

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-227431

(P2006-227431A)

(43) 公開日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381	2H005
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-43013 (P2005-43013) (22) 出願日 平成17年2月18日 (2005.2.18)	(71) 出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号 (74) 代理人 100095832 弁理士 細田 芳徳 (72) 発明者 鈴木 学 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内 (72) 発明者 佐多 晋一 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内 Fターム(参考) 2H005 AB02 CA21 EA03 EA05 EA07
---	---

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 高い発色性と二次色において特に十分な色再現性が得られるトナー、トナーの製造方法及びトナーを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 結着樹脂及び顔料を含有する静電荷像現像用トナーであって、トナー中の顔料の個数平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y)/2$) が $0.01 \mu m$ 以上、 $0.05 \mu m$ 未満である静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂及び顔料を含有する静電荷像現像用トナーであって、トナー中の顔料の個数平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y)/2$) が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満である静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

トナー中の顔料の面積粒子径 $0.22 \mu\text{m}$ 以上の割合が 5 面積 % 以下である請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

トナーの体積中位粒子径 (D_{50}) が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項 4】

トナー中の顔料の含有量が $1 \sim 10$ 重量 % である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

以下の工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法。

工程 (1)：粒子の個数平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y)/2$) が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満である顔料を、乾燥工程を経ることなく結着樹脂 (A) とともに混練し、顔料分散物を得る工程、

工程 (2)：該顔料分散物を結着樹脂 (B) とともに混練を行い混練物を得る工程、及び 20

工程 (3)：該混練物を粉碎し、分級する工程

【請求項 6】

工程 (1) の顔料分散物中の顔料濃度が $10 \sim 70$ 重量 % である請求項 5 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 7】

工程 (2) の混練を結着樹脂 (B) の軟化点以下の温度で行う請求項 5 又は 6 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 8】

工程 (2) の混練をオープンロール型連続混練機で行う請求項 5 ～ 7 いずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。 30

【請求項 9】

工程 (1) の顔料がソルトミリングされたものである請求項 5 ～ 8 いずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 4 いずれか記載の静電荷像現像用トナーを用いる画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等上好適に用いられる静電荷像現像用トナー、その製造方法及びそのトナーを用いた画像形成方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

近年、フルカラーにおける画像の高画質・高精細化が求められており、トナーに要求される性能として高い透明性や鮮やかな色再現性が挙げられる。これらの要求を解決する為、顔料やワックスなどの内添剤の分散性制御が行われる。

【0003】

特許文献 1 には優れた着色性、彩度、表面光沢、透明性、隠蔽性を得るために、マゼンタ色材およびシアン色材の平均長径 (l) と平均短径 (w) から計算される $h = (l+w)/2$ が $0.05 \sim 0.11 \mu\text{m}$ にある電子写真用フルカラートナーが開示されており、さらに平均径 h 50

が $0.05\mu\text{m}$ 未満では画像濃度を上げることができないことが開示されている。

【0004】

特許文献2には、十分な色相と透明性、色再現性を得るために、平均一次粒子径が $0.01\sim 0.09\mu\text{m}$ であるキナクリドン系顔料を用いて樹脂を押出機で混練後、粉碎分級した静電荷現像用マゼンタ色トナーが開示されている。

【0005】

特許文献3には、顔料の分散性に優れ、電荷制御剤、ワックスの分散度を制御するために、予め顔料を結着樹脂に溶融混合したマスターバッチを用い、そのマスターバッチを結着樹脂と電荷制御剤などの混合物と共にオープンロール型連続混練機を用いて溶融混練するトナーの製造方法が開示されている。

10

【特許文献1】特開平6-250444号公報（請求項1、0006段落）

【特許文献2】特開平4-342265号公報（請求項1）

【特許文献3】特開2001-75307号公報（0003段落）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は高い発色性と二次色において特に十分な色再現性が得られるトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明は、結着樹脂及び顔料を含有する静電荷現像用トナーであって、トナー中の顔料の個数平均長径（ x ）と個数平均短径（ y ）から計算される個数平均粒子径（ $h = (x+y)/2$ ）が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\mu\text{m}$ 未満である静電荷現像用トナーに関する。

【0008】

また、本発明は、静電荷現像用トナーの製造方法及び前記静電荷現像用トナーを用いる画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナーにより、高い発色性と二次色において特に十分な色再現性が得られる。また、本発明のトナーの製造方法により高い発色性と二次色において特に十分な色再現性を有するトナーが得られる。さらに、本発明のトナーを用いた画像形成方法はトナー量が少なくても良好な画像濃度が得られる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

