

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4979497号  
(P4979497)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

F1

G03G 9/08 365

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-194162 (P2007-194162)  
(22) 出願日 平成19年7月26日(2007.7.26)  
(65) 公開番号 特開2009-31467 (P2009-31467A)  
(43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)  
審査請求日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(73) 特許権者 303046314  
旭化成ケミカルズ株式会社  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番  
地  
(74) 代理人 100108693  
弁理士 鳴井 義夫  
(74) 代理人 100103436  
弁理士 武井 英夫  
(74) 代理人 100151965  
弁理士 松井 佳章  
(72) 発明者 関口 範夫  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号  
旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

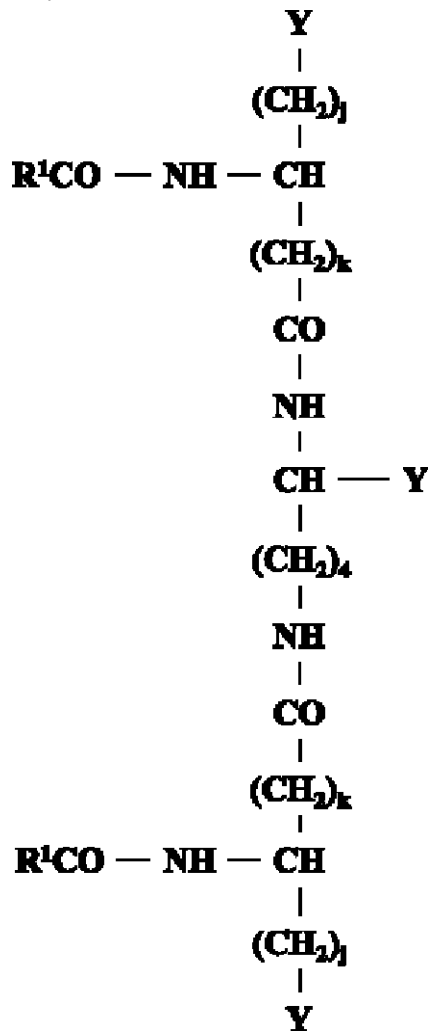
(54) 【発明の名称】 トナー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)に示すアシル化合物の1種以上を含有することを特徴とする、トナー組成物。

【化 1】



10

20

..... (1)

(上記一般式(1)において、 $\text{R}^1\text{CO}$ は炭素原子数12～18のアシル基であり、Yはカルボキシル基又はその塩であり、j、kはそれぞれ独立に0又は2であり、かつj、kは同時に0ではない。)

30

【請求項2】

上記一般式(1)において、 $\text{R}^1\text{CO}$ が炭素原子数12又は18のアシル基であることを特徴とする請求項1に記載のトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー組成物に関するものである。当該トナー組成物は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、静電画像の現像に用いる優れた分散性、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性をもつトナー組成物に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、カラー化、デジタル化が進み、特にフルカラーに関しては、より高画質化の要求が増している。

上記の要望に対応して、トナーの分散性、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性が求められる。

例えば、特許文献1ではバインダー用ポリエステル樹脂の組成を限定し、耐オフセット性に優れたトナー組成物を作製している。しかしながら、ここではより高温での耐ブロッキング性に対しての記載はない。

50

## 【 0 0 0 3 】

また、特許文献 2 では、第 1 樹脂中に顔料を分散し、第 2 樹脂を併せての塩基性の調節で、トナー間での発色性、帯電性、流動性等のトナー特性を均一にしている。しなしながら、ここでは、まだ、そのトナー帯電性の制御が充分ではない。

また、特許文献 3 では、カラートナー作製時に着色剤の新規な分散方法を見出し、その分散性の高さから、色再現性、光透過性に優れたカラートナーを提供している。しなしながら、ここでは、まだ、その色再現性、光透過性が充分ではない。

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 6 - 5 6 9 7 3 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 1 9 5 3 3 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 1 6 1 1 5 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、静電画像の現像に用いる優れた分散性、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性をもつトナー組成物に関するものである。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の化合物、即ち、分子内にアシル基と親水基とを 2 個以上づつ有する化合物（アシル化合物）の 1 種以上を分散剤としてトナー組成物を用いることで、優れた分散性、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性を持つトナー組成物を得ることができることを見出し、本発明の完成に至った。

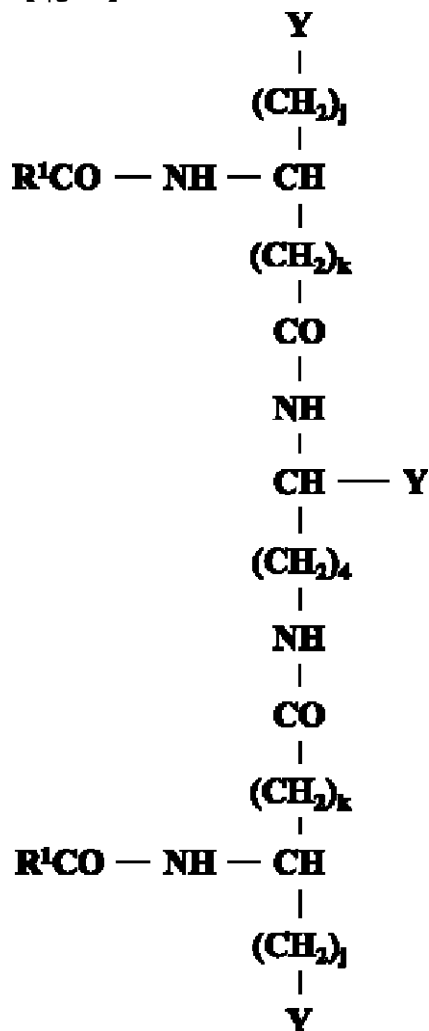
即ち本発明は、下記の通りである。

1. 下記一般式（1）に示すアシル化合物の 1 種以上を含有することを特徴とする、トナー組成物。

10

20

【化 1】



10

20

..... (1)

