぞれ上記アンモニア水25質量部を添加し、総添加量を150質量部とした。更に液温を40に保ったまま、溶剤除去開始から17時間保持し、懸濁粒子から溶剤を除去したトナー分散液を得た。

溶剤除去工程で得られたトナー分散液300質量部に、 10mol/l 塩酸80質量部を加え、更に 0.1mol/l 水酸化ナトリウム水溶液により中和処理後、吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返して、トナーケーキを得た。得られたトナーケーキを真空乾燥機で乾燥し、得られた乾燥品を、多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で、重量平均粒径が $12.7\mu\text{m}$ 以上の量を0.5重量%、個数平均粒径が $4.0\mu\text{m}$ 以上の量が25.0個数%になるよう厳密に分級除去して、重量平均粒径(D4) $5.8\mu\text{m}$ のブラックトナー粒子27を得た。ブラックトナー粒子27の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表3に示す。

【0106】

<ブラックトナー粒子28の製造例>

ブラックトナー粒子1の製造例において、アゾ化合物25を添加し、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が $5.8\mu\text{m}$ になるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、ブラックトナー粒子28を得た。

【0107】

<イエロートナー粒子1の製造例>

ブラックトナー粒子の製造例1において、カーボンブラック:Nipex35(Orion Engineered Carbons社製)20.0質量部をピグメントイ

10

20

30

40

50

イエロー 155 (クラリアント社製、商品名「Toner Yellow 3GP」ゼータ電位：-6 mV) 12.5 質量部に変え、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が 5.8 μm になるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、重量平均粒径 (D4) 5.8 μm のイエロー トナー粒子 1 を得た。イエロー トナー粒子 1 の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表 3 に示す。

【0108】

<マゼンタトナー粒子 1 の製造例>

ブラックトナー粒子の製造例 1 において、カーボンブラック：Nipex 35 (Orion Engineered Carbons 社製) 20.0 質量部をピグメントレッド 122 (ゼータ電位：6 mV) 16.5 質量部に変え、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が 5.8 μm になるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、重量平均粒径 (D4) 5.8 μm のシアントナー粒子 1 を得た。マゼンタトナー粒子 1 の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表 3 に示す。

10

【0109】

<マゼンタトナー粒子 2 の製造例>

ブラックトナー粒子の製造例 1 において、カーボンブラック：Nipex 35 (Orion Engineered Carbons 社製) 20.0 質量部をピグメントレッド 155 (ゼータ電位：0 mV) 16.5 質量部に変え、また、反応終了後のトナー粒子の重量平均粒径が 5.8 μm になるようにリン酸カルシウムの量を調整した以外は同様に製造し、重量平均粒径 (D4) 5.8 μm のシアントナー粒子 1 を得た。マゼンタトナー粒子 2 の物性、アゾ化合物と結着樹脂のゼータ電位差を表 3 に示す。

20

【0110】

<実施例 1>

100 質量部のブラックトナー粒子 1 に対し、1.5 質量部のシリカ粒子 (RY200：日本アエロジル社製) とジメチルシリコンオイルで表面処理されたルチル型酸化チタン微粉体 0.2 質量部 (平均一次粒径：30 nm) をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 5 分間乾式混合して、ブラックトナー 1 を得た。ブラックトナー 1 に対して、下記の評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

評価結果が示すように、全ての評価において、良好な結果が得られた。

【0111】

30

(ブラックトナー粒子の造粒性)

ブラックトナー粒子の造粒性は、懸濁重合法の場合は、重合反応終了後のトナー粒子懸濁液を、溶解懸濁法の場合には、懸濁粒子から溶剤を除去したトナー粒子分散液を用いて、コールターカウンターで測定された D50 重量% / D50 個数% により調べた。

造粒性判定基準 (D50 重量% / D50 個数%)

A：1.20 未満。非常に粒度分布がシャープであり好ましい。(アゾ化合物添加による弊害がない。)

B：1.20 以上 1.28 未満。粒度分布は、若干ブロード気味であるが、製品としては問題ないレベル。(アゾ化合物添加による若干の影響がある。)

C：1.28 以上。粒度分布は、ブロードであり、製品としては問題ないレベル。(アゾ化合物添加による影響が大きい。)

40

【0112】

(画像濃度 1.40 時の紙上のトナーの載り量)

定着時の温度が 160 になるように改造・設定したプリンター LBP7600C (キヤノン社製) を用いて、A4 の普通紙 (GF-C081A4：キヤノンマーケティングジャパン社製) の紙中心に濃度測定用の 10 mm x 10 mm のベタ画像を出力した。濃度測定用の 10 mm x 10 mm のベタ画像の、マクベス反射濃度計 RD918 (マクベス社製) にて測定される画像濃度が、1.40 になるように現像コントラストを調整した。