一般的に、トナー中の顔料の平均粒子径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のトナーが用いられている。また、原料となる顔料も平均粒子径が $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度である。トナー中の顔料の粒子径がより小さいトナーが一般に用いられない理由として、特許文献1に記載されているようにトナー中の顔料の平均粒子径を $0.05\mu\text{m}$ 未満にすると画像濃度を上げることができないと思われていた為と考えられる。また、粒子径が小さい顔料を用いトナーを製造しても、製造工程で顔料が凝集し、トナー中に粒子径の大きな顔料が含まれてしまうと推定され、その結果、有益な効果が得られない為と考えられる。特許文献2記載のトナーは平均一次粒子径が $0.01\sim 0.09\mu\text{m}$ の顔料を用いているが、ここではスチレン-アクリル酸共重合体と顔料とを押出機で混練している。その結果、混練時に顔料の凝集が起り、得られるトナー中の顔料の平均粒子径は $0.05\mu\text{m}$ 以上であると推定される。

40

【0011】

本発明者は、トナー製造工程での顔料の凝集現象に着目し、一般的に用いられるよりも平均粒子径が小さい顔料をトナーの製造中に凝集させることなくトナー中に均一に分散することで、従来にない高い発色性と色再現性が得られることを見出した。

【0012】

本発明の静電荷現像用トナーは結着樹脂及び顔料を含有し、トナー中の顔料の個数

50

平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y)/2$) が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満である。個数平均粒子径を $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満にすることにより高い発色性と色再現性の効果が顕著に発揮される。トナー中の顔料の個数平均長径及び個数平均短径は実施例に記載の条件で透過型電子顕微鏡を用いて画像解析法により求める。

【0013】

本発明に係る結着樹脂としては、ポリエステル、スチレンーアクリル樹脂、ポリエステルとスチレンーアクリル樹脂の混合樹脂、2種以上の樹脂成分を有するハイブリッド樹脂等が挙げられるが、顔料の分散性や透明性の観点から、ポリエステルを主成分とすることが好ましい。

10

【0014】

結着樹脂中のポリエステルの含有量は、50～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましい。なお、ハイブリッド樹脂としては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド、ポリアミド等の縮重合系樹脂とビニル重合系樹脂等の付加重合系樹脂とが部分的に化学結合した樹脂が好ましく、2種以上の樹脂を原料として得られたものであっても、1種の樹脂と他種の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものであってもよいが、効率よくハイブリッド樹脂を得るためには、2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものが好ましい。

【0015】

ポリエステルの原料モノマーは、特に限定されないが、公知のアルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の公知のカルボン酸成分が用いられる。

20

【0016】

アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2～3)オキサイド(平均付加モル数1～16)付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2～4)オキサイド(平均付加モル数1～16)付加物等が挙げられる。

【0017】

また、カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。

30

【0018】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、180～250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

【0019】

ポリエステルの軟化点は80～165℃が好ましく、ガラス転移点は50～85℃が好ましく、酸価は5～40mgKOH/gが好ましい。軟化点や酸価は縮重合の温度、反応時間を調節することにより所望のものを得ることができる。

40

【0020】

本発明に係る顔料としては、イエロー系顔料、マゼンタ系顔料、シアン系顔料等が挙げられ、これらの顔料は単独で用いても2種以上混合して用いても良い。具体的には、イエロー系顔料として、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー180、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー155、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー185、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー167等が挙げられる。マゼンタ系顔料として、カーミン6B、キナクリドン、ピグメン

50

トレッド 1 4 6、ピグメントレッド 2 3 8 等が挙げられる。シアン系顔料として、ピグメントブルー 1 5 : 3、ピグメントブルー 1 5 : 1、ピグメントブルー 1 6、アルミニウムフタロシアニン等が挙げられる。トナー中の顔料の個数平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y) / 2$) は発色性と色再現性の観点から $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 未満であり、 $0.01 \sim 0.048 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0021】

また、顔料の凝集が少なく発色性への影響の点から、面積粒子径 $0.22 \mu\text{m}$ 以上の顔料が 5 面積 % 以下であることが好ましく、特に 3 面積 % 以下が好ましい。トナー中の顔料の面積粒子径は実施例に記載の条件で透過型電子顕微鏡を用いて画像解析法により求める。