(上記一般式(1)において、 $\text{R}^1\text{CO}$ は炭素原子数12～18のアシル基であり、Yはカルボキシル基又はその塩であり、j、kはそれぞれ独立に0又は2であり、かつj、kは同時に0ではない。)

30

2. 上記一般式(1)において、 $\text{R}^1\text{CO}$ が炭素原子数12又は18のアシル基であることを特徴とする前記1に記載のトナー組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナー組成物は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、静電画像の現像に用いる優れた分散性、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性をもつものである。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0011】

以下、本発明について、特にその好ましい形態を中心に、具体的に説明する。

本発明でいうトナー組成物は、レーザープリンターや複写機等で用いられる、帯電性を持ったプラスチック粒子等に、黒鉛・顔料等の色粒子を付着させたマイクロサイズの粒からなり、その製法は重合法でも粉碎法でも良く、形状は、粉体でも液状でも良いが、該組成物中に少なくとも特定の構造を有するアシル化合物の1種以上を含んでなることを特徴とするトナー組成物である。ここでいうアシル化合物とは、構造的には分子内に少なくともアシル基と親水基とを2個以上ずつ有する構造の化合物であり、この構造であればよく、これまで公知になっている化合物でよい。

【0012】

50

該アシル基としては、それぞれ、独立して、すなわち、それぞれ異なっても同一でもよく、炭素原子数 2 ～ 20 の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるものが好ましく、直鎖、分岐、環状を問わない。

例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸のような直鎖脂肪酸；

【 0 0 1 3 】

2 - ブチル - 5 - メチルペンタン酸、2 - イソブチル - 5 - メチルペンタン酸、ジメチルオクタン酸、ジメチルノナン酸、2 - ブチル - 5 - メチルヘキサン酸、メチルウンデカン酸、ジメチルデカン酸、2 - エチル - 3 - メチルノナン酸、2 , 2 - ジメチル - 4 - エチルオクタン酸、メチルドコサン酸、2 - プロピル - 3 - メチルノナン酸、メチルトリデカン酸、ジメチルドデカン酸、2 - ブチル - 3 - メチルノナン酸、メチルテトラデカン酸、エチルトリデカン酸、プロピルドデカン酸、ブチルウンデカン酸、ペンチルデカン酸、ヘキシルノナン酸、2 - ( 3 - メチルブチル ) - 3 - メチルノナン酸、2 - ( 2 - メチルブチル ) - 3 - メチルノナン酸、ブチルエチルノナン酸、メチルペンタデカン酸、エチルテトラデカン酸、プロピルトリデカン酸、ブチルドデカン酸、ペンチルウンデカン酸、ヘキシルデカン酸、ヘプチルノナン酸、ジメチルテトラデカン酸、ブチルペンチルヘプタン酸、トリメチルトリデカン酸、メチルヘキサデカン酸、エチルペンタデカン酸、プロピルテトラデカン酸、ブチルトリデカン酸、ペンチルドデカン酸、ヘキシルウンデカン酸、ヘプチルデカン酸、メチルヘプチルノナン酸、ジペンチルヘプタン酸、メチルヘプタデカン酸、エチルヘキサデカン酸、エチルヘキサデカン酸、プロピルペンタデカン酸、ブチルテトラデカン酸、ペンチルトリデカン酸、ヘキシルドデカン酸、ヘプチルウンデカン酸、オクチルデカン酸、ジメチルヘキサデカン酸、メチルオクチルノナン酸、メチルオクタデカン酸、エチルヘプタデカン酸、ジメチルヘプタデカン酸、メチルオクチルデカン酸、メチルノナデカン酸、メチルノナデカン酸、ジメチルオクタデカン酸、ブチルヘプチルノナン酸のような分岐脂肪酸；

【 0 0 1 4 】

オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、カプロレイン酸、ウンデシレン酸、リンデル酸、トウハク酸、ラウロレイン酸、トリデセン酸、ツズ酸、ミリストレイン酸、ペンタデセン酸、ヘキセデセン酸、パルミトレイン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、オレイン酸、ノナデセン酸、ゴンドイン酸のような直鎖モノエン酸；

メチルヘプテン酸、メチルノネン酸、メチルウンデセン酸、ジメチルデセン酸、メチルドデセン酸、メチルトリデセン酸、ジメチルドデセン酸、ジメチルトリデセン酸、メチルオクタデセン酸、ジメチルヘプタデセン酸、エチルオクタデセン酸のような分岐モノエン酸；

【 0 0 1 5 】

リノール酸、リノエライジン酸、エレオステアリン酸、リノレン酸、リノレンエライジン酸、プソイドエレオステアリン酸、パリナリン酸、アラキドン酸のようなジまたはトリエン酸；

オクチン酸、ノニン酸、デシン酸、ウンデシン酸、ドデシン酸、トリデシン酸、テトラデシン酸、ペンタデシン酸、ヘプタデシン酸、オクタデシン酸、ノナデシン酸、ジメチルオクタデシン酸のようなアセチレン酸；

メチレンオクタデセン酸、メチレンオクタデカン酸、アレプロール酸、アレブレスチン酸、アレブリル酸、アレブリン酸、ヒドノカルブン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸、  
- シクロペンチル酸、  
- シクロヘキシル酸、  
- シクロペンチルエチル酸のような環状酸から誘導されるアシル基があげられる。

