

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6177080号
(P6177080)

(45) 発行日 平成29年8月9日 (2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日 (2017.7.21)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/09 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 6 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2013-204475 (P2013-204475)
 (22) 出願日 平成25年9月30日 (2013.9.30)
 (65) 公開番号 特開2015-69078 (P2015-69078A)
 (43) 公開日 平成27年4月13日 (2015.4.13)
 審査請求日 平成28年9月27日 (2016.9.27)

(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 100120259
 弁理士 桂田 健志
 (72) 発明者 照井 雄平
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよびトナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

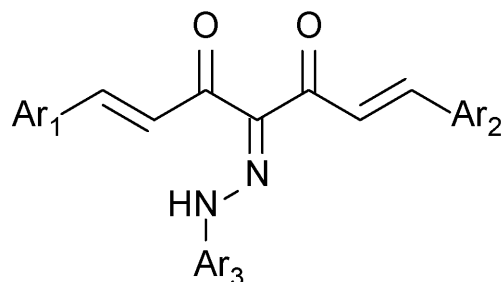
結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーであって、

前記顔料が、C . I . P i g m e n t R e d 3 1、C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2、C . I . P i g m e n t R e d 1 5 0およびC . I . P i g m e n t R e d 2 6 9からなる群より選ばれる1種以上の顔料であり、

前記顔料分散剤は、顔料に吸着する吸着成分と、該吸着成分と結合しているポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、

該吸着成分が下記式(1)で表される構造を有することを特徴とするトナー。

【化 1】



式 (1)

〔前記式(1)中、Ar₁、Ar₂、およびAr₃のいずれかは、単結合または連結基を介して、ポリマー成分と結合する部位を示し、

ポリマー成分と結合しない Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基を示し、
 ポリマー成分と結合する Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基から水素を 1 つ
 脱離して形成される基を示す。

前記連結基は、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、 $-O-$ 、 $-NR_1-$ および $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる
 2 価の連結基であり、 R_1 は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を
 示す。]

【請求項 2】

前記ポリマー成分のサイズ排除クロマトグラフを用いて測定された数平均分子量が、3
 000 以上 30000 以下である請求項 1 に記載のトナー。

10

【請求項 3】

前記離型剤は、融点が 50 以上 110 以下の炭化水素系ワックスである請求項 1 ま
 たは 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記顔料分散剤の 1 分子当りの吸着成分の個数が 1 以上 6 以下である請求項 1 ~ 3 のい
 ずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記結着樹脂がビニル樹脂を含有する場合は、前記ポリマー成分がビニル樹脂を含有し
 、

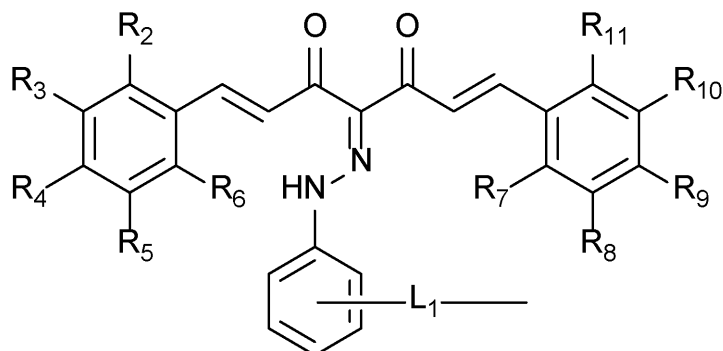
前記結着樹脂がポリエステル樹脂を含有する場合は、前記ポリマー成分がポリエステル
 樹脂を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

20

【請求項 6】

前記式 (1) の吸着成分が、下記式 (2) で示される吸着成分である請求項 1 ~ 5 のい
 ずれか 1 項に記載のトナー。

【化 2】



式 (2)

30

[前記式 (2) 中、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、 $COOR_{12}$ 基、ま
 たは $CONR_{13}R_{14}$ 基を示す。 $R_{12} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ア
 ルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を示す。

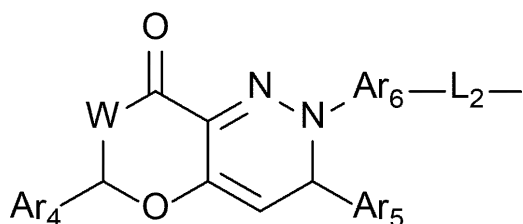
前記式 (2) 中、 L_1 は、前記ポリマー成分と結合するための 2 価の連結基を示す。]

【請求項 7】

下記式 (3) で示される吸着成分をさらに含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載
 のトナー。

40

【化 3】



式 (3)

[前記式 (3) 中、 Ar_4 および Ar_5 は、アリール基を示し、 Ar_6 はアリール基から
 水素を 1 つ脱離して形成される連結基 L_2 を介して、前記ポリマー成分と結合する部位を

50

示す。前記連結基 L_2 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、 $-O-$ 、 $-NR_{15}-$ および $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる 2 価の連結基であり、 R_{15} は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。 W は、 $-CH_2-$ または $>C=CH-Ar_7$ を示し、 Ar_7 はアリール基を示す。]

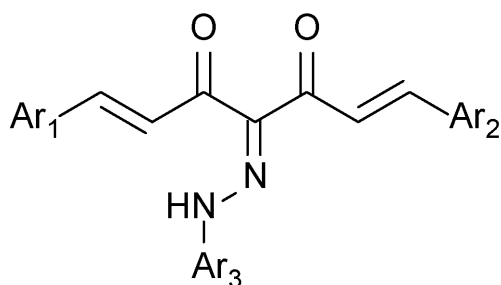
【請求項 8】

前記顔料分散剤に含まれる前記式 (2) で示される吸着成分のモル数を A とし、前記式 (3) で示される吸着成分のモル数を B としたとき、 A のモル分率 $A/(A+B)$ が 0.2 以上 0.8 以下である請求項 7 に記載のトナー。

【請求項 9】

結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーの製造方法であって、
前記顔料が、C.I. Pigment Red 31、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 150 および C.I. Pigment Red 2 からなる群より選ばれる 1 種以上の顔料であり、
前記顔料分散剤は、顔料に吸着する吸着成分と、該吸着成分と結合しているポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、
該吸着成分が下記式 (1) で表される構造を有し、

【化 4】



式 (1)

[前記式 (1) 中、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 のいずれかは、単結合または連結基を介して、ポリマー成分と結合する部位を示し、

ポリマー成分と結合しない Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基を示し、

ポリマー成分と結合する Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基から水素を 1 つ脱離して形成される基を示す。

前記連結基は、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、 $-O-$ 、 $-NR_1-$ および $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる 2 価の連結基であり、 R_1 は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。]

i) 重合性単量体、顔料と前記式 (1) の化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る工程、

または

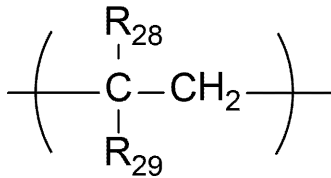
ii) 結着樹脂、顔料と前記式 (1) の化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒中に溶解または分散させた混合溶液を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去することによってトナー粒子を得る工程
を有することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 10】

前記トナーの製造方法が、i) の方法であって、

前記ポリマー成分が、下記式 (4) で示される単量体単位を含むポリマー成分である請求項 9 に記載のトナーの製造方法。

【化 4】



式 (4)

〔式 (4) 中、 R_{28} は水素原子、またはアルキル基を示す。 R_{29} はフェニル基、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を示す。〕

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真および静電印刷などの画像形成方法に用いられる静電荷像を現像するためのトナーおよびトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複写機、プリンター、ファクシミリなどに用いられる電子写真技術は発展を続けており、従来以上に高い着色力を有したトナーが注目されている。高着色力トナーにより少ないトナー量で画像形成することで、プリンター本体の小型化、さらには省エネルギー化を達成することが提案されている。しかし、単純に顔料を増量するとトナー中の顔料分散は悪化し、高色域・高着色力の両方を満足するに至らなかった。さらには、多量の顔料を添加することにより、トナー結着樹脂の粘度が増大し、低温定着性の悪化を引き起こした。

20

【0003】

そこで、トナー中の顔料分散を向上させる目的で、顔料に親和性の高い部位と媒体中への分散性を付与するポリマー成分とを有する顔料分散剤が用いられてきた。また、低温定着性を満足するためにはある程度の、離型剤の添加が必須技術となっている。

例えば、トナー用顔料分散剤として、アセトアセトアニリド類の置換体を含むアゾ、またはビスアゾ発色団がポリマーに結合した顔料分散剤を用いた例が開示されている（特許文献1参照）。最近では、トナー結着樹脂と相溶性の高いポリマー成分と芳香族骨格を持った顔料と親和性のある部位を有する顔料分散剤が提案されている（特許文献2参照）。

30

【0004】

しかしながら、これらの先行技術においては近年求められる、高着色力・高色域と低温定着性および耐熱保存性の両立を満足するためには若干の課題を有していることが判った。特許文献1では顔料添加量を増大した際、粉碎トナーの中においては十分な効果を得られるが、水系媒体中で製造されるトナーには十分な顔料分散性が得られなかった。

また、特許文献2では、更なる高着色力化を達成するため、顔料を増やすことで、多量の顔料分散剤を添加しなければ十分な効果が得られず、その結果、結着樹脂と離型剤との相溶性をも高めてしまい、定着分離性に悪影響があることが判った。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-255613号公報

【特許文献2】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】

【0006】

本発明の目的は、上記課題を解決することにある。すなわち、高着色力・高色域を達成しつつ、定着分離性に優れたトナーを提供すること、及び、トナーの製造方法を提供する

50

ことにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーであって、前記顔料が、C.I. Pigment Red 31、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 150およびC.I. Pigment Red 269からなる群より選ばれる1種以上の顔料であり、