上記設定における紙上の未定着トナーの載り量を測定し以下、ランク付けを行った。

(評価基準)

50

A : 0.35 mg/cm^2 未満。アゾ化合物の添加により、顔料の分散が非常に良化しており、紙上の載り量の大幅な低減ができる。

B : 0.35 mg/cm^2 以上 0.43 mg/cm^2 未満。アゾ化合物の添加により、顔料の分散が良化しており、紙上の載り量の低減ができる。

C : 0.43 mg/cm^2 以上 0.47 mg/cm^2 未満。アゾ化合物を添加しなかった場合と同じであり、顔料分散に対する効果は無い。

D : 0.47 mg/cm^2 以上。アゾ化合物の添加により、顔料の分散が悪化した。

【0113】

(画像出力試験)

キヤノン社製プリンター LBP7600C を用いて、各環境下にて画像評価を行った。なお、LBP7600C は、中間転写部にクリーニング部材を有さず、感光体のクリーニング部材で一次及び二次転写残トナーを回収するシステムである。評価トナーを 70 g 充填したものを上記プリンターのシアンステーションに装着し、その他にはダミーカートリッジを装着した。次に、初期の画像濃度が 1.40 になるよう現像コントラストを調整し、画像出力試験を実施した。

画像評価は、15 / 10% Rh (低温低湿環境、以下 LL 環境と略すことがある)、32.5 / 90% Rh (高温高湿環境、以下 HH 環境と略すことがある) のいずれかの環境下で評価を行った。各環境下において、印字率が 1% の画像を出力する動作を繰り返し、出力枚数が 200 枚に到達する毎に各環境下で 1 週間放置した。その後、上記の様に 200 枚出力する工程を繰り返し、最終的には 4600 枚の画像出力を行い、以下の方法で評価を行った。評価紙は、A4 の普通紙 (GF-C081A4 : キヤノンマーケティングジャパン社製) を用いて行った。

(1) かぶりの評価

上記の HH 環境下における画像出力試験において、1 週間放置後、毎回、白地部分を有する画像を 1 枚ずつ出力した。その後、すべての白地部分を有する画像について、白地部分を有する画像の白地部分の白色度 (反射率 D_s (%)) と転写紙の白色度 (平均反射率 D_r (%)) の差から、かぶり濃度 (%) ($= D_r$ (%) - D_s (%)) を算出した。なお、白色度は、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製) により測定した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。かぶりは、評価において、最悪であったものについて、以下のランク付けを行った。A、B 及び C は使用上問題とならないレベルであるが、D は使用上問題となるレベルである。

A : かぶり濃度が 0.3% 未満である。

B : かぶり濃度が 0.3% 以上 0.8% 未満である。

C : かぶり濃度が 0.8% 以上 1.3% 未満である。

D : かぶり濃度が 1.3% 以上である。

【0114】

(2) 画像濃度安定性

画像濃度は、カラー反射濃度計 (X-RITE 404 Manufactured by X-Rite Co.) で測定した。上記の LL 環境及び HH 環境での画像出力試験において、1 週間放置前後に、毎回、ベタ画像を 1 枚ずつ出力し、各画像の濃度を測定した。得られた画像濃度の内、濃度が最大のもとの最小のものとの差を求め以下の評価基準に基づいて示した。

A : 画像濃度差が 0.3 以下である。

B : 画像濃度差が 0.3 より大きく、0.5 以下である。

C : 画像濃度差が 0.5 より大きい。

【0115】

(3) 細線再現性 (画質)

画質の観点から、細線再現性の評価を行った。上記 HH 環境における画像出力において、4600 枚の画像出力後、線幅 3 ピクセルの格子模様が A4 用紙全面に印刷された画像 (印字面積比率 4%) を印刷し、細線再現性を評価した。3 ピクセルの線幅は理論上 12

7 μm である。画像の線幅をマイクロスコープVK-8500（キーエンス社製）で測定する。無作為に5点選んで線幅を測定し、最小値と最大値を除いた3点の平均値をd（ μm ）としたとき、細線再現性指数として下記のLを定義する。

$$L(\mu\text{m}) = |127 - d|$$

Lは理論上の線幅127 μm と、出力された画像上の線幅dとの差を定義したものである。dは127より大きくなる場合と、小さくなる場合とがあるため、差の絶対値として定義している。Lが小さいほど優れた細線再現性を示す。