【 0 0 1 6 】

また、天然油脂から得られる脂肪酸由来のアシル基でも良く、上記の炭素原子数 2 ～ 20 の飽和または不飽和脂肪酸を 80 % 以上含む混合脂肪酸由来のアシル基が好ましい。例

えば、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、ツバキ油脂肪酸、菜種油脂肪酸、パーム核油脂肪酸等から誘導されるアシル基等が挙げられる。これらアシル化合物は2種以上組み合わせ用いても良い。アシル基の炭素数は、8～20であることが好ましい。

#### 【0017】

本発明のトナー組成物において、アシル化合物は、親水基としてそれぞれ独立に、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸残基、リン酸残基またはそれらの塩等、あるいはオキシアルキレン基、ポリエチレングリコール基等、またはアミノ基、4級アンモニウム基、ピリジニウム基、スルホニウム基またはそれらの塩等を有するものである。該アシル化合物の親水基はそれぞれ独立に、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基および/またはそれらの塩であることが好ましい。

10

#### 【0018】

該アシル化合物を塩として用いる場合には、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、塩基性アミノ酸塩等が挙げられ、具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等の金属、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の有機アミン、アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸等から任意に選ばれる1種または2種以上との塩である。これらの中でも、ナトリウム塩、カリウム塩、有機アミン塩、塩基性アミノ酸塩が特に好ましい。

20

#### 【0019】

本発明のトナー組成物において、それに含有されるアシル化合物の少なくとも1種が上記一般式(1)および(2)で示されるアシル化合物であることが好ましい。

ここでいうアシル化合物とは構造的には上記一般式(1)および(2)に示すように分子内に少なくとも1個以上のアシル基と親水基とを有する化合物を適当なスペーサーで連結した構造のものである。

上記一般式(2)中、 $R^1CO$ で示されるアシル基は独立して、すなわち、それぞれ異なっても同一でもよく、上記したように炭素原子数2～20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるものであれば何でも良く、直鎖、分岐、環状を問わない。

30

上記一般式(2)中、 $R^1CO$ で示されるアシル基は、好ましくは炭素原子数8～20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるものがよい。

#### 【0020】

上記一般式(2)中、 $R^2$ は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等が置換していてもよい炭素原子数1～3の低級アルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシ(イソ)プロピル基、ジヒドロキシ(イソ)プロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基等が挙げられる。

上記一般式(1)中、Xに結合したn個の置換基Q(上記一般式(2))は、それぞれ互いに、異なっても同一でもよい。また、上記一般式(2)は、いわゆる酸性アミノ酸がN-アシル化されたものを示すものであり、それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

40

#### 【0021】

酸性アミノ酸は、分子中に存在するカルボキシル基とアミノ基の数がそれぞれ2個と1個のモノアミノジカルボン酸であり、アミノ基はN-メチル基またはN-エチル基でも可まわらない。また光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。酸性アミノ酸としては、例えばグルタミン酸、アスパラギン酸、ランチオニン、-メチルランチオニン、シスタチオニン、ジエンコール酸、フェリニン、アミノマロン酸、-オキシアスパラギン酸、-アミノ- -メチルコハク酸、-オキシグルタミン酸、-オキ

50

シグルタミン酸、 - メチルグルタミン酸、 - メチレングルタミン酸、 - メチル -  
 - オキシグルタミン酸、 - アミノアジピン酸、 - アミノ - - オキシアジピン酸、  
 - アミノピメリン酸、 - アミノ - - オキシピメリン酸、 - アミノピメリン酸、 -  
 アミノスベリン酸、 - アミノセバシン酸、パントテン酸等が挙げられる。

Xに付くn個の置換基(上記一般式(2))は、酸性アミノ酸がL-酸性アミノ酸分子である場合が、生分解性に優れることから好ましい。

#### 【0022】

上記一般式(2)中、Zは、Xに置換したm個( $m \leq n$ 、かつ、2~20の整数)の官能基(ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基)に由来する結合部(-O-、-NR<sup>3</sup>-、-S-)である。ここで、R<sup>3</sup>は水素、または炭素原子数1~10のアルキル基またはアルケニル基またはアリール基またはアルキルアリール基である。

10

上記一般式(1)中、Xはヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上からなるm個の官能基を有する分子量100万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスパーサーであり、Xは、前記ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基を有していてもよい。

上記一般式(1)中、Xは好ましくはヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上の官能基をm個有する分子量100万以下のm価の化合物の残基であって、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基を有していてもよい化合物残基である。ここで、m価の上記化合物は、m個の官能基に由来する結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

20

#### 【0023】

このようなm価の化合物としては、例えば、セリン、トレオニン、システイン、シスチン、シスチンジスルホキシド、シスタチオニン、メチオニン、アルギニン、リジン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、オキシプロリン等のアミノ酸類；

アミノエタノール、アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、アミノプロパンジオール、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルアミノエタノール、アミノクレゾール、アミノナフトール、アミノナフトールスルホン酸、アミノヒドロキシ安息香酸、アミノヒドロキシブタン酸、アミノフェノール、アミノフェネチルアルコール、グルコサミン等の分子内にアミノ基とヒドロキシル基を有する化合物類；

30

#### 【0024】

メルカプトエタノール、メルカプトフェノール、メルカプトプロパンジオール、グルコチオース等の分子内にチオール基とヒドロキシル基を有する化合物類；

アミノチオフェノール、アミノトリアゾールチオール等の分子内にチオール基とアミノ基を有する化合物類；

が挙げられる。また、タンパク質やペプチド等、またはそれらを加水分解したもの等でも良い。

#### 【0025】

また、上記一般式(1)中、Xは好ましくはヒドロキシル基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下のm価( $m \leq n$ )のポリヒドロキシル化合物残基である。ここで、m価のポリヒドロキシル化合物は、m個のエステル結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