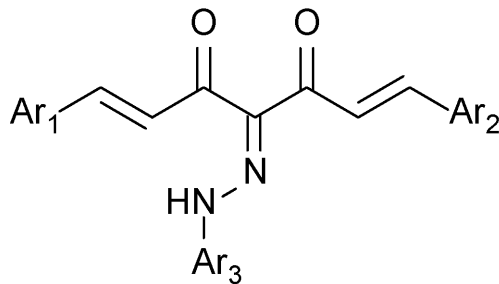
前記顔料分散剤は、顔料に吸着する吸着成分と、該吸着成分と結合しているポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、

該吸着成分が下記式(1)で表される構造を有することを特徴とするトナーに関する。

10

【0008】

【化1】



式(1)

20

【0009】

[前記式(1)中、Ar₁、Ar₂、およびAr₃のいずれかは、単結合または連結基を介して、ポリマー成分と結合する部位を示し、

ポリマー成分と結合しないAr₁、Ar₂、およびAr₃は、アリール基を示し、

ポリマー成分と結合するAr₁、Ar₂、およびAr₃は、アリール基から水素を1つ脱離して形成される基を示す。

前記連結基は、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-、-NR₁-および-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる2価の連結基であり、R₁は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。]

30

【0010】

また、本発明は、結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーの製造方法であって、

前記顔料が、C.I. Pigment Red 31、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 150およびC.I. Pigment Red 2からなる群より選ばれる1種以上の顔料であり、

前記顔料分散剤は、下記式(1)で表される構造を有する顔料に吸着する吸着成分と、ポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、

i) 重合性単量体、顔料と前記一般式(1)の化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る工程、

40

または、

ii) 結着樹脂、顔料と前記一般式(1)の化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒中に溶解または分散させた混合溶液を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去することによってトナー粒子を得る工程

を有す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】

【0011】

本発明によれば、高着色力・高色域を達成しつつ、定着分離性に優れたトナーを得ること、および、該トナーの製造方法を提供することができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0012】

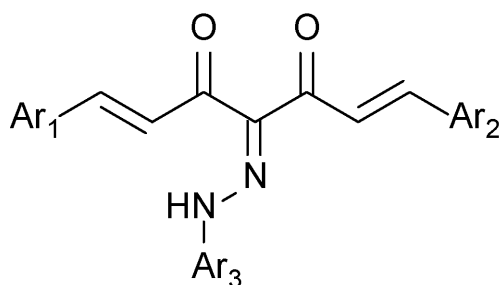
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、以下のトナーによって上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーであって、前記顔料が、C.I. Pigment Red 31、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 150およびC.I. Pigment Red 269からなる群より選ばれる1種以上の顔料であり、前記顔料分散剤は、顔料に吸着する吸着成分と、該吸着成分と結合しているポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、該吸着成分が下記式(1)で表される構造を有することを特徴とするトナーである。

10

【0013】

【化2】



式(1)

20

【0014】

[前記式(1)中、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 のいずれかは、単結合または連結基を介して、ポリマー成分と結合する部位を示し、

ポリマー成分と結合しない Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基を示し、

ポリマー成分と結合する Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、アリール基から水素を1つ脱離して形成される基であり、

前記連結基は、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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_1-$ および $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ からなる群より選ばれる2価の連結基であり、 R_1 は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。]

30

【0015】

本発明の効果について得られた、真因は不明ではあるが本発明者らは以下のような理由で、本発明の効果が得られていると考えている。

本発明で示すような顔料分散剤は、顔料に吸着する吸着部位と結着樹脂中に分散するポリマー成分により構成されている。この、吸着部位が顔料に吸着する機構は顔料の表面との相互作用性に大きく作用される。相互作用の種類として、吸着部位の平面性に起因する

- 結合と吸着部位の極性に起因する水素結合による相互作用があると考えている。また、組成や結晶型など顔料のもつ特有の構造によって、どのような相互作用が大きく作用するかが異なっていると考えている。そのため、結合と水素結合の両方の相互作用性を有することで優れた顔料吸着性を得ることが可能になっていると考えている。このような、高い吸着性を有する吸着成分を有するポリマーを用いることで、高い顔料分散性を示し高着色力・高色域を達成できていると考えている。

40

【0016】

また、本発明の顔料分散剤を用いた場合、定着分離性が大きく向上することが判った。これは、本発明の顔料分散剤は顔料を分散した顔料分散体の粘度を低下する効果が優れていることに由来すると考えている。そのため、この顔料分散体を結着樹脂に用いることで、結着樹脂と離型剤の分離性が良化すると推定している。その結果、定着時に離型剤の定着表面への染み出しが良化して、定着分離性が向上したと考えている。

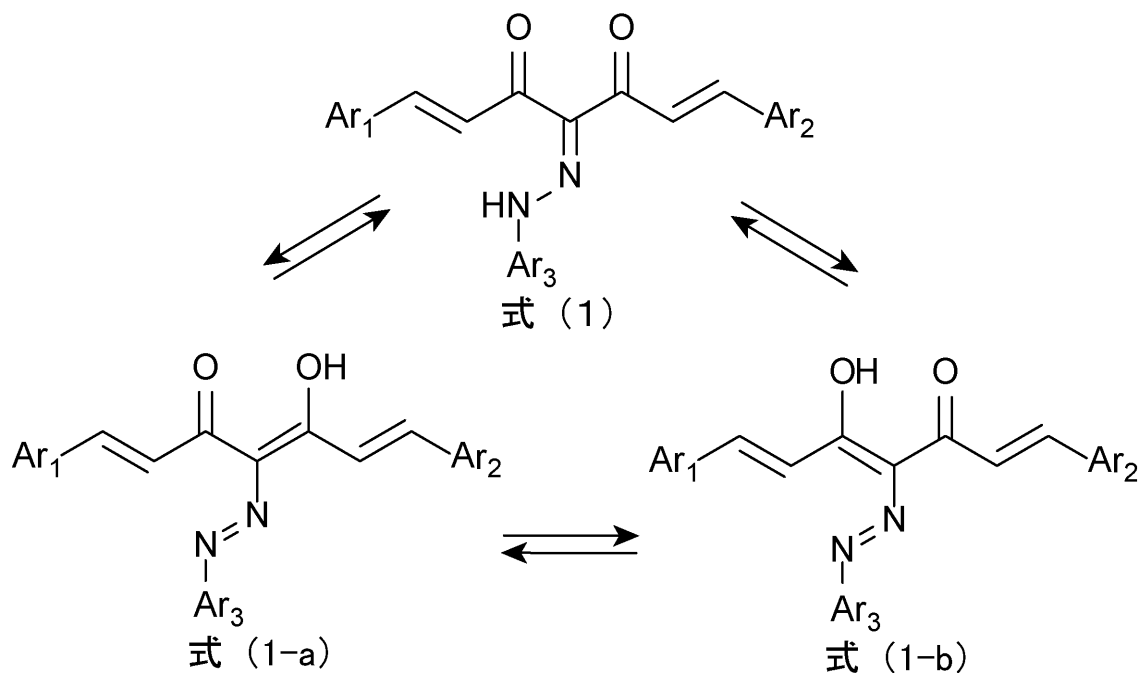
【0017】

50

次に、本発明の吸着成分について説明する。本発明の一般式(1)で示される吸着成分は、以下のような平衡状態を取りうると考えている。

【0018】

【化3】



【0019】

上記構造中のアリール基および不飽和結合があることによって、本発明の吸着成分の分子の平面性を高め強い結合性を示し、式(1)、式(1-a)および式(1-b)のような構造を取ることで強い水素結合性を示すと考えている。その結果、C.I. Pigment Red 31、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 150およびC.I. Pigment Red 269のような顔料に特異的に高い吸着性を得ることができていると考えている。

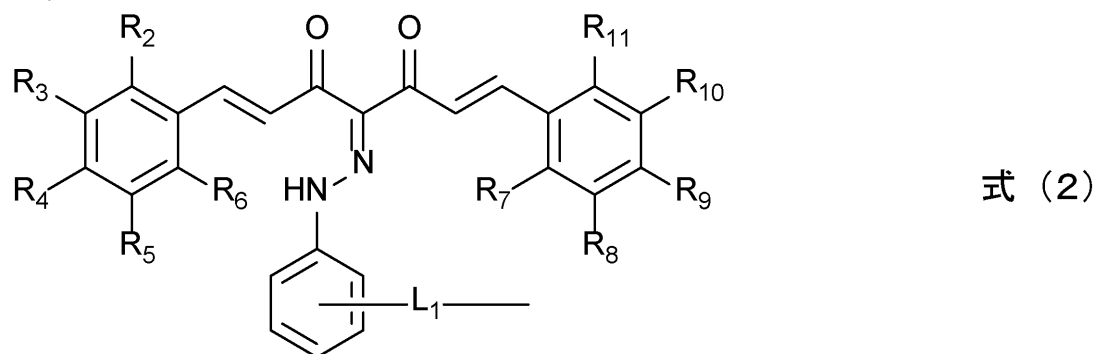
【0020】

前記式(1)中、Ar₁、Ar₂、およびAr₃のいずれかが連結基を介して、ポリマー成分と結合する場合は、2価の連結基であれば特に限定されない。製造の容易性の観点から、ポリマー成分のカルボキシル基と、カルボン酸エステル結合もしくはカルボン酸アミド結合を介して結合することが好ましい。

前記式(1)の吸着成分が、下記式(2)で示される吸着成分であることが好ましい。

【0021】

【化4】



【0022】

[前記式(2)中、R₂~R₁₁は、それぞれ独立して、水素原子、COOR₁₂基、またはCONR₁₃R₁₄基を示す。R₁₂~R₁₄は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を示す。前記式(2)中L₁は連結基であり

、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、 $-O-$ 、 $-NR_1-$ および $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる 2 価の連結基であり、 R_1 は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。]