（評価基準）

A：Lが10 μm 未満。優れた細線再現性。

B：Lが10 μm 以上15 μm 未満。軽微な細線の幅の変動が見られるが、実用上問題ない細線再現性。

C：Lが15 μm 以上30 μm 未満。細線の細りや飛び散りが目立つ。

【0116】

<実施例2>

実施例1において、ブラクトナー粒子1をブラクトナー粒子2に変更し、ブラクトナー1をブラクトナー2とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

評価結果が示すように、全ての評価において、良好な結果が得られた。

【0117】

<比較例1>

実施例1において、ブラクトナー粒子1をブラクトナー粒子3に変更し、ブラクトナー1をブラクトナー3とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

ブラクトナー3は、アゾ化合物を添加していないトナーである。そのため、実施例、比較例において、トナー粒子の造粒性や画像出力試験において、ブラクトナー3と同等以上の評価結果のものは、アゾ化合物添加による弊害が生じていないと判断できる。

【0118】

<実施例3乃至5>

実施例1において、ブラクトナー粒子1をそれぞれブラクトナー粒子4乃至6に変更し、ブラクトナー1をそれぞれブラクトナー4乃至6とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0119】

<実施例6、7>

実施例1において、ブラクトナー粒子1をそれぞれブラクトナー粒子7、8に変更し、ブラクトナー1をブラクトナー7、8とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。結果が示すとおり、実施例7において、全ての評価において、若干悪化した。これは、アゾ化合物と結着樹脂とのゼータ電位の差がやや大きいために、顔料の分散が、若干悪化したためであると推定される。また、アゾ化合物のゼータ電位が大きい（ポジ性）ために、トナー粒子のシェルを形成するゼータ電位の小さい（ネガ性）ポリエステル樹脂や樹脂系荷電制御剤1とやや相互作用し、コアシェル構造が、若干不完全になったために、トナーの耐ストレス性がやや悪くなった、あるいは帯電性がやや悪くなったためであると推定される。

【0120】

<比較例2>

実施例1において、ブラクトナー粒子1をブラクトナー粒子9に変更し、ブラクトナー1をブラクトナー9とした以外は同様に、評価を行った。評価結果を表3に示す。

全ての評価において、悪化した。これは、アゾ化合物と結着樹脂とのゼータ電位の差が大きいために、顔料の分散が悪化したためであると推定される。また、アゾ化合物のゼータ電位が大きい（ポジ性）ために、トナー粒子のシェルを形成するゼータ電位の小さい（ネガ性）ポリエステル樹脂や樹脂系荷電制御剤1と相互作用し、コアシェル構造が、悪化したため、トナーの耐ストレス性、帯電性が悪化したためであると推定される。

10

20

30

40

50

【0121】

<実施例8、9>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をそれぞれブラックトナー粒子10、11に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー10、11とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。結果が示すとおり、実施例9において、全ての評価において、若干悪化した。これは、アゾ化合物と結着樹脂とのゼータ電位の差がやや大きいために、顔料の分散が、若干悪化したためであると推定される。また、アゾ化合物のゼータ電位がやや小さいために、分散安定化剤に作用し、造粒性が若干悪化したと推定される。またそれにもとない、トナーのコアシェル構造が若干不完全になったために、トナーの耐ストレス性、帯電性がやや悪くなったためであると推定される。

10

【0122】

<比較例3>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をブラックトナー粒子12に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー12とした以外は同様に、評価を行った。評価結果を表3に示す。全ての評価において、悪化した。これは、アゾ化合物と結着樹脂とのゼータ電位の差が大きいために、顔料の分散が、悪化したためであると推定される。また、アゾ化合物のゼータ電位が小さいために、分散安定化剤に少し作用し、造粒性が悪化したと推定される。またそれにもとない、トナーのコアシェル構造が不完全になったために、トナーの耐ストレス性、帯電性が悪くなったためであると推定される。

20

【0123】

<比較例4>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をブラックトナー粒子13に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー13とした以外は同様に、評価を行った。評価結果を表3に示す。全ての評価において、悪化した。これは、本発明の構造を有さないアゾ化合物であるために、顔料への吸着率が非常に低く、顔料の分散に作用しなかったためであると推定される。また、顔料に吸着しなかったアゾ化合物が、その他のトナーの材料に何らかの作用をし、トナーの耐ストレス性、帯電性が悪くなったためであると推定される。