40

このようなm価のポリヒドロキシル化合物としては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、

#### 【0026】

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、イソプレングリコール、3-メ

50

チル - 1 , 5 - ペンタンジオール、ソルバイト、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、

ダイマージオール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、酒石酸、ジヒドロキシ酒石酸、メバロン酸、3 , 4 - ジヒドロキシけい皮酸、3 , 4 - ジヒドロキシヒドロけい皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシフェニルアラニン等およびこれらの各異性体等の 2 価ヒドロキシル化合物；

#### 【 0 0 2 7 】

グリセリン、トリオキシイソブタン、1 , 2 , 3 - ブタントリオール、1 , 2 , 3 - ペンタントリオール、2 - メチル - 1 , 2 , 3 - プロパントリオール、2 - メチル - 2 , 3 , 4 - ブタントリオール、2 - エチル - 1 , 2 , 3 - ブタントリオール、2 , 3 , 4 - ペンタントリオール、

2 , 3 , 4 - ヘキサントリオール、4 - プロピル - 3 , 4 , 5 - ヘプタントリオール、2 , 4 - ジメチル - 2 , 3 , 4 - ペンタントリオール、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、1 , 2 , 4 - ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリヒドロキシステアリン酸等の 3 価ポリヒドロキシル化合物；

#### 【 0 0 2 8 】

ペンタエリスリトール、エリスリトール、1 , 2 , 3 , 4 - ペンタントテロール、2 , 3 , 4 , 5 - ヘキサントテロール、1 , 2 , 4 , 5 - ペンタントテロール、1 , 3 , 4 , 5 - ヘキサントテロール、ジグリセリン、ソルビタン等の 4 価ポリヒドロキシル化合物；

アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の 5 価ポリヒドロキシル化合物；

ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の 6 価ポリヒドロキシル化合物；

またはこれらの脱水縮合物、ポリグリセリン等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

また、糖類、例えばエリスロース、スレオース、エリスルロース等のテトロース；

リボース、アラビノース、キシロース、リクソース、キシルロース、リブロース等のペントース；アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グユーロース、イドース、ガラクトース、タロース、フラクトース、ソルボース、プシコース、タガトース等のヘキソース等の単糖類；

マルトース、イソマルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、メリビオース、ラクトース、ツラノース、トレハロース、サッカロース、マンニトリオース、セロトリオース、ゲンチアノース、ラフィノース、メレチトース、セロテトロース、スタキオース等のオリゴ糖類が挙げられる。

また、その他の糖類、例えばヘプトース、デオキシ糖、アミノ糖、チオ糖、セレノ糖、アルドン糖、ウロン酸、糖酸、ケトアルドン酸、アンヒドロ糖、不飽和糖、糖エステル、糖エーテル、グリコシド等の残基でもよく、デンプン、グリコーゲン、セルロース、キチン、キトサン等の多糖類またはそれらを加水分解したものでよい。

#### 【 0 0 3 0 】

また、上記一般式 ( 1 ) 中、X は好ましくはアミノ基以外の置換基を有していてもよい分子量 1 0 0 万以下の m 価のポリアミノ化合物残基である。ここで、m 価のポリアミノ化合物は、m 個の酸アミド結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えば D - 体、L - 体、ラセミ体であるかは問わない。

このような m 価のポリアミノ化合物としては、例えば N , N ' - ジメチルヒドラジン、エチレンジアミン、N , N ' - ジメチルエチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノドデカン、ジアミノアジピン酸、ジアミノプロパン酸、ジアミノブタン酸およびこれらの各異性体等の脂肪族ジアミン類；



## 【 0 0 3 1 】

ジエチレントリアミン、トリアミノヘキサン、トリアミノドデカン、1, 8 - ジアミノ - 4 - アミノメチル - オクタン、2, 6 - ジアミノカプリン酸 - 2 - アミノエチルエステル、1, 3, 6 - トリアミノヘキサン、1, 6, 11 - トリアミノウンデカン、ジ(アミノエチル)アミンおよびこれらの各異性体等の脂肪族トリアミン類；

ジアミノシクロブタン、ジアミノシクロヘキサン、3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルアミン、トリアミノシクロヘキサン等の脂環族ポリアミン類；

## 【 0 0 3 2 】

ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノ安息香酸、ジアミノアントラキノン、ジアミノベンゼンスルホン酸、ジアミノ安息香酸、およびこれらの各異性体等の芳香族ポリアミン類；

ジアミノキシレン、ジ(アミノメチル)ベンゼン、ジ(アミノメチル)ピリジン、ジ(アミノメチル)ナフタレン、およびこれらの各異性体等の芳香脂肪族ポリアミン類；

ジアミノヒドロキシプロパンおよびこれらの各異性体等のヒドロキシル基が置換したポリアミン類等が挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

また上記一般式(1)中、Xは好ましくはチオール基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下のm個のポリチオール化合物残基である。ここで、m個のポリチオール化合物は、m個のチオエステル結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD - 体、L - 体、ラセミ体であるかは問わない。

このようなm個のポリチオール化合物としては、例えば、ジチオエチレングリコール、ジチオエリトリトール、ジチオトレイトール等のジチオール化合物類等が挙げられる。

Xは上に挙げた化合物の残基の中でも、炭素数1～40の場合が好ましい、さらに好ましくはXは炭素数1～20である。また、Xは天然に存在する型である場合の方が、生分解性に優れるという点で好ましい。