【0023】

これは、前記式(2)中、 $R_2 \sim R_{11}$ の置換基の選択により、不飽和結合部の安定性、ひいてはアセトアセトアニリド部位の安定性を制御することができる。その結果、 $-$ 結合性と水素結合性の強さを制御できる。そのため、吸着成分の結合性に影響が少ない、ポリマー成分との結合する連結基 L_1 は式(2)の位置であることが好ましい。

また、上記式(2)中、連結基 L_1 の置換位置はアゾ結合位置に対して、 o -位、 m -位、 p -位で置換した場合が挙げられる。これらの置換位置の違いによる顔料と吸着成分の親和性は、 o -位、 m -位、 p -位で同等である

10

【0024】

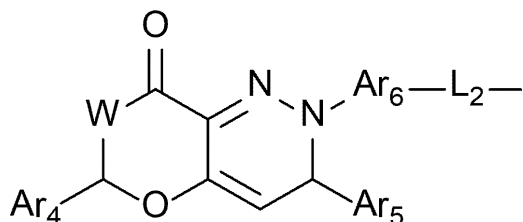
しかし、吸着成分とポリマー成分が連結した顔料分散剤を形成した場合、連結基 L_1 の置換位置はアゾ結合位置に対して、 m -位および p -位である場合は、 o -位である場合と比較して立体的な障害が少ないため顔料分散剤を得やすい。そのため、連結基 L_1 の置換位置はアゾ結合位置に対して m -位および p -位の方が好ましい。

また、 $-$ 結合性をより高める観点から、吸着成分として一般式(3)で示される、吸着成分を含むことが好ましい。

【0025】

【化5】

20



式(3)

【0026】

[前記式(3)中、 Ar_4 および Ar_5 は、アリール基を示し、 Ar_6 はアリール基から水素を 1 つ脱離して形成される連結基 L_2 を介して、前記ポリマー成分と結合する部位を示し、前記連結基 L_2 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、 $-O-$ 、 $-NR_{15}-$ および $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる 2 価の連結基であり、 R_{15} は、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す。 W は、 $-CH_2-$ または $>C=CH-Ar_7$ を表し Ar_7 はアリール基を示す。]

30

【0027】

前記式(3)は、前記式(1)および式(2)よりも平面性が高く、優れた $-$ 結合性を示す。また、 Ar_4 および Ar_5 は置換基有の影響を受けにくいため分子の平面性が高い。そのため、式(1)および式(2)を水素結合性に優れた吸着成分を用いた場合などに、式(3)の吸着成分を用いることは顔料分散剤の効果を高めるために有効である。上記式(3)中、連結基 L_2 の置換位置はピリダジン系誘導体との結合位置に対して、 o -位、 m -位、 p -位で置換した場合が挙げられる。これらの置換位置の違いによる顔料との親和性は、 o -位、 m -位、 p -位で同等である。

40

しかし、吸着成分とポリマー成分が連結した顔料分散剤を形成した場合、連結基 L_1 の置換位置はアゾ結合位置に対して、 m -位および p -位である場合は、 o -位である場合と比較して立体的な障害が少ないため顔料分散剤を得やすい。そのため、連結基 L_1 の置換位置はアゾ結合位置に対して m -位および p -位の方が好ましい。

【0028】

また、前記顔料分散剤に含まれる前記式(2)の吸着成分のモル数 A 、前記式(3)のモル数 B としたとき、 A のモル分率 $A/(A+B)$ は 0.2 以上 0.8 以下であることが好ましい。

50

0.2以上0.8以下の範囲であれば、前記式(2)単独の顔料分散剤の分散性よりも特に優れた効果が得られた。これは、上記範囲であれば、結合性と水素結合性の相互作用のバランスに優れているためと考えている。

【0029】

次に、顔料分散剤の構造について説明する。

前記ポリマー成分のサイズ排除クロマトグラフを用いて測定された数平均分子量が、3000以上30000以下であることが好ましい。3000以上であれば、結着樹脂との相溶性がより優れるため、顔料分散性が向上する。また30000以下である場合には、結着樹脂から離型剤を分離させやすくなり、定着分離性が良化する。

【0030】

また、顔料分散剤と結着樹脂の相溶性をさらに増す観点から、前記結着樹脂がビニル樹脂を含有する場合はポリマー成分がビニル樹脂を含有し、前記結着樹脂がポリエステル樹脂を含有する場合は、ポリマー成分がポリエステル樹脂を含有することが好ましい。

前記顔料分散剤中の吸着成分の位置は、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。

前記顔料分散剤の1分子当りの吸着成分の個数が1以上6以下であることが好ましい。前記顔料分散剤中の吸着成分の数は、顔料分散剤1分子当たり1以上あれば良いが、多すぎると非水溶性溶剤への親和性が悪化するため好ましくない。

【0031】

本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤成分としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシュアトロブシュ法による炭化水素系ワックスおよびその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスなどの天然ワックスおよびその誘導体、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコン樹脂が挙げられる。

さらに、この中でもトナーを造粒する上で、ワックスの融点は50以上110以下の範囲であることが好ましい。

【0032】

さらに、定着分離性を良化するため、離型剤のトナーの表面への染み出しを良化することが適当であると考えられる。しかし、顔料分散剤は顔料と結着樹脂の相溶性のみならず、結着樹脂と極性を持った離型剤の相溶性をも高めてしまう為、定着分離性を悪化させてしまう。このような観点から、より極性の小さい炭化水素系ワックスを用いることが好ましい。特に、優れた効果を発現するために、上記融点範囲の炭化水素系ワックスが挙げられる。

【0033】

次に、本発明のトナーの結着樹脂について説明する。本発明のトナーの結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。重合法により直接トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体が用いられる。

これらは、単独、または理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75の範囲を示すように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以上の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じにくく、一方75以下の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が低下しにくい。

本発明のトナーにおける結着樹脂は、ポリスチレンなどの非極性樹脂にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂などの極性樹脂を併用して用いることで、着色剤や電荷制御剤、ワックスなどの添加剤のトナー内分布を制御することができる。例えば、懸濁重合法などにより直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に

10

20

30

40

50

前記極性樹脂を添加する。

前記極性樹脂は、トナー粒子となる単量体単位組成物と水系媒体の極性のバランスに応じて添加する。その結果、前記極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成するなど、トナー粒子の表面から中心に向けその樹脂濃度が連続的に変化するように制御することができる。このとき、上記化合物を有する化合物、着色剤および電荷制御剤と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー粒子中への着色剤の存在状態を好ましい形態にすることが可能である。

【0034】

次に、本発明のトナーの着色剤について説明する。本発明の着色剤として、C . I . P i g m e n t R e d 31、C . I . P i g m e n t R e d 122、C . I . P i g m e n t R e d 150およびC . I . P i g m e n t R e d 269の群から一種以上選ばれる顔料を含んでいればよい。また、調色するために、前記群より選ばれる顔料およびまたは他の着色剤を併用しても良い。

10

本発明のトナーにおいて、前記化合物と顔料との好ましい重量組成比は0 . 1 : 100 ~ 30 : 100、さらに好ましくは0 . 5 : 100 ~ 15 : 100の範囲である。上記範囲であれば、優れた顔料分散性を得ることができる。

【0035】

上記式(1)、式(2)および式(3)の化合物は、公知の方法にしたがって合成することができる。例えば、上記化合物を合成する具体的な方法としては、まず、アセチルアセトン誘導体とアミノフェノールなどから得られるジアゾニウム塩との反応により中間体1を得る。この中間体1と、ベンズアルデヒド類との反応より吸着成分となる中間体2が得られる。この中間体2とポリマー成分との連結を行うことで、上記式(1)および式(2)の化合物を得ることが可能である。

20

また、中間体1と、ベンズアルデヒド類との反応より吸着成分となる中間体2との反応条件によっては、上記式(3)の化合物の吸着成分となる中間体3も同時に合成される。この中間体3と同様にポリマー成分と連結させることによって、上記式(3)の化合物を得ることが可能である。

【0036】

次に本発明のトナーの製造方法について説明する。

結着樹脂、顔料、離型剤および顔料分散剤を含有するトナーの製造方法であって、前記顔料が、C . I . P i g m e n t R e d 31、C . I . P i g m e n t R e d 122、C . I . P i g m e n t R e d 150およびC . I . P i g m e n t R e d 2からなる群より選ばれる1種以上の顔料であり、

30

前記顔料分散剤は、前記式(1)で示される構造を有する顔料に吸着する吸着成分と、ポリマー成分とで構成された顔料分散剤であり、

i) 重合性単量体、顔料と前記式(1)の化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る工程、

または

ii) 結着樹脂、顔料と前記式(1)の化合物を含有するトナー組成物を、有機溶媒中に溶解または分散させた混合溶液を、水系媒体中にて造粒し、造粒された粒子中に含有される有機溶媒を除去することによってトナー粒子を得る工程を有することを特徴とするトナーの製造方法である。

40

【0037】

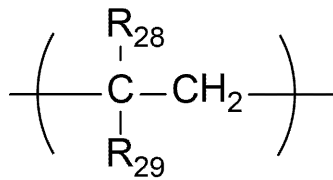
本発明の顔料分散剤は有機溶媒中において顔料を分散するものにおいて、優れた効果を発揮するものである。そのため、上記i)またはii)の製造方法によって、得られるトナーによって優れた効果を発揮するものである。

また、前記トナーの製造方法が、i)の方法であって、前記ポリマー成分が、下記式(4)で示される単量体単位を含むポリマー成分であることが好ましい。

50

【 0 0 3 8 】

【 化 6 】



式 (4)

【 式 (4) 中、 R_{28} は水素原子、アルキル基を示す。 R_{29} はフェニル基、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を示す。】

10

上記単量体成分を用いることで、顔料分散性と定着時の定着分離性がさらに優れたもの
を得ることができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 9 】

次に本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定され
ない。なお、文中の「部」および「%」は特に断りのない限り質量基準である。