【0022】

本発明のトナーは以下の工程 (1) ~ (3) の工程を有する製造方法により得ることができる。工程 (1) : 個数平均長径 (x) と個数平均短径 (y) から計算される個数平均粒子径 ($h = (x+y) / 2$) が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満である顔料を、乾燥工程を経ることなく結着樹脂 (A) とともに混練し、顔料分散物を得る工程、工程 (2) : 該顔料分散物を結着樹脂 (B) とともに混練を行い混練物を得る工程、及び、工程 (3) : 該混練物を粉碎し、分級する工程

【0023】

工程 (1) は個数平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満である顔料を、乾燥工程を経ることなく結着樹脂 (A) とともに混練し、顔料分散物を得る工程である。かかる分散物により、工程 (2) においてトナー中に顔料を凝集させることなく十分に分散することが容易になる。結着樹脂 (A) は前記結着樹脂で挙げたものを用いることができる。

【0024】

本発明のトナーの製造方法に用いる顔料は、個数平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満であり、特に好ましくは $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$ である。分散物中の顔料濃度は $10 \sim 70$ 重量 % であることが好ましく、 $20 \sim 50$ 重量 % が特に好ましい。

【0025】

さらに、一次粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満の顔料を得る方法としてソルトミリングされたものが挙げられる。ソルトミリングされた顔料は、粗粒が少なく小粒子で粒子径の揃ったものである点で好ましい。ソルトミリングされた顔料をろ過した湿潤ケーキを用いて顔料分散物を得ることができる。例えば、合成された顔料クルードをエチレングリコール等の粘結剤と食塩等の磨砕剤でソルトミリングを行い、水で洗浄後、ろ過することにより湿潤ケーキが得られ、これを結着樹脂 (A) とともに混練する。顔料の乾燥工程を経ることなく結着樹脂中に混練するため、顔料の凝集物を生じにくい点で好ましい。湿潤ケーキの水分量は湿潤ケーキ中 $50 \sim 70$ 重量 % が好ましい。

【0026】

顔料分散物の混練方法としては、ニーダーや加熱ロールミルなどの製造装置を用いて、顔料湿潤ケーキを結着樹脂 (A) とともに、混練し水分を除去する。混練時の温度は $100 \sim 110^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0027】

工程 (2) は工程 (1) で得られた顔料分散物を結着樹脂 (B) とともに混練を行い、混練物を得る工程である。結着樹脂 (B) は前記結着樹脂で挙げたものを用いることができ、工程 (1) の結着樹脂 (A) と同一でも異なっても良い。本発明の製造方法に用いる結着樹脂 (A) と結着樹脂 (B) の重量比率 (結着樹脂 (A) / 結着樹脂 (B)) は、顔料の分散性の観点から、 $5 / 95 \sim 40 / 60$ が好ましく、 $10 / 90 \sim 30 / 70$ がより好ましい。

【0028】

工程 (1) で得られた分散物と結着樹脂 (B) 等の原料を、ヘンシェルミキサー等により予備混合して、溶融混練工程に供するのが好ましく、原料の溶融混練には、密閉式ニーダー、オープンロール型混練機等の混練機を用いて行うことができる。顔料の結着樹脂中での凝集を抑制する観点から、結着樹脂の粘度を低くしないことが好ましく、具体的には混練を結着樹脂 (B) の軟化点以下の温度で行うことが好ましい。特に、混練を結着樹脂 (A) 及び結

10

20

30

40

50

着樹脂(B)のいずれの軟化点以下で行うことが好ましい。混練機としてオープンロール型連続混練機を用いると、混練される混練物の温度は軟化点よりも低い温度に保たれるため、オープンロール型連続混練機を用いることが好ましい。ここで混練を行う温度とは混練物の表面温度であり、混練機の出口部分でレーザー式表面温度計を用いて測定する。オープンロール型連続混練機では、混練の際に発生する混練熱は容易に放熱される。そして、ロール内部を2以上に分割して温度の異なる熱媒体を通じて温度を設定する場合があり、混練物排出側の熱媒体の温度が他の側の熱媒体の温度よりも低いとき、混練物排出部での混練物の表面温度は他の側の熱媒体部分の混練物の表面温度よりも低くなる。そこで、オープンロール型連続混練機の場合は、出口部分とは混練物排出部ではなく、有効ロール長（最初の原料投入部から混練物排出部まで）をLとした時、最も高い温度に設定した熱媒体の混練物排出側の端部より0.05L原料投入側の位置をいう。 10