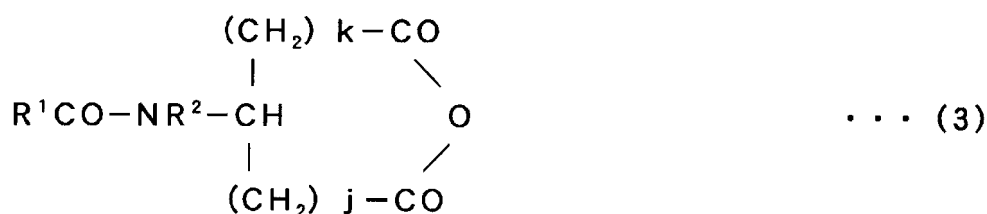
## 【 0 0 3 4 】

上記一般式(2)中、Yで示されるカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基およびX中に含まれうるカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等は、上記したように種々の塩基性物質との間に塩を形成し得る。

このような上記一般式(1)および(2)で示されるアシル化合物の製造方法としては、下記一般式(3)で示されるN - アシル酸性アミノ酸無水物と分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物とを、水および/または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させることによって、またはテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、アセトン等の不活性溶媒を使用して、あるいは無溶媒で - 5 ～ 200 でいずれかの融点以上の温度で混合して反応することで得ることができる。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化3】



## 【 0 0 3 6 】

または一般式(1)および(2)で示されるアシル化合物は、N - アシル酸性アミノ酸モノ低級エステル(例えば、メチルエステル、エチルエステル)とポリヒドロキシル化合物またはポリアミノ化合物またはポリチオール化合物、または分子内にヒドロキシル基、

アミノ基、チオール基のうちいずれか2種または3種を有する化合物とをジメチルホルムアミド等の適当な溶媒中に溶解し、炭酸カリウム等の触媒を加え、減圧下に $-5 \sim 250$ で加熱反応させた後反応溶媒を除去することで得ることができる。あるいは、無溶媒で加熱溶融し、水酸化ナトリウム等の触媒を加えて室温 $\sim 250$ でエステル交換反応させてアシル化合物を得ることができる。

#### 【0037】

本発明のトナー組成物に利用できる顔料や染料は、特に制限無く、アゾ系、フタロシアニン系、アンスラキノン系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、ローダミン系などから選ばれる顔料・染料を挙げる事が出来る。これらは任意の水分含有量の

10

#### 【0038】

本発明のトナー組成物において、その分散特性が良いために、顔料の種類によっての影響が少なくなる。よって、種々のカラートナーについて、同様な種類または外添剤の使用が可能である。本発明に使用される外添剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸ワックス、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物、または疎水化処理物もしくはカップリング剤処理物、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等の樹脂粉末が挙げられる。

本発明のトナー組成物において、一成分トナーとして用いても良いが、またキャリア成分と組み合わせて二成分トナーとしても用いることも出来る。キャリア粒子としては、平均粒形が $600 \mu\text{m}$ までの粒子、例えば鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、ガラスビーズ、球状シリコン等、公知のものが使用出来る。また、これらのキャリア粒子は、その表面をフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン樹脂等によって被覆させたものであっても良い。

20

#### 【0039】

本発明のトナー組成物は、公知の方法で製造することが出来る。例えば、ニーダー、加圧ニーダー、スーパーミキサーなどの混合・分散機、必要に応じて加熱出来、(加熱式)二本または(加熱式)三本ロール、パンバリーミキサー、エクストルーダー、コンティアスミキサーなどの混練機、2軸押出機、ハンマーミル、ジェットミル等の粉碎機、分級器を用いて製造することが出来る。

30

本発明のトナー組成物において、アシル化合物の割合は、トナー粉末100重量部に対してアシル化合物が $0.01 \sim 10$ 重量部が好ましい。アシル化合物の割合が、 $0.01$ 重量部未満の場合には、分散効果が十分得られないことがあり、また10重量部を超える場合には、トナー帯電性の低下が起こることがある。より好ましくはトナー粉末100重量部に対してアシル化合物が $0.1 \sim 5$ 重量部である。

以下で、本発明を実施例等を用いてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例等により何ら限定させるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0040】

本発明の実施例・比較例の評価は、以下の表1～5の評価項目について行った。尚、以下で部は重量部を意味する。

40

(アシル化合物の製造例1)

L-リジン塩酸塩 $9.1 \text{ g}$  ( $0.05 \text{ mol}$ )を水 $57 \text{ g}$ 中と混合した。この液を25%水酸化ナトリウム水溶液でpH範囲を $10 \sim 11$ に調整しながら、また反応温度を5に維持しながら、攪拌下にN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物 $31.1 \text{ g}$  ( $0.1 \text{ mol}$ )を2時間を要して添加し、反応を実施した。さらに30分攪拌を続けた後、ターシャリーブタノールを液中濃度20重量%となるように添加した後、75%硫酸を滴下して液のpH値を2に、また液の温度を $65$ に調整した。滴下終了後、攪拌を停止し、20分間 $65$ で静置すると有機層と水層とに分層し、これから有機層を分離した。分離した有機層にターシャリーブタノールおよび水を添加して、温度を $65$ にして20分攪拌

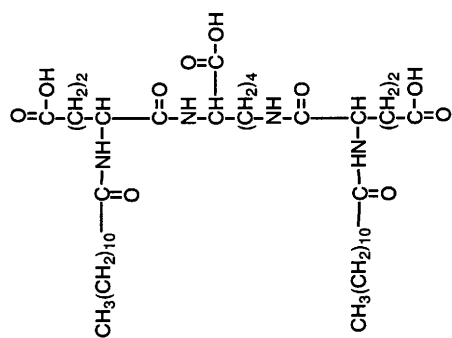
50

した。攪拌停止後、静置すると有機層と水層とに分層した。得られた有機層に対して、同じ水洗操作をくり返した後、得られた有機層から溶媒を除去し、これを乾燥して下記式(4)に示すアシル化合物を得た。