以下に本実施例で用いられる測定方法について示す。

【 0 0 4 0 】

(1) 分子量測定

本実施例におけるポリマー成分、吸着成分および顔料分散剤の分子量は、サイズ排除ク
ロマトグラフィー (SEC) によって、ポリスチレン換算で算出される。SEC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質量%になるようにサンプ
ルを下記溶離液に加え、室温で24時間静置した溶液を、ポア径が0.2 μm 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

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

表 1

装置	高速GPC装置 (HLC-8220GPC) [東ソー (株) 製]
カラム	TSK gel α -Mの2連 [東ソー (株) 製]
溶離液	DMF (20mM LiBr 含有)
流速	1.0mL/分
オープン温度	40°C
試料注入量	0.10mL

30

【 0 0 4 2 】

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 TSK
Kスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-
80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-
2500、A-1000、A-500] により作成した分子量校正曲線を使用した。

40

【 0 0 4 3 】

(2) 組成分析

本実施例におけるポリマー成分、吸着成分および顔料分散剤の構造決定は以下の装置を
用いて行った。

ブルカー社製 FT-NMR AVANCE-600 (使用溶剤 重クロロホルム)

なお、 ^{13}C NMRはクロム (III) アセチルアセトナートを緩和試薬として用い
た逆ゲートデカップリング法により定量化し組成分析を行った。

【 0 0 4 4 】

(3) 顔料分散剤中のポリマー成分の数平均分子量算出

本実施例の顔料分散剤中のポリマー成分の数平均分子量 M_n^P は以下の手順により算出

50

$$M_n^p \text{ (ポリマー成分の分子量)} = M_n \text{ (顔料分散剤の分子量)} - [m \text{ (吸着成分の分子量)} \times N \text{ (顔料分散剤中の吸着成分の個数)}]$$

下記のようにして合成して本実施例で規定した構造の化合物を得たが、得られた中間体、アセチルアセトン誘導体の分子構造は、NMR（核磁気共鳴装置、ECA400、日本電子（株）製）を使用して確認した。

< 吸着成分 A - 1 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい吸着成分 A - 1 を得た。

【化 7】



まず、4 - アミノフェノール 11.0 部 (0.100 モル) に希塩酸 140 部を加えて温度 5 以下に冷却した。この溶液に、19.0 % - 亜硝酸ナトリウム水溶液 37.0 部 (0.100 モル) を氷冷しながら滴下し、ジアゾニウム塩溶液を調製した。次に、アセチルアセトン 10.0 部 (0.100 モル) に、エタノール 237 部、および 36.5 % - 酢酸ナトリウム水溶液 126 部 (0.560 モル) を加えて攪拌し、温度 5 以下に冷却した。

この溶液に、先程調製したジアゾニウム塩溶液をゆっくり滴下し、氷冷下で 30 分、さらに室温で 1 時間攪拌した。その後、生成した析出物を濾取し、水洗、乾燥して中間体 a を得た（収率 98 %）。

上記で得た中間体 a の 15.6 部 (0.070 モル) を、メタノール 80.6 部に溶解し、さらに 2 N - 水酸化ナトリウム水溶液 86.0 部を加えて温度 5 以下に冷却した。この溶液に、ベンズアルデヒドを 30.5 部 (0.290 モル) とエタノール 20.5 部を混合したものを滴下し、氷冷下で 3 時間反応させた後、冷蔵庫で一晩静置した。静置後、反応液を冷水 500 部に投入して、酢酸で中和し、生成した析出物を分取して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、吸着成分 A - 1 を得た (収率 86%)。表 2 に吸着成分 A - 1 の構造を示す。

< 吸着成分 A - 2 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい吸着成分 A - 2 を得た。

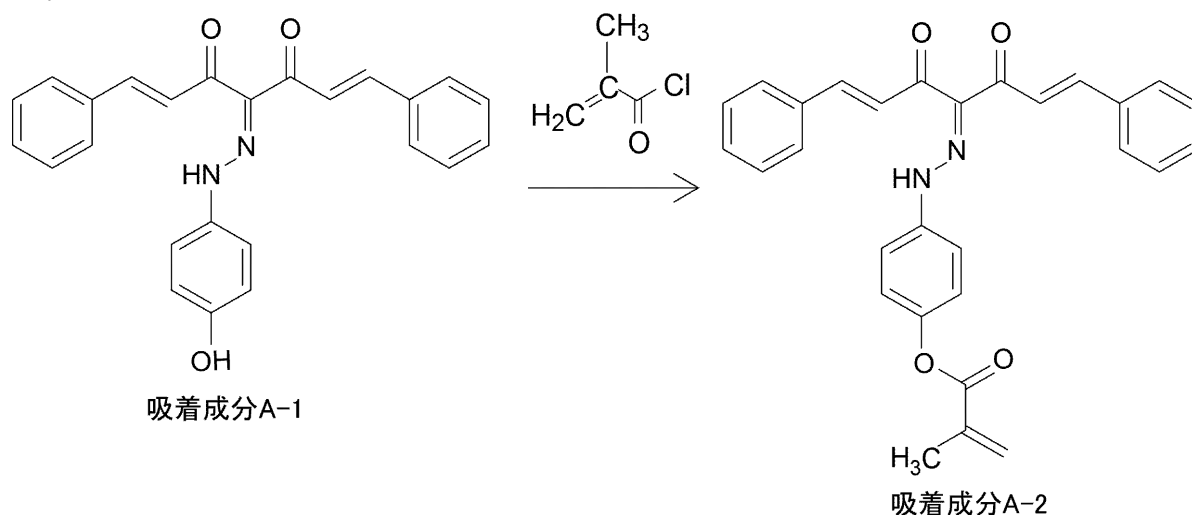
【 0 0 5 1 】

20

30

40

【化 8】



【 0 0 5 2 】

上記で得た吸着成分 A - 1 の 1 4 . 4 部 (0 . 0 4 0 モル) を、ピリジン 1 7 0 部に溶解した後、温度 5 以下に冷却した。この溶液に、メタクリロイルクロリド 4 . 2 1 部 (0 . 0 4 0 モル) をピリジン 3 0 . 0 部に溶解したものを滴下して 1 時間攪拌した。その後、水 2 0 0 部を添加して反応を停止させ、クロロホルムによる抽出、水洗および濃縮を行なって、吸着成分 A - 2 を得た (収率 9 0 %) 。表 2 に吸着成分 A - 2 の構造を示す。

20

【 0 0 5 3 】

< 吸着成分 A - 3 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい、吸着成分 A - 1 の製造方法において、4-ヒドロキシアニリンを用いたところをアニリンに代えて中間体 b - 1 を得て、ベンズアルデヒドを用いたところを4-ヒドロキシベンズアルデヒドに代えて中間体 b - 2 を得た。そして、中間体 a を用いたところを中間体 b - 2 に代えて、メタクリロイルクロリド (0 . 0 4 0 モル) を用いたところをアクリロイルクロリド (0 . 0 8 0 モル) に代えた以外は、吸着成分 A - 2 の製造方法と同様にして吸着成分 A - 3 を得た。