【0029】

オープンロール型混練機としては、少なくとも2本のロールを備え、熔融混練部がオープン型であるものをいい、少なくとも加熱ロールと冷却ロールとの2本のロールを備えた混練機を用いることが好ましい。かかるオープンロール型混練機は、熔融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。また、オープンロール型混練機は、生産効率の観点から、連続式であるのが好ましい。

【0030】

さらに、前記オープンロール型混練機において、2本のロールは並行に近接して配設されており、ロールの間隙は、0.01~5mmが好ましく、0.05~2mmがより好ましい。また、ロールの構造、大きさ、材料等は特に限定されず、ロール表面も、平滑、波型、凸凹型等のいずれであってもよい。 20

【0031】

ロールの回転数、即ち周速度は、2~100m/minであることが好ましい。冷却ロールの周速度は2~100m/minが好ましく、10~60m/minがより好ましく、15~50m/minがさらに好ましい。また、2本のロールは、互いに周速度が異なっていることが好ましく、2本のロールの周速度の比（冷却ロール/加熱ロール）は、1/10~9/10が好ましく、3/10~8/10がより好ましい。

【0032】

加熱ロールの温度は80~200℃が好ましく、冷却ロールの温度は20~140℃が好ましい。加熱ロールと冷却ロールの温度の差は、60~150℃が好ましく、80~120℃がより好ましい。 30

【0033】

なお、ロールの温度は、例えば、ロール内部に通す熱媒体の温度により調整することができ、各ロールには、ロール内部を2以上に分割して温度の異なる熱媒体を通じてよい。

【0034】

トナー中の顔料の含有量が1~12重量%となるように、工程(1)で得られる混合物と結着樹脂(B)を用いることが好ましく、2~9重量%がより好ましい。

【0035】

工程(3)は工程(2)で得られる混練物を粉砕し、分級する工程である。 40

【0036】

工程(2)で得られた混練物は粉砕可能な硬度に達するまで適宜冷却して粉砕すればよい。粉砕は粗粉砕と微粉砕に分けて行うことが好ましい。

【0037】

粗粉砕にはロートプレックス（ホソカワアルピネ社製）等の機械式粉砕機を用いることができる。

【0038】

粗粉砕物の体積中位粒子径（ D_{50} ）は、粉砕能力の観点から、10~1000 μm が好ましく、10~750 μm がより好ましく、10~500 μm が特に好ましい。 50

【0039】

微粉碎には、流動層式ジェットミル、気流式ジェットミル等のジェット式粉碎機、ターボミル（ターボ工業社製）等の機械式粉碎機等が挙げられる。

【0040】

分級機としては、風力分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。

【0041】

本発明のトナーは発色性に優れるためトナー使用量の削減が可能であり、一方、小粒径トナーの方がより少ないトナー量でベタ画像を表現できることから、本発明のトナーは小粒径のトナーにおいて特に効果を発揮する。トナーの体積中位粒子径（ D_{50} ）は、 $3\sim 7\mu\text{m}$ が好ましく、 $3.5\sim 6.5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $4\sim 6\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

10

【0042】

本発明においては、さらに、荷電制御剤、離型剤、流動性向上剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤、磁性体等の添加剤を原料として配合してもよい。

【0043】

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュートロプッシュ等の合成ワックス、パラフィンワックス等の石油ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等のワックスが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよい。

20

【0044】

離型剤の融点は、低温定着性及び耐オフセット性の観点から、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ が好ましく、 $90\sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましい。離型剤の配合量は、耐オフセット性と耐久性の観点から、原料中、 $2\sim 40$ 重量%が好ましく、 $5\sim 20$ 重量%がより好ましい。

【0045】

本発明のトナーの発色性に優れるためトナー使用量を削減した画像を形成することができる。さらに、本発明のトナーを用いて画像を形成するとトナー量を削減しても発色性に優れた印刷物が得られる。

【実施例】

【0046】

以下に実施例を示す。

30

【0047】

〔軟化点〕

高化式フローテスター（島津製作所社製、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 1.96MPa の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするととき $h/2$ に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0048】