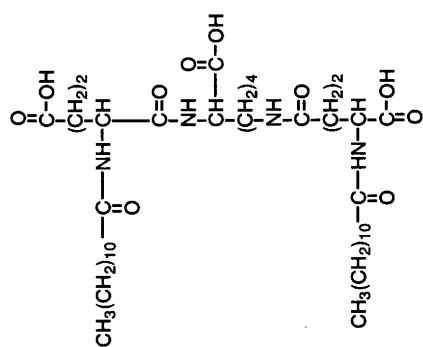
【 0 0 4 1 】

【化 4】

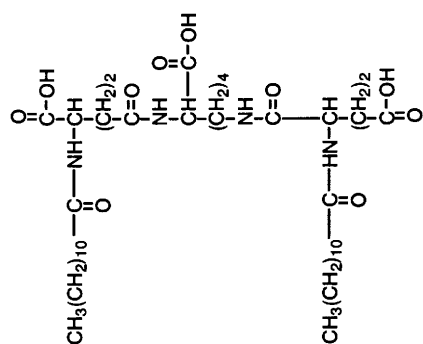
. . . (4)



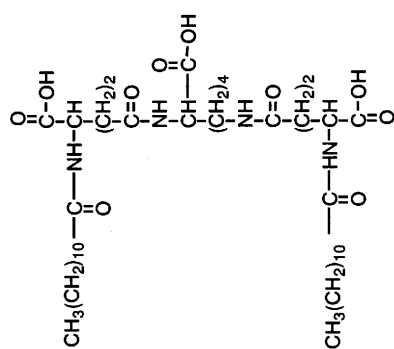
10



20



30



40

【 0 0 4 2 】

(アシル化合物の製造例 2)

50

製造例 1 において、N - ラウロイル - L - グルタミン酸無水物 31.1 g を N - ステアロイル - L - グルタミン酸無水物 39.5 g とし、反応温度を 20 とした以外は、製造例 1 の方法と同じ条件で実施し、アシル化合物を得た。

【0043】

[実施例 1]

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）50 部、色材（リオノールイエロー 1307 - P 含水物 顔料成分 37.5 % 東洋インキ製造（株）製）50 部を、ニーダーにて 100 に加熱しながら、約 30 分混合し、フラッシングさせる。さらに混練物を加熱型 3 本ロールにて 5 回パスさせ、顔料高濃度チップを得た。

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）100 部、上記顔料高濃度チップ 12 部、電荷調整剤（テトラフェニルホウ酸カリウム）4 部、製造例 1 のアシル化合物 1 部を 2 軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルにて粗粉碎し、次いで衝突式微粉碎機で微粉碎し、分級し、5 ~ 12  $\mu\text{m}$  のトナーを得た。得られたトナーをフェライト 100 部に対して 6 部加え、ボールミル混合機で混合し、現像液を得た。この現像液を用い、市販フルカラー複写機により、紙ならびに OHP シートによる複写画像を得た。画像濃度及び OHP 画像の透過率を調べた結果を表 1 に示す。

【0044】

[実施例 2]

実施例 1 で、製造例 1 のアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 1 部用いた以外は、実施例 1 と全く同じ条件で、現像液を得た。この現像液を用い、市販フルカラー複写機により、紙ならびに OHP シートによる複写画像を得た。画像濃度及び OHP 画像の透過率を調べた結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

実施例 1 において、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 9 と同じ条件でトナー製造を実施した。評価結果を表 1 に示す。

（画像濃度）

画像濃度は、23.0 ，相対湿度 60 % RH の環境下で、通常の複写機用普通紙（75 g / m<sup>2</sup>）に 3000 枚プリントアウト終了時の画像濃度を測定することにより評価した。画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いてプリント画像上の縦横 5 ミリ部分の濃度を 5 箇所測定し、平均値を算出した。

（OHP 透過率（%））

OHP シートに画像を作像し、イエロー（表 1）は 580 nm、シアン（表 2）は 480 nm、マゼンタ（表 3）は 680 nm の波長で、各色の透過率を測定した。透過率の測定には、分光光度計 U3210（日立製作所製）を使用した。

【0045】

【表 1】

表 1 イエロートナーの物性評価

	画像濃度	OHP透過率(%)
実施例1	1.59	81.5
実施例2	1.61	81.0
比較例1	1.39	77.0

表 1 の結果より、本発明により得られたカラートナーは、透過率が高いのと同時に画像濃度も高く、顔料が良く分散されていることが判る。

【0046】

[実施例 3]

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）50 部、色材（リオノールブルー S M - P 含水物 顔料成分 4.5 % 東洋インキ製造（株）製）50 部を、実施例 1 と同様に、ニーダーにて、フラッシングさせ、さらに混練し、顔料高濃度チップを得た。

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）100 部、上記顔料高濃度チップ 5 部、電荷調整剤（テトラフェニルホウ酸カリウム）4 部、製造例 1 のアシル化合物 1 部を 2 軸押出機で溶融混練し、冷却後ハンマーミルにて粗粉碎し、次いで衝突式微粉碎機で微粉碎し、分級し、5 ~ 12  $\mu\text{m}$  のトナーを得た。得られたトナーをフェライト 100 部に対して 6 部加え、ボールミル混合機で混合し、現像液を得た。この現像液を用い、市販フルカラー複写機により、紙ならびに OHP シートによる複写画像を得た。上記測定法により画像濃度及び OHP 画像の透過率を調べた結果を表 2 に示す。