【 0 0 5 4 】

30

【化 9】

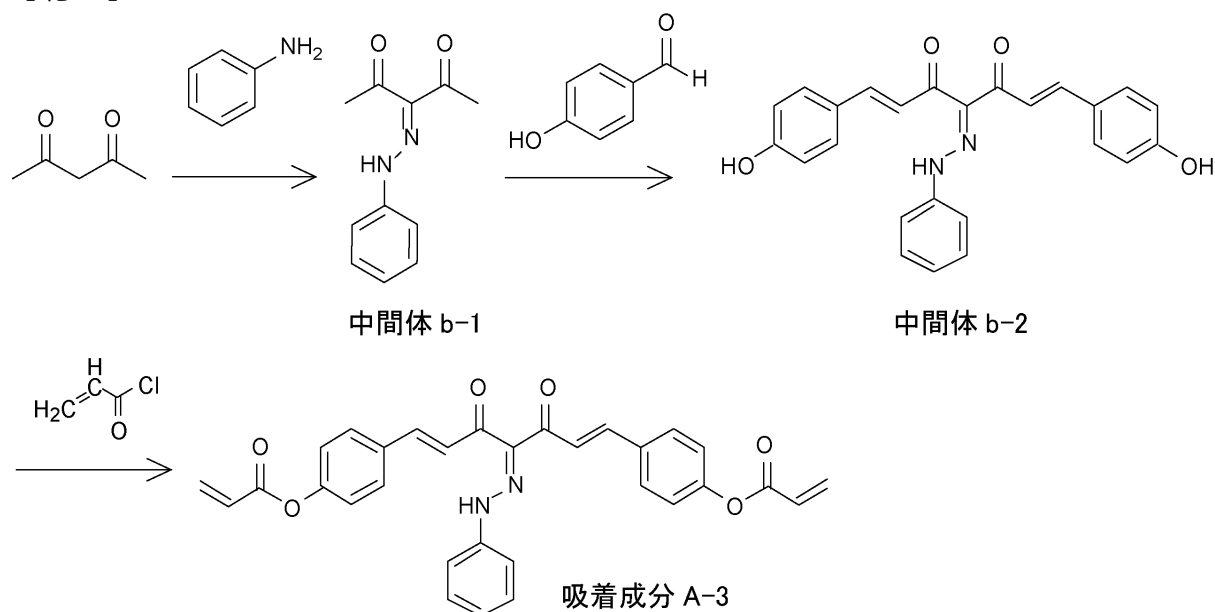


表 2 に吸着成分 A - 3 の構造を示す。

【 0 0 5 5 】

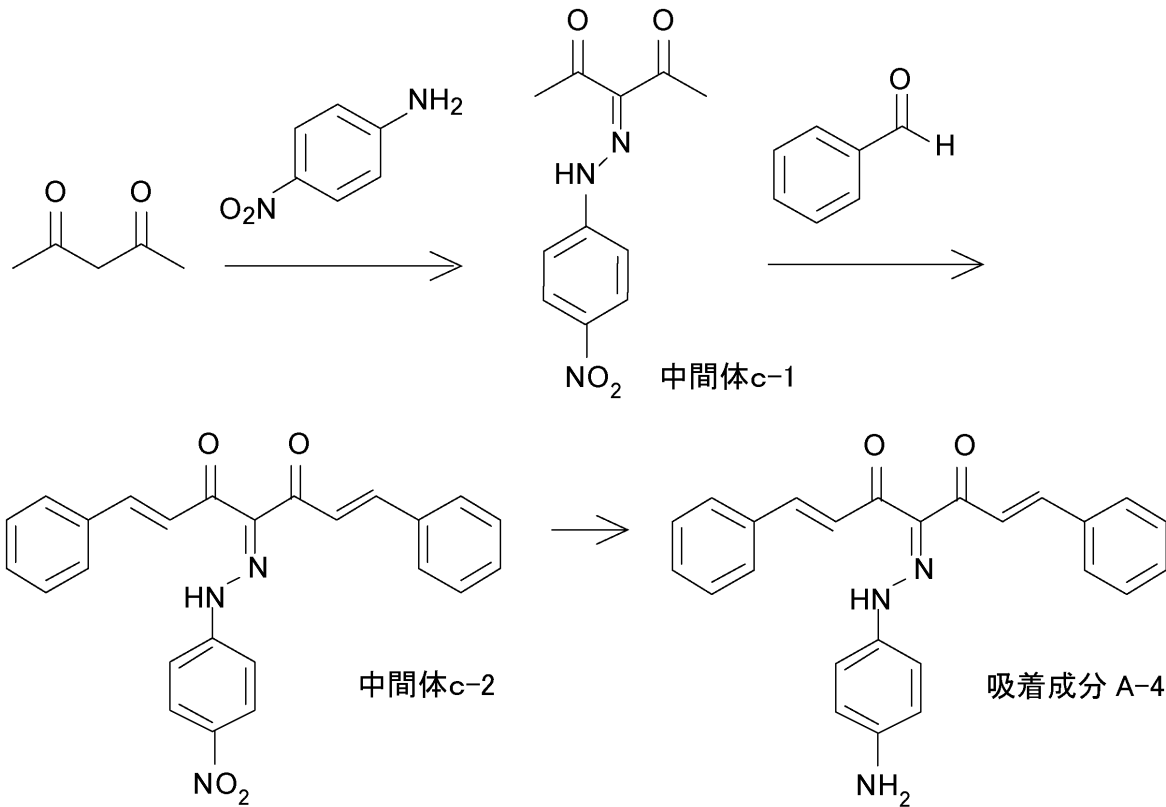
< 吸着成分 A - 4 の製造方法 >

50

以下のスキームにしたがって吸着成分 A - 4 を得た。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 7 】

まず、4 - アミノフェノールの代わりに4 - ニトロアニリンを用いた以外は、吸着成分 A - 1 の製造方法と同様にして、中間体 c - 2 を得た。次に、N , N - ジメチルホルムアミド 1 5 0 部に中間体 c - 2 を 7 . 5 部およびパラジウム - 活性炭素 (パラジウム 5 %) を 0 . 4 部加えて、水素ガス雰囲気下 (反応圧力 0 . 1 ~ 0 . 4 M P a) 、温度 4 0 で 3 時間攪拌した。反応終了後、溶液を濾別し、濃縮して吸着成分 A - 4 を得た。

30

表 2 に吸着成分 A - 4 の構造を示す。

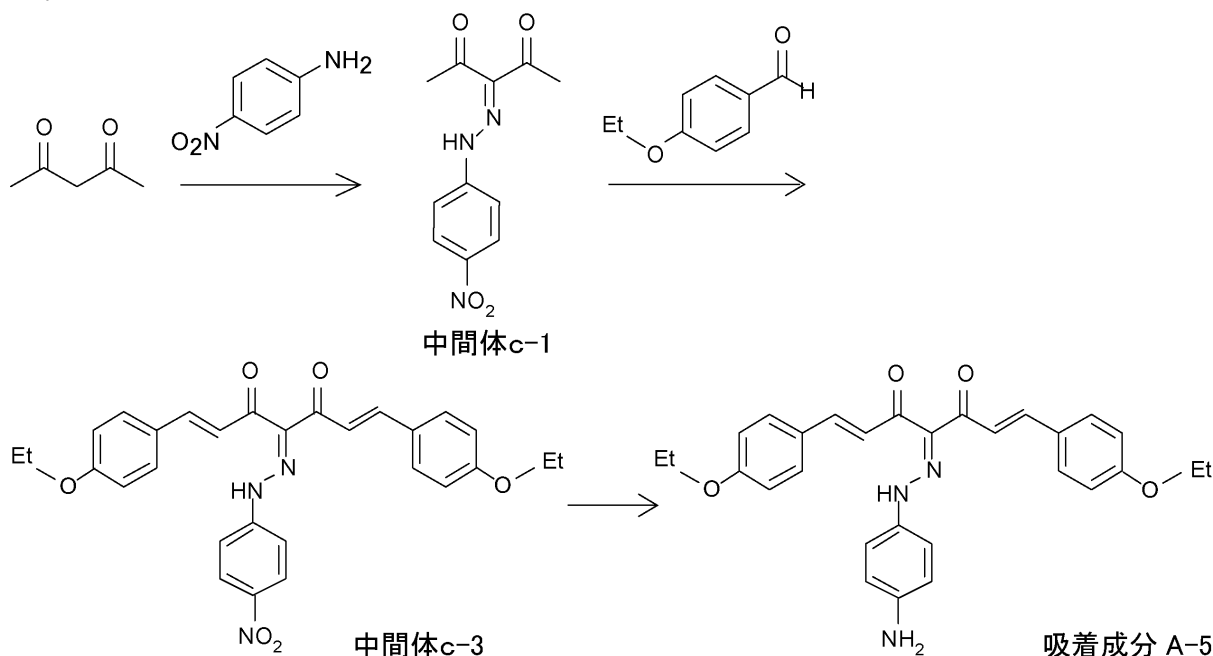
【 0 0 5 8 】

< 吸着成分 A - 5 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい、ベンズアルデヒドを用いる代わりに、4 - エトキシベンズアルデヒドを用いた以外は吸着成分 A - 4 の製造方法と同様にして吸着成分 A - 5 を得た。

【 0 0 5 9 】

【化 1 1】



10

表 2 に吸着成分 A - 5 の構造を示す。

【 0 0 6 0 】

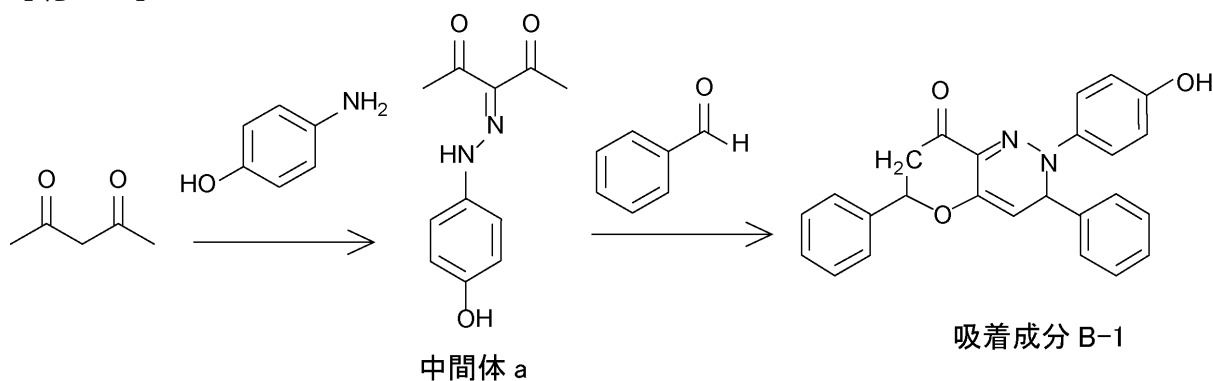
20

< 吸着成分 B - 1 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい吸着成分 B - 1 を得た。

【 0 0 6 1 】

【化 1 2】



30

【 0 0 6 2 】

まず、中間体 a を 2 . 2 1 部 (1 0 . 0 ミリモル) と、ベンズアルデヒド 2 . 2 3 部 (2 1 . 0 ミリモル) とを氷酢酸 5 2 . 5 部に溶解し、酢酸ナトリウム 1 5 . 0 部を加えて 2 4 時間還流した。還流後、氷冷し冷水 5 0 0 部に投入して、生成した析出物を濾取し、水洗、乾燥させた。アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、吸着成分 B - 1 を得た (収率 5 0 %) 。

40

表 2 に吸着成分 B - 1 の構造を示す。

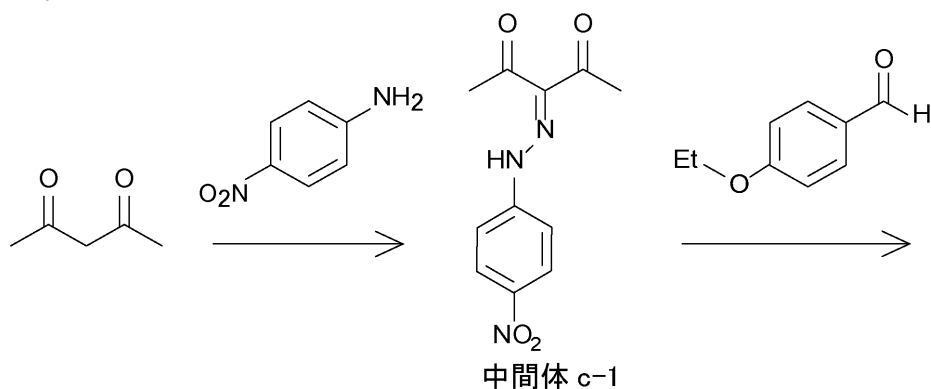
【 0 0 6 3 】

< 吸着成分 B - 2 の製造方法 >

以下のスキームにしたがい、吸着成分 A - 5 の製造方法と同様にして中間体 c - 1 を得た。次に、中間体 a の代わりに中間体 c - 1 を用い、ベンズアルデヒドの代わりに 4 - エトキシベンズアルデヒドを用いた以外は吸着成分 B - 1 の製造方法と同様にすることで吸着成分 B - 2 を得た。