【0124】

<実施例10、11>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をそれぞれブラックトナー粒子14、15に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー14、15とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。結果が示すとおり、実施例11において、全ての評価において、若干悪化した。これは、アゾ化合物の顔料への吸着率が若干低く、顔料の分散にやや作用しなかったためであると推定される。また、顔料に吸着しなかったアゾ化合物が、また、顔料に吸着しなかったアゾ化合物が、その他のトナーの材料に何らかの作用をし、トナーの耐ストレス性、帯電性が悪くなったためであると推定される。

30

【0125】

<実施例12、13>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をそれぞれブラックトナー粒子16、17に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー16、17とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。結果が示すとおり、実施例13において、全ての評価において、若干悪化した。これは、アゾ化合物の酸価がやや大きいために、分散安定化剤に作用し、造粒性が若干悪化したと推定される。またそれにもとない、トナーのコアシェル構造が若干不完全になったために、トナーの耐ストレス性、帯電性がやや悪くなったためであると推定される。

40

【0126】

<実施例14>

実施例1において、ブラックトナー粒子1をブラックトナー粒子18に変更し、ブラックトナー1をブラックトナー18とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

50

【 0 1 2 7 】

< 実施例 1 5 から 1 7 >

実施例 1 において、ブラクトナー粒子 1 をそれぞれイエロートナー粒子 1、マゼンタトナー粒子 1、マゼンタトナー粒子 2 に変更し、ブラクトナー 1 をイエロートナー 1、マゼンタトナー 1、マゼンタトナー 2 とした以外は同様に評価を行った。造粒性に関しては、以下の判定基準をもとに評価を実施した。評価結果を表 3 に示す。評価結果が示すように、全ての評価において、良好な結果が得られた。

(イエロー及びマゼンタトナー粒子の造粒性)

造粒性判定基準 (D 5 0 重量 % / D 5 0 個数 %)

A : 1 . 3 0 未満。非常に粒度分布がシャープであり好ましい。(アゾ化合物添加による弊害がない。)

B : 1 . 3 0 以上 1 . 3 5 未満。粒度分布は、若干ブロード気味であるが、製品としては問題ないレベル。(アゾ化合物添加による若干の影響がある。)

C : 1 . 3 5 以上 粒度分布は、ブロードであり、製品としては問題なレベル。(アゾ化合物添加による影響が大きい。)

【 0 1 2 8 】

< 実施例 1 8、1 9 >

実施例 1 において、ブラクトナー 1 をそれぞれブラクトナー 1 9、2 0 に変更した以外は同様に評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 9 】

< 実施例 2 0 乃至 2 4 >

実施例 1 において、ブラクトナー 1 をそれぞれブラクトナー 2 1 乃至 2 5 に変更した以外は同様に評価を行った。評価結果を表 3 に示す。評価結果が示すように、全ての評価において、良好な結果が得られた。

【 0 1 3 0 】

< 実施例 2 5 >

実施例 1 において、ブラクトナー粒子 1 をブラクトナー粒子 2 6 に変更し、ブラクトナー 1 をブラクトナー 2 6 とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表 3 に示す。結果が示すとおり、全ての評価において、若干悪化した。これは、結着樹脂の構造とアゾ化合物のポリマー成分の構造が大きく違うために、ポリマー成分の結着樹脂への親和性がやや低く、顔料の分散が、若干悪化したためであると推定される。

【 0 1 3 1 】

< 実施例 2 6、2 7 >

実施例 1 において、ブラクトナー粒子 1 をそれぞれブラクトナー粒子 2 7、2 8 に変更し、ブラクトナー 1 をそれぞれブラクトナー 2 7、2 8 とした以外は同様に評価を行った。評価結果を表 3 に示す。評価結果が示すように、全ての評価において、良好な結果が得られた。