10

【0047】

[ 実施例 4 ]

実施例 3 で、製造例 1 のアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 1 部用いた以外は、実施例 3 と全く同じ条件で、現像液を得た。この現像液を用い、市販フルカラー複写機により、紙ならびに OHP シートによる複写画像を得た。画像濃度及び OHP 画像の透過率を調べた結果を表 2 に示す。

[ 比較例 2 ]

実施例 3 おいて、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 3 と同じ条件でトナー製造を実施した。評価結果を表 2 に示す。

【0048】

20

【表 2】

表2 シアントナーの物性評価

	画像濃度	OHP透過率(%)
実施例3	1.75	77.0
実施例4	1.73	77.3
比較例2	1.63	73.6

30

表 2 の結果より、本発明により得られたカラートナーは、透過率が高いのと同時に画像濃度も高く、顔料が良く分散されていることが判る。

【0049】

[ 実施例 5 ]

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）50 部、色材（リオノール・レッド 6 B 4 2 0 6 P 含水物 顔料成分 2.7 % 東洋インキ製造（株）製）50 部を、実施例 9 と同様に、ニーダーにて、フラッシングさせ、さらに混練し、顔料高濃度チップを得た。

不飽和ポリエステル樹脂（軟化点 80 ）100 部、上記顔料高濃度チップ 15 部、電荷調整剤（テトラフェニルホウ酸カリウム）4 部、製造例 1 のアシル化合物 1 部を 2 軸押出機で溶融混練し、冷却後ハンマーミルにて粗粉碎し、次いで衝突式微粉碎機で微粉碎し、分級し、5 ~ 12  $\mu\text{m}$  のトナーを得た。得られたトナーをフェライト 100 部に対して 6 部加え、ボールミル混合機で混合し、現像液を得た。この現像液を用い、市販フルカラー複写機により、紙ならびに OHP シートによる複写画像を得た。上記測定法により画像濃度及び OHP 画像の透過率を調べた結果を表 3 に示す。

40

【0050】

[ 実施例 6 ]

実施例 5 で、製造例 1 のアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 1 部用いた以外は、実施例 5 と全く同じ条件で、現像液を得た。この現像液を用い、市販フル

50

カラー複写機により、紙ならびにＯＨＰシートによる複写画像を得た。画像濃度及びＯＨＰ画像の透過率を調べた結果を表３に示す。

[ 比較例 ３ ]

実施例 ５において、製造例 １のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 ５と同じ条件でトナー製造を実施した。評価結果を表 ３に示す。

【 ０ ０ ５ １ 】

【 表 ３ 】

表３ マゼンタトナーの物性評価

	画像濃度	OHP透過率(%)
実施例5	1.55	84.0
実施例6	1.53	83.5
比較例3	1.50	82.0

10

表 ３の結果より、本発明により得られたカラートナーは、透過率が高いのと同時に画像濃度も高く、顔料が良く分散されていることが判る。

【 ０ ０ ５ ２ 】

20

[ 実施例 ７ ]

テレフタル酸が ３ ０ 部、イソフタル酸が １ ０ 部、エチレングリコールが １ ５ 部、ポリオキシプロピレン（ ２ ． ０ ） - ２ ， ２ - ビス（ ４ ヒドロキシフェニル ） プロパンが ３ ０ 部、ポリオキシプロピレン（ ６ ． ０ ） - ２ ， ２ - ビス（ ４ ヒドロキシフェニル ） プロパンが ２ 部になるように調整後、全体重量の ０ ． ５ 重量％のジブチルスズオキサイドとともに、ガラス製 １ Ｌのセパラブルフラスコに入れ、マントルヒーター中でエステル化反応を実施した。反応後、トリメット無水物を １ ０ 部、ステアリン酸を ３ 部加え、最終温度 ２ ３ ０ で減圧下、ジオール成分を除去し、トナーバインダー用のポリエステル樹脂を得た。

このポリエステル樹脂 ９ ４ 部に、カーボンブラック ５ 部、荷電制御剤（テトラフェニルホウ酸カリウム） １ 部に、製造例 １ を １ 部加え、２ 軸押出機を使用して混練し、冷却し、ジェットミルで粉碎し、分級機で粒径 １ ０ - １ ５ μ m のトナーを得た。このトナーについて以下の評価を行った。

30

【 ０ ０ ５ ３ 】

（ 定着性評価 ）

ローラー温度 １ ５ ０ での定着性を評価した。定着の良好なものを 、不良のものを × 、中間を として示した。

（ ホットオフセット評価 ）

ローラー温度 ２ ２ ０ でのホットオフセットを評価した。ホットオフセットが発生しない場合を 、発生した場合を × とした。

（ ブロッキング発生評価 ）

40

試験粉末試料をガラス容器内に充填し、 ６ ０ ～ ８ ５ % R H 、 ２ ４ 時間と、 ５ ０ ～ ８ ５ % R H 、 ２ ４ 時間で ２ 通りで評価した。容器をさかさにした時に、粒子が全く凝集していない状態を 、軽く凝集しているが叩くと再分散する状態を 、再分散しない状態を × とした。

【 ０ ０ ５ ４ 】

[ 実施例 ８ ]

実施例 ７ において、製造例 １ のアシル化合物 １ 部の代わりに製造例 ２ のアシル化合物を ０ ． ５ 部加えた以外は、実施例 ７ の方法と同じ条件で実施した。評価も実施例 ７ と同様に実施した。