【 0 0 6 4 】

【化 1 3】



10

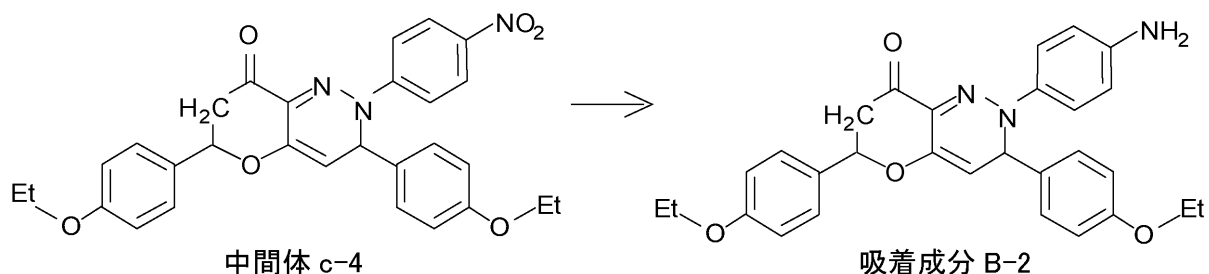


表 2 に吸着成分 B - 2 の構造を示す。

20

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表 2

吸着成分	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	
A-1	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -OH	
A-2	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -O-CO-C(CH ₃)=CH ₂	
A-3	-C ₆ H ₄ -O-CO-CH=CH ₂	-C ₆ H ₄ -O-CO-CH=CH ₂	-C ₆ H ₅	
A-4	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -NH ₂	
A-5	-C ₆ H ₄ -O-Et	-C ₆ H ₄ -O-Et	-C ₆ H ₄ -NH ₂	
	Ar ₄	Ar ₅	Ar ₆	W
B-1	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -OH	-CH ₂ -
B-2	-C ₆ H ₄ -O-Et	-C ₆ H ₄ -O-Et	-C ₆ H ₄ -NH ₂	-CH ₂ -

30

【 0 0 6 6 】

< 化合物 1 の製造方法 >

プロピレングリコールモノメチルエーテル 50 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、下記の材料を混合したものを 3 時間かけて滴下した。

【 0 0 6 7 】

40

【表 3】

表 3

スチレン	40.8 部
アクリル酸	3.5 部
アクリル酸 n-ブチル (スチレン/アクリル酸/アクリル酸 n-ブチル = 90.0/10.0/10.0 [モル%])	6.2 部
tert-ブチルパーオキシベンゾエート [有機過酸化化物系重合開始剤、日油 (株) 製、商品名: パーブチル Z]	1.00 部

50

【 0 0 6 8 】

滴下終了後、溶液を 3 時間攪拌した後、液温 1 7 0 まで昇温しながら常圧蒸留し、液温 1 7 0 到達後は 1 h P a で減圧下 1 時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固形物を得た。前記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を得た。

【 0 0 6 9 】

次に、クロロホルム 3 5 0 部にポリマー成分 5 0 部を溶解させ、オキサリルクロライドを 5 . 0 部を氷冷して温度 1 0 以下で 3 0 分間かけて滴下した。そのまま室温で 5 時間静置した。

この溶液に吸着成分 A - 1 を 5 . 0 部加えて温度 1 0 以下に氷冷し、同温度で 3 0 分反応させた。さらに、トリエチルアミン 3 . 0 部を加え、さらにメタノール 1 5 部を加え、温度 6 0 で 5 時間反応させた。これをクロロホルムで抽出し、濃縮、精製して、化合物 1 を得た。表 6 に化合物 1 の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【 0 0 7 0 】

< 化合物 2 ~ 1 0 の製造方法 >

表 6 のように材料の混合量を変更した以外は、化合物 1 の製造方法と同様にして化合物 2 ~ 1 0 を得た。表 6 に化合物 2 ~ 1 0 の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

< 化合物 1 1 の製造方法 >

化合物 1 の製造方法で、「メタノール 1 5 部を加え、温度 6 0 で 5 時間反応させた」ところを、「n - オクタデカノール 3 . 4 部加え温度 6 0 で 3 時間反応させた後、さらにメタノール 1 5 部加えて 5 時間反応させた」以外は同様にして化合物 1 1 を得た。表 6 に化合物 1 1 の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【 0 0 7 1 】

< 化合物 1 2 の製造方法 >

スチレン 8 4 . 4 部とアクリル酸 n - ブチル 1 5 . 6 部を窒素置換しながら加熱し液温 1 2 0 以上で還流させ、そこへ下記の材料を混合したものを 3 時間かけて滴下した。

【 0 0 7 2 】

【表 4】

表 4

クロロホルム	5 0 部
吸着成分 A - 2	6 . 9 部
t e r t - 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]	2 . 0 0 部

【 0 0 7 3 】

滴下終了後、溶液を 3 時間攪拌した後、液温 1 7 0 まで昇温しながら常圧蒸留し、液温 1 7 0 到達後は 1 h P a で減圧下 1 時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固形物を得た。これをクロロホルムで抽出し、濃縮、精製して、化合物 1 2 を得た。表 6 に化合物 1 2 の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【 0 0 7 4 】

< 化合物 1 3 ~ 1 7 の製造方法 >

化合物 1 2 の製造方法で表 6 のように混合量を変更した以外は、同様にして化合物 1 3 ~ 1 7 を得た。表 6 に化合物 1 3 ~ 1 7 の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【 0 0 7 5 】

< 化合物 1 8 の製造方法 >

減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置、攪拌装置を備えたオートクレープ中に下記の材料を混合し、窒素雰囲気下、常圧下、温度 2 2 0 で 7 . 5 時間反応を行った。

【 0 0 7 6 】

【表 5】

表 5

テレフタル酸	20.4部
イソフタル酸	20.4部
ビスフェノールA-プロピレンオキサイド2モル付加物(テレフタル酸／イソフタル酸／ビスフェノールA-プロピレンオキサイド2モル付加物=27.5／27.5／45.0 [モル%])	59.2部
ジブチルスズオキサイド	0.030部

10

【0077】

さらに25～35mmHgの減圧下で2.5時間反応させ、ポリマー成分を得た。

次に、クロロホルム500部にポリマー成分100部を溶解させ、オキサリルクロライドを5.0部を氷冷して温度10以下で30分間かけて滴下した。そのまま室温で5時間静置した。

この溶液に吸着成分A-1を10.0部加えて温度10以下に氷冷し、同温度で30分反応させた。さらに、トリエチルアミン5.0部を加え温度60で5時間反応させた。これをクロロホルムで抽出し、濃縮、精製して、化合物18を得た。表6に化合物18の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【0078】

20

<比較用化合物1の製造方法>

化合物1の製造方法で吸着成分A-1を5.0部用いたところ、中間体aを2.7部用いた以外は同様にして比較用化合物1を得た。表6に比較用化合物1の製造で使用した材料の混合量と物性を示す。

【0079】

【表 6】
表 6

	化合物構成材料の混含量[部数]													連結基	化合物物性			
	ポリマー成分※			吸着成分									化合物修飾※		ポリマー成分 分子量	1分子当りの 吸着成分数	A/A+B	
	St	AA	BA	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	中間体a	C18OH	MeOH					
化合物1	40.3	3.5	6.2	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-COO-	12000	2.8	1.00	
化合物2	40.3	3.5	6.2	4.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-	15.0	-COO-	12000	2.9	0.80	
化合物3	40.3	3.5	6.2	2.5	-	-	-	-	2.5	-	-	-	15.0	-COO-	12000	2.9	0.50	
化合物4	40.3	3.5	6.2	1.0	-	-	-	-	4.0	-	-	-	15.0	-COO-	12000	2.7	0.20	
化合物5	40.3	3.5	6.2	0.7	-	-	-	-	4.2	-	-	-	15.0	-COO-	12000	2.8	0.15	
化合物6	38.4	5.3	6.3	-	-	-	21.2	-	-	-	-	-	15.0	-NH-CO-	4800	2.4	1.00	
化合物7	38.4	5.3	6.3	-	-	-	16.9	-	-	-	-	-	15.0	-NH-CO-	5200	2.8	1.00	
化合物8	42.5	1.4	6.1	-	-	-	4.9	-	-	-	-	-	15.0	-NH-CO-	12000	2.6	0.50	
化合物9	42.5	1.4	6.1	-	-	-	-	1.4	-	1.4	-	-	15.0	-NH-CO-	25000	2.9	0.50	
化合物10	42.5	1.4	6.1	-	-	-	-	1.1	-	1.1	-	-	15.0	-NH-CO-	32000	2.7	0.50	
化合物11	40.3	3.5	6.2	5.0	-	-	-	-	-	-	-	3.4	15.0	-COO-	12000	2.8	1.00	
比較用 化合物1	40.3	3.5	6.2	-	-	-	-	-	-	-	2.7	-	15.0	-COO-	12000	2.7	-	
	St	AA	BA	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2				-L-	ポリマー成分 分子量	1分子当りの 吸着成分数	A/A+B	
化合物12	84.4	0.0	15.6	-	6.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-O-	13500	1.4	1.00	
化合物13	84.4	0.0	15.6	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-O-	21000	1.1	1.00	
化合物14	84.4	0.0	15.6	-	5.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-O-	13000	0.8	1.00	
化合物15	84.4	0.0	15.6	-	11.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-O-	14000	2.8	1.00	
化合物16	84.4	0.0	15.6	-	22.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-O-	13400	5.7	1.00	
化合物17	84.4	0.0	15.6	-	23.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-O-	14100	6.3	1.00	
	IPA	TPA	BPA	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2				-L-	ポリマー成分 分子量	1分子当りの 吸着成分数	A/A+B	
化合物18	20.4	20.4	59.2	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-COO-	13000	1.7	1.00	
※St: スチレン AA: アクリル酸 IPA: イソブタール酸 BPA: アクリル酸n-ブチル TPA: テレフタル酸 BPA-PO: ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物 C18OH: n-オクタデカノール MeOH: メタノール																		