〔顔料の粒子径〕

40

水溶性樹脂で包埋処理したトナーを、クライオウルトラミクロトームを用い、凍結状態で約 100nm の厚さの薄片にし、透過電子顕微鏡（日立社製 H-8100）を用いて加速電圧 100kV 、写真倍率5万倍にて、トナー中に分散する顔料を観察する。得られた倍率5万倍の透過電子顕微鏡写真からソフトウェア「Scion Image」にて顔料粒子と樹脂相とを二値化し、トナー中の顔料粒子全体について、顔料粒子100個について、長径 x_i 、短径 y_i 、及び、面積粒子径 a_i を測定する。

個数平均長径（ x ）と個数平均短径（ y ）は、それぞれ長径と短径の総和を100で除して求める（算術平均）。さらに、個数平均長径（ x ）と個数平均短径（ y ）から個数平均粒子径（ $h = (x+y)/2$ ）を計算する。

【0049】

50

〔印字画像の測色方法〕

測色計 (Gretag-Macbeth社製 SPM-50)により下地に厚紙を敷いた画像を、光射条件を標準光源 D 50、観察視野 2°、濃度基準 DIN NBにおいて絶対白基準で測色し、画像濃度及び色座標を測定する。画像はML3050CV (沖データ社製)を用いて出力した。

【0050】

〔TMAの評価〕

トナー付着量を変えたベタ画像 8～10 点の画像濃度を測定し、トナー付着量と画像濃度の関係をグラフ化した。このグラフから画像濃度 (O.D.) が 1.4 となるトナー付着量を求めた。

【0051】

〔色再現性の評価〕

比較例 2 (シアン)、比較例 4 (マゼンタ)、比較例 5 (イエロー) のトナーを用いて、各一次色の画像濃度が 1.4 ± 0.1 の範囲になるトナー付着量でグリーン、レッド、ブルーの二次色のベタ画像を印刷した。それぞれの二次色ベタ画像の色座標を測定した。この二次色の色座標を基準として、色再現性の評価をおこなった。

【0052】

評価するトナーを組み合わせた二次色のベタ画像を印刷し、その色座標を測定し、基準との差を彩度 c^* の差 Δc^* として算出した。この際、評価するトナーについても、基準となる二次色と同様に各一次色の画像濃度が 1.4 ± 0.1 の範囲になるトナー付着量に調整した。

$$\Delta c^* = \{(a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2\}^{1/2}$$

【0053】

ここで、 a_0^* 、 b_0^* は基準となる比較例のトナーを組み合わせた二次色の色座標を示す。 Δc^* の値が正の場合は色再現領域が拡大したことを示し、負の場合は縮小したことを示す。

【0054】

実施例 1

〔ポリエステル A〕組成比 (モル比)

酸成分：フマル酸 100、アルコール成分：ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン 96.1)

酸成分とアルコール成分を窒素気流下、210℃にて攪拌しつつ反応させた。軟化点により重合度を追跡し、軟化点が 100℃に達した時点で反応を終了し、ポリエステル A を得た。

【0055】

〔ポリエステル B〕組成比 (モル比)

酸成分：テレフタル酸 92；アルコール成分：ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン 35、ポリオキシエチレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン 65

ポリエステル A と同様な製造法により、軟化点が 110℃のポリエステル B を得た。

【0056】

〔ポリエステル C〕組成比 (モル比)

酸性分：テレフタル酸 69、アルケニル琥珀酸 6、トリメリット酸 25；アルコール成分：ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン 50、ポリオキシエチレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン 50

ポリエステル A と同様な製造法により、軟化点が 120℃のポリエステル C を得た。

【0057】

〔フラッシングマスターバッチ A〕

銅フタロシアニン顔料 (Pigment Blue 15:3) の前駆体であるクルードをソルベントソルトミリング法により、個数平均粒子径 0.03 μm にまで磨砕した後、水洗を繰り返した顔料湿潤ケーキの濾過物を、2本ロールを用いて 100～110℃に加熱しながら結着樹脂 (A)

10

20

30

40

50

としてポリエステルAとともに混練した。得られた混練物を粉碎可能な程度に冷却し、2 mmφのスクリーンを有するミルを用いて粉碎し、結着樹脂70重量%と顔料30重量%からなる顔料分散物（フラッシングマスターバッチA）を得た。

【0058】

〔トナーの製造〕 得られたフラッシングマスターバッチA 30重量部と結着樹脂