[ 比較例 ４ ]

50

実施例 7 において、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 7 と同じ条件でトナー製造を実施した。評価も実施例 7 と同様に実施した。

実施例 7、実施例 8、比較例 4 の評価結果を、表 4 に示した。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

表4 トナーの物性評価

	ブロッキング発生評価		定着性 150℃	ホットオフセット 220℃
	60℃24Hr	50℃ RH85% 24Hr		
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
比較例4	△	△	△	×

10

表 4 の結果より、本発明により得られたトナーは、ブロッキング発生がなく、オフセット性や定着性も良好で、顔料が良く分散されていることが判る。

【 0 0 5 6 】

20

〔実施例 9〕

フタロシアニンブルー（C・I・ピグメントブルー 15：3）の顔料工程において得られたウェットケーキを乾燥させることなく、加圧ニーダーに入れ、それにポリエステル樹脂を加えて、約 130 で混合しフラッシング処理を行ない、フタロシアニン顔料が一次分散（0.03～0.1 μm）した処理顔料を得た。この処理顔料のフタロシアニン顔料とポリエステル樹脂の重量比は、30：70であった。次に下記の如くトナーを作製した。

スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体 82部、上記処理顔料 17部、帯電防止剤（テトラフェニルホウ酸カリウム）1重量部、それに製造例 1 のアシル化合物 1部からなる上記成分に、コンティアス・ミキサーにより水を添加しながら、115 の混練温度で混練した後、粉碎機及び分級機を使用して、粒径 10～15 μm のシアントナーを得た。

30

【 0 0 5 7 】

〔実施例 10〕

実施例 9 で、実施例 1 にのアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 0.75 部用いた以外は、実施例 9 と同じ条件で、粒径 10～15 μm のシアントナーを得た。

〔実施例 11〕

実施例 9 におけるフタロシアニン顔料の代わりに、カーミン 6B（C・I・ピグメントレッド 571）を用いた以外は、実施例 9 と全く同様にして、粒径 10～15 μm のマゼンタトナーを得た。

40

〔実施例 12〕

実施例 11 で、製造例 1 のアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 0.75 部用いた以外は、実施例 11 と全く同じ条件で、粒径 10～15 μm のマゼンタトナーを得た。

【 0 0 5 8 】

〔実施例 13〕

ジスアゾイエロー（C・I・ピグメントイエロー 12）の顔料工程において得られたウェットケーキを、乾燥させることなく、加圧ニーダーに入れ、これにスチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体を加えて実施例 9 と同様にして処理顔料を得た。次に、下記のようにしてトナーを作製した。

50



ポリエステル樹脂 8 2 部、上記処理顔料 1 7 部、帯電防止剤（テトラフェニルホウ酸カリウム）1 重量部、それに製造例 1 のアシル化合物 1 部を用いて、実施例 9 と同様にして、粒径 9 ~ 1 5  $\mu\text{m}$  のイエロートナーを得た。

【 0 0 5 9 】

[ 実施例 1 4 ]

実施例 1 3 で、製造例 1 のアシル化合物 1 部の代わりに、製造例 2 のアシル化合物を 0 . 7 5 部用いた以外は、実施例 1 3 と全く同じ条件で、粒径 1 0 ~ 1 5  $\mu\text{m}$  のイエロートナーを得た。

[ 比較例 5 ]

実施例 9 において、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 9 と同じ条件でトナー製造を実施した。

[ 比較例 6 ]

実施例 1 1 において、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 1 1 と同じ条件でトナー製造を実施した。

【 0 0 6 0 】

[ 比較例 7 ]

実施例 1 3 において、製造例 1 のアシル化合物を添加しなかった以外は、実施例 1 3 と同じ条件でトナー製造を実施した。

上記実施例 9 ~ 1 4、比較例 5 ~ 7 におけるトナーに、疎水性シリカ（R 9 7 2，日本アエロジル（株）製）を、該トナー 1 0 0 部に対して 0 . 5 部の割合で添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して外添処理したトナーを得た。一方、キャリアとしてメチルメタクリレート - スチレン共重合体で被覆した平均粒径 1 0 0  $\mu\text{m}$  のフェライトを用いた。上記の外添処理トナーとキャリアとを 5 ; 1 0 0 の重量比率で混合し、市販の複写機でコピーを実施し、その帯電量を測定した。以上の結果を表 5 に示す。

（帯電量）

帯電量の測定には、粉体帯電量測定装置 T B 2 0 0（京セラケミカル株式会社製）を用いて測定した。

【 0 0 6 1 】

【表 5】

表5 トナーの物性評価

	トナー帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	外添トナー帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )
実施例9	-14	-16
実施例10	-16	-17
実施例11	-17	-19
実施例12	-17	-18
実施例13	-21	-23
実施例14	-22	-23
比較例5	-11	-16
比較例6	-15	-20
比較例7	-18	-24

表 5 の結果より、各顔料で、顔料の強い帯電挙動が制御され、ほぼ同様の帯電挙動を示すトナーが得られる。トナーの分散性にすぐれるが故に、外添剤の種類・量調整を変えて

の帯電性調整をする必要がない。また、各トナーの配合の自由度も増加し、あらゆる色調のトナーが作製可能となる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 2 】

本発明のトナー組成物は、分散性が良く、帯電性、流動性、経時安定性等のトナー特性をもつトナー組成物として好適に利用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田村 幸永

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開平06-138692(JP,A)  
特開平02-000988(JP,A)  
特開平03-168647(JP,A)  
特開昭58-211159(JP,A)  
特開平04-360151(JP,A)  
特開2008-076519(JP,A)  
特表2008-501614(JP,A)

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