※St: スチレン BA: アクリル酸n-ブチル TPA: テレフタル酸 C18OH: n-オクタデカノール
 AA: アクリル酸 IPA: イソブチル酸 BPA-PO: ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物 MeOH: メタノール

< ポリエステル樹脂 1 の製造例 >

【 0 0 8 1 】

【 表 7 】

表 7

テレフタル酸	1 1 3 . 9 部 (0 . 3 2 モル %)
イソフタル酸	7 1 . 2 部 (0 . 2 0 モル %)
ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物 (P O - B P A)	3 0 2 . 6 部 (0 . 4 8 モル %)
ジブチルスズオキシド	0 . 1 0 部

10

【 0 0 8 2 】

減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置および攪拌装置を備えたオートクレーブ中に上記単量体をエステル化触媒とともに混合し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法にしたがって温度 2 1 0 で T g が 6 3 になるまで反応を行った。トリメリット酸無水物をここへ、1 2 . 4 部 (0 . 0 3 モル %) 加え、1 時間反応させポリエステル樹脂 1 を得た。得られたポリエステル樹脂の物性値は以下のとおりであった。

【 0 0 8 3 】

【 表 8 】

表 8

重量平均分子量 (M w)	8 2 0 0
T g	6 9 . 1 ° C
酸価	1 0 . 6 m g K O H / g

20

【 0 0 8 4 】

< ポリエステル樹脂 2 の製造例 >

【 0 0 8 5 】

【 表 9 】

表 9

ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物	6 0 部 (0 . 1 0 モル %)
ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物	3 0 0 部 (0 . 4 3 モル %)
テレフタル酸	1 6 0 部 (0 . 4 6 モル %)
トリメリット酸	4 部 (0 . 0 1 モル %)
ジブチルスズオキシド	0 . 1 0 部

30

【 0 0 8 6 】

減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置および攪拌装置を備えたオートクレーブ中に上記単量体をエステル化触媒とともに混合した。そして、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法にしたがって温度 2 1 0 で T g が 5 8 になるまで反応を行い、ポリエステル樹脂 2 を得た。得られたポリエステル樹脂の物性値は以下のとおりであった。

【 0 0 8 7 】

40

【表 10】

表 10

重量平均分子量 (Mw)	18500
Tg	58.3°C
酸価	3.6mg KOH/g

【0088】

< ポリエステル樹脂 3 の製造例 >

【0089】

10

【表 11】

表 11

1,9-ノナンジオール	471.8部 (0.53モル%)
セバシン酸	528.2部 (0.47モル%)

【0090】

上記単量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに混合し、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置および攪拌装置をオートクレーブに装着し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法にしたがって温度210で反応を行った。サンプリングを行い重量平均分子量が所望の分子量になったことを確認して反応を終了し、ポリエステル樹脂3を得た。

20

得られたポリエステル樹脂3の物性値は以下のとおりであった。

【0091】

【表 12】

表 12

重量平均分子量 (Mw)	16000
水酸基価	3.5mg KOH/g
酸価	2.8mg KOH/g
融点	79.3°C

30

【0092】

< スチレン系ビニル樹脂 1 の製造例 >

【0093】

【表 13】

表 13

トルエン	300部
スチレン	260部 (0.72モル%)
アクリル酸n-ブチル	70部 (0.16モル%)
メタクリル酸	30部 (0.10モル%)
スチレンスルホン酸ナトリウム	15部 (0.02モル%)

40

【0094】

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、上記材料を投入し、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液25部を溶解する。次いでトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)[堺化学(株)製](3-メルカプトプロピオン酸類)を0.10部添加して、窒素雰囲気下温度85に昇温して、4時間重合を行った。その後、減圧して脱溶剤

50

したのちハンマーミルにて2 mm以下に粗粉碎し、スチレン系ビニル樹脂1を得た。

【0095】

<トナー1の製造例>

[マスターバッチ調製工程]

【0096】

【表14】

表14

スチレン	285部
C. I. Pigment Red 122 (Toner Magenta E:Clariant社製)	34.5部
化合物3	1.5部

10

【0097】

上記材料をアトライター（日本コークス工業（株）製）に導入し、半径2.5 mmのジルコニアビーズ（500部）を用いて200 rpm、温度25℃で300分間攪拌を行い、マスターバッチを調製した。

【0098】

[トナー組成物溶解液調製工程]

【0099】

【表15】

表15

マスターバッチ	200部
アクリル酸n-ブチル	76.1部
ポリエステル樹脂1	4.6部
炭化水素系ワックス（フィッシャートロブシュワックスHNP-51、 最大吸熱ピーク=77℃）	23.0部
荷電制御剤（3,5-ジエターシャリーブチルサリチル酸の アルミ化合物：オリエント工業（株）製）	3.1部

30

【0100】

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

【0101】

[トナー粒子製造工程]

一方、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水1200部に0.1 M-Na₃PO₄水溶液700部を投入後、TK式ホモミキサーを12,000 rpmに調整して温度60℃に加温した。その後、1.0 M-CaCl₂水溶液38.5部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

40

次に、トナー組成物溶解液へ重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液25.0重量部を溶解し、十分に混合したのち上記水系媒体へ投入した。これを、温度65℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000 rpmで10分間攪拌して重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度75℃に昇温し、5時間重合を行った。その後、昇温速度1℃/分で85℃に昇温し1時間反応させ重合反応を終了した。次いで、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去し、水系媒体を冷却しトナー粒子の分散液を得た。

【0102】

トナー粒子の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カル

50

シウム塩を溶解させた。これを加圧濾過器にて、 0.4 Mpa の圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。次に、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、 0.4 Mpa の圧力で洗浄した。この洗浄操作を、三度繰り返したのち乾燥し、トナー粒子を得た。

トナー粒子100質量部へ、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体を1.5質量部（数平均一次粒子径： 10 nm ）添加し、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）で300秒間混合工程を行いトナー1を得た。トナー1の製造で用いた材料について表16に示す。

【0103】

<トナー2～28および比較トナー1～4の製造例>

10

トナー1の製造例で、表16のように材料を変更した以外同様にして、トナー2～28および比較トナー1～4を得た。

【0104】

【表 16】

表 16

	結着樹脂				着色剤		顔料分散剤		離型剤			荷電 制御剤
	St	BA	樹脂									
トナー	wt%	wt%	ポリエ ステル 樹脂	wt%	顔料	wt%	化合物	wt%	種類	融点 ℃	wt%	wt%
1	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	3	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
2	57.9	24.8	1	1.5	P.R.150	7.0	3	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
3	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122 / P.R.150	3.5 /3.5	3	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
4	57.9	24.8	1	1.5	P.R.150	7.0	4	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
5	57.9	24.8	1	1.5	P.R.31	7.0	4	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
6	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	2	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
7	57.9	24.8	1	1.5	P.R.269	7.0	2	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
8	57.9	24.8	1	1.5	P.R.31	7.0	5	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
9	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	1	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
10	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	12	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
11	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	13	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
12	57.8	24.8	1	3.0	P.R.122	7.0	18	0.5	HNP-51	77	7.5	1.0
13	58.6	20.6	3	7.5	P.R.122	7.0	1	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
14	58.6	20.6	3	7.5	P.R.122	7.0	11	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
15	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	14	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
16	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	15	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
17	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	16	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
18	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	17	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
19	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	6	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
20	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	7	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
21	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	8	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
22	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	9	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
23	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	10	0.3	HNP-51	77	7.5	1.0
24	62.0	20.7	1	1.5	P.R.122	7.0	8	0.3	C18-G	50	7.5	1.0
25	62.0	20.7	1	1.5	P.R.122	7.0	8	0.3	C18-C18	61	7.5	1.0
26	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	8	0.3	C22-C22	72	7.5	1.0
27	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	8	0.3	PW655	92	7.5	1.0
28	57.9	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	18	0.3	PW1000	110	7.5	1.0
比較1	58.1	24.9	1	1.5	P.R.122	7.0	—	—	HNP-51	77	7.5	1.0
比較2	57.8	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	比較用 1	0.5	HNP-51	77	7.5	1.0
比較3	57.8	24.8	1	1.5	P.R.150	7.0	比較用 1	0.5	HNP-51	77	7.5	1.0
比較4	57.8	24.8	1	1.5	P.R.122	7.0	solspers 24000SC	0.5	HNP-51	77	7.5	1.0

※C18-G: ステアリン酸グリセリド C18-C18: ステアリン酸ステアリル C22-C22: ベヘン酸ベヘニル
PW655: ポリエチレン(Mn; 655) PW1000: ポリエチレン(Mn; 1000)

【 0 1 0 5 】

< トナー 29 の製造例 >

[マスターバッチ調製工程]

【 0 1 0 6 】

【表 17】

メチルエチルケトン	150部
酢酸エチル	80部
C. I. Pigment Red 122 (Toner Magenta E:Clariant社製)	42.0部
化合物3	3.0部

【0107】

上記材料をアトライター（日本コークス工業（株）製）に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ（500部）を用いて200rpm、温度25℃で300分間撹拌を行い、マスターバッチを調製した。