【 0 1 3 2 】

10

20

30

【表 3】

	トナー	トナー粒子	アゾ化合物	ゼータ電位の差の絶対値 (mV)	アゾ化合物の吸着率 (%)	評価			
						トナー粒子の造粒性 (D50重量%/D50個数%)	画像濃度 1.40時の紙上のトナーの載り量 (mg/cm ²)	かぶり (%)	画像濃度安定性
									画質 (μm)
実施例1	ブラックトナー1	ブラックトナー粒子1	アゾ化合物1	13	94	A:1.15	A:0.31	A:0.2	A:7
実施例2	ブラックトナー2	ブラックトナー粒子2	アゾ化合物2	14	97	A:1.15	A:0.29	A:0.2	A:6
比較例1	ブラックトナー3	ブラックトナー粒子3	—	—	—	(A):1.18	(C):0.45	(B):0.5	(B):14
実施例3	ブラックトナー4	ブラックトナー粒子4	アゾ化合物3	13	48	A:1.18	A:0.34	B:0.3	A:7
実施例4	ブラックトナー5	ブラックトナー粒子5	アゾ化合物4	13	43	A:1.19	B:0.35	A:0.2	A:8
実施例5	ブラックトナー6	ブラックトナー粒子6	アゾ化合物5	14	89	A:1.18	B:0.35	A:0.2	B:10
実施例6	ブラックトナー7	ブラックトナー粒子7	アゾ化合物6	18	93	A:1.19	A:0.32	A:0.2	A:4
実施例7	ブラックトナー8	ブラックトナー粒子8	アゾ化合物7	25	92	B:1.20	B:0.36	B:0.4	B:13
比較例2	ブラックトナー9	ブラックトナー粒子9	アゾ化合物8	28	90	B:1.27	D:0.48	D:1.5	C:22
実施例8	ブラックトナー10	ブラックトナー粒子10	アゾ化合物9	18	88	A:1.19	A:0.33	B:0.3	A:4
実施例9	ブラックトナー11	ブラックトナー粒子11	アゾ化合物10	25	85	B:1.24	B:0.36	B:0.7	B:14
比較例3	ブラックトナー12	ブラックトナー粒子12	アゾ化合物11	33	83	C:1.35	D:0.50	D:1.4	C:20
比較例4	ブラックトナー13	ブラックトナー粒子13	アゾ化合物12	12	24	C:1.30	C:0.44	D:1.5	C:21
実施例10	ブラックトナー14	ブラックトナー粒子14	アゾ化合物13	3	70	A:1.19	B:0.36	A:0.2	A:4
実施例11	ブラックトナー15	ブラックトナー粒子15	アゾ化合物14	13	30	B:1.21	B:0.39	B:0.7	B:12
実施例12	ブラックトナー16	ブラックトナー粒子16	アゾ化合物15	3	80	A:1.19	A:0.31	A:0.2	A:7
実施例13	ブラックトナー17	ブラックトナー粒子17	アゾ化合物16	2	80	B:1.22	B:0.36	B:0.4	B:14
実施例14	ブラックトナー18	ブラックトナー粒子18	アゾ化合物17	17	97	A:1.18	A:0.29	B:0.3	A:7
実施例15	イエロートナー1	イエロートナー粒子1	アゾ化合物1	13	75	A:1.22	A:0.33	A:0.1	A:6
実施例16	マゼンタトナー1	マゼンタトナー粒子1	アゾ化合物1	13	95	A:1.23	A:0.34	A:0.2	A:6
実施例17	マゼンタトナー2	マゼンタトナー粒子2	アゾ化合物1	13	80	A:1.24	A:0.33	A:0.2	A:6
実施例18	ブラックトナー19	ブラックトナー粒子19	アゾ化合物17	14	88	A:1.18	B:0.36	B:0.3	B:12
実施例19	ブラックトナー20	ブラックトナー粒子20	アゾ化合物18	17	88	A:1.19	B:0.36	B:0.3	B:11
実施例20	ブラックトナー21	ブラックトナー粒子21	アゾ化合物19	14	91	A:1.18	A:0.34	A:0.2	A:9
実施例21	ブラックトナー22	ブラックトナー粒子22	アゾ化合物20	17	93	A:1.19	A:0.32	A:0.2	A:8
実施例22	ブラックトナー23	ブラックトナー粒子23	アゾ化合物21	10	91	A:1.19	A:0.34	A:0.2	A:9
実施例23	ブラックトナー24	ブラックトナー粒子24	アゾ化合物22	13	91	A:1.18	A:0.32	A:0.2	A:8
実施例24	ブラックトナー25	ブラックトナー粒子25	アゾ化合物23	14	92	A:1.19	A:0.32	A:0.2	A:7
実施例25	ブラックトナー26	ブラックトナー粒子26	アゾ化合物24	8	94	B:1.20	B:0.38	B:0.4	B:10
実施例26	ブラックトナー27	ブラックトナー粒子27	アゾ化合物24	5	95	A:1.17	A:0.31	A:0.1	A:7
実施例27	ブラックトナー28	ブラックトナー粒子28	アゾ化合物25	13	96	A:1.18	A:0.29	A:0.1	A:8

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 池田 直隆
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 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 文田 英和
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 渡部 恵美
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 橋本 康弘
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

審査官 清水 裕勝

- (56)参考文献 特表2009-501254(JP,A)
特表2009-501251(JP,A)
特表2008-540706(JP,A)
特開2003-255613(JP,A)
特開2012-067284(JP,A)
特開2012-067285(JP,A)
特開2012-077297(JP,A)
特開2013-101327(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/113

CAplus/REGISTRY(STN)