【0108】

[トナー組成物溶解液調製工程]

【0109】

【表 18】

表 18

メチルエチルケトン	80部
酢酸エチル	80部
マスターバッチ	165.0部
ポリエステル樹脂2	252.0部
炭化水素系ワックス（フィッシャートロプシュワックスHNP-51、 最大吸熱ピーク=77℃）	22.5部
荷電制御剤（3,5-ジーターシャリーブチルサリチル酸の アルミ化合物：オリエント工業（株）製）	3.0部

【0110】

上記材料を混合して30℃に恒温しながら、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液を得た。

【0111】

[トナー粒子製造工程]

交換水1200部に0.1M-Na₃PO₄水溶液700部を投入後、TK式ホモミキサーを12,000rpmに調整して60℃に加熱した。その後、1.0M-CaCl₂水溶液38.5部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

上記分散液を高速撹拌装置へ投入し、撹拌下において温度65℃で回転数10,000rpmを維持しつつ30分間造粒した。その後、高速撹拌装置から通常のプロペラ撹拌装置に変更し、撹拌装置の回転数を150rpmに維持し、内温を95℃に昇温して3時間保持して分散液から溶剤を除去し、トナー粒子の分散液を調製した。

【0112】

上記トナー粒子分散液を10L容量の加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離を行い、トナーケーキを得た。その後、イオン交換水を加圧濾過器に満水になるまで加え、0.4Mpaの圧力で洗浄した。これを、イオン交換水1000質量部に0.5質量部のアニオン性界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と0.1質量部の非イオン性界面活性剤1を溶解した水溶液中に再分散した。24時間静置して、アニオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤をトナー粒子に浸透させた。

上記分散液を再び10L容量の加圧濾過器にて、0.4Mpaの圧力下で固液分離したのち、温度45℃で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。

このトナー粒子100質量部に対し、BET比表面積の値が $130(\text{m}^2/\text{g})$ の疎水性シリカ1.8質量部を攪拌混合してトナー29を得た。トナー29の製造条件については表19に示す。

【0113】

<トナー30～32および比較用トナー5の製造例>

トナー29の製造例で、表19のように材料を変更した以外は同様にして、トナー30～32および比較用トナー5を得た。

【0114】

【表19】

表19

トナー	結着樹脂				着色剤		顔料分散剤		離型剤			荷電制御剤
	種類	wt%	種類	wt%	顔料	wt%	化合物	wt%	種類	融点	wt%	wt%
29	ポリエステル樹脂2	84.0	—	—	P.R.122	7.0	18	0.5	HNP-51	77°C	7.5	1.0
30	スチレン系ビニル樹脂1	76.5	ポリエステル樹脂3	7.5	P.R.122	7.0	11	0.5	HNP-51	77°C	7.5	1.0
31	ポリエステル樹脂2	76.5	ポリエステル樹脂3	7.5	P.R.122	7.0	11	0.5	HNP-51	77°C	7.5	1.0
32	ポリエステル樹脂2	84.0	—	—	P.R.122	7.0	11	0.5	HNP-51	77°C	7.5	1.0
比較用5	ポリエステル樹脂2	76.5	ポリエステル樹脂3	7.5	P.R.122	7.0	—	—	HNP-51	77°C	7.5	1.0

【0115】

上記トナーについてトナー着色力と定着分離性を評価した。評価方法を以下に示す。

【0116】

<トナー着色力の評価方法>

市販のカラーレーザープリンタSatera LBP5050（キヤノン（株）製）を一部改造して評価を行った。改造は定着機を外し、未定着画像を出力できるように変更し、コントローラーにより画像濃度を調節可能にした。さらに、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改良した。市販のカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、試験トナー（30g）を充填した。

【0117】

上記カートリッジをプリンターに装着し、転写材の左上部・右上部・中央・左下部・右下部の5点へ $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ のパッチ画像を出力し、コントローラーで各パッチのトナー載り量が $0.40\text{g}/\text{m}^2$ になるように調節した。その後、定着機を取り付け、上記パッチ画像の定着画像を出力した。このパッチ画像の5つのパッチ部の画像濃度によりトナー着色力を評価した。1.30以上であれば実用上問題ないと判断した。

なお、画像濃度の測定には「マクベス反射濃度計RD918」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白下地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。5つのA4サイズのCS-814用紙（キヤノン（株）製、 $81.4\text{g}/\text{m}^2$ ）を用いた。

【0118】

【表 2 0】

表 2 0

評価	画像濃度（相対濃度）
A	1. 5 0 以上
B	1. 4 0 以上 1. 5 0 未満
C	1. 3 0 以上 1. 4 0 未満
D	1. 3 0 未満

【 0 1 1 9】

10

< 定着分離性の評価方法 >

上記本体を用いて、上端部に 3 . 0 mm 余白を設けた、トナー載り量が 0 . 6 0 m g / c m ² の全面ベタ画像を未定着で作成した。

次に、ヒューレッドパカード社製カラーレーザービームプリンタ H P C o l o r L a s e r J e t E n t e r p r i s e C P 4 5 2 5 d n レーザービームプリンタの定着ユニットを改造し、改造定着機を作製した。改造定着機は、未定着画像を定着でき、定着温度とプロセススピードが調整できた。改造定着機によってプロセススピード 3 0 0 m m / 秒で、上記未定着画像を定着した。

定着分離性の評価は、2 0 0 から 5 ずつ定着温度を低下させ、巻き付きが発生した温度に 5 加えた温度を定着下限温度とした。

20

定着画像の転写材は、A 4 サイズの G F - 6 0 0 用紙（キヤノン（株）製、6 0 g / m ²）を用いた。評価基準は以下のとおりである。1 7 0 未満であれば実用上問題ないと判断した。

【 0 1 2 0】

【表 2 1】

表 2 1

評価	定着下限温度
A	1 5 0 °C 未満
B	1 5 0 °C 以上 1 6 0 °C 未満
C	1 6 0 °C 以上 1 7 0 °C 未満
D	1 7 0 °C 以上 2 0 0 °C 以下

30

【 0 1 2 1】

< 実施例 1 ~ 3 2 >

トナー 1 ~ 3 2 について、上記評価基準に基づいて評価した。その結果、いずれの項目も良好な結果であった。評価結果の詳細を表 2 2 および表 2 3 に示す。

【 0 1 2 2】

< 比較例 1 ~ 5 >

比較用トナー 1 ~ 5 について上記評価基準に基づいて評価した。その結果、比較用トナー 1 ~ 3 および 5 は着色力の点で実用上問題のあるレベルであった。また、比較用トナー 1 ~ 5 のいずれも定着分離性で実用上問題があるレベルであった。評価結果の詳細を表 2 3 に示す。

40

【 0 1 2 3】

【表 2 2】
表 2 2

		着色力		定着下限温度	
実施例 1	トナー 1	1.52	A	145	A
実施例 2	トナー 2	1.53	A	145	A
実施例 3	トナー 3	1.50	A	145	A
実施例 4	トナー 4	1.42	B	145	A
実施例 5	トナー 5	1.43	B	145	A
実施例 6	トナー 6	1.48	B	145	A
実施例 7	トナー 7	1.47	B	145	A
実施例 8	トナー 8	1.39	C	145	A
実施例 9	トナー 9	1.43	B	145	A
実施例 10	トナー 10	1.47	B	155	B
実施例 11	トナー 11	1.41	B	165	C
実施例 12	トナー 12	1.31	C	145	A
実施例 13	トナー 13	1.37	C	145	A
実施例 14	トナー 14	1.44	B	145	A
実施例 15	トナー 15	1.31	C	150	B
実施例 16	トナー 16	1.42	B	150	B
実施例 17	トナー 17	1.36	C	150	B
実施例 18	トナー 18	1.31	C	150	B
実施例 19	トナー 19	1.32	C	145	A
実施例 20	トナー 20	1.38	C	145	A

【 0 1 2 4 】

【表 2 3】
表 2 3

		着色力		定着下限温度	
実施例 21	トナー 21	1.47	B	145	A
実施例 22	トナー 22	1.44	B	150	B
実施例 23	トナー 23	1.43	B	155	B
実施例 24	トナー 24	1.44	B	160	C
実施例 25	トナー 25	1.47	B	155	B
実施例 26	トナー 26	1.46	B	150	B
実施例 27	トナー 27	1.45	B	145	A
実施例 28	トナー 28	1.43	B	155	B
実施例 29	トナー 29	1.46	B	155	B
実施例 30	トナー 30	1.47	B	150	B
実施例 31	トナー 31	1.41	B	150	B
実施例 32	トナー 32	1.34	C	155	B
比較例 1	比較トナー 1	1.24	D	170	D
比較例 2	比較トナー 2	1.26	D	170	D
比較例 3	比較トナー 3	1.27	D	170	D
比較例 4	比較トナー 4	1.31	C	175	D
比較例 5	比較トナー 5	1.28	D	170	D

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 芝原 昇平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 廣田 健介

(56)参考文献 特開2013-182059(JP,A)
特開2013-182057(JP,A)
特開2013-182058(JP,A)
特表2009-501253(JP,A)
特表2009-512738(JP,A)
特表2009-501251(JP,A)
Himatkumar V. Patel et al., A one-pot synthesis of 2,3,6,7-tetrahydro-2-aryl-3,6-diphenyl-8H-pyrano[3,2-c]pyridazin-8-ones, Indian Journal of Chemistry, 1989年, Vol. 28, 167-169
M. B. Ummathur, Naphthylazo and Benzothiazolylazo Derivatives of Some Unsaturated B-Diketones and Their Metal Complexes, Polish J. Chem., 2009年, Vol. 83, 1717-1728
A. S. Fouda et al., Curcumin Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for a-Brass in Nitric Acid Solution, Journal of Materials Engineering and Performance, 2012年, 21(11), 2354-2362

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/10; 9/16
CAplus/REGISTRY(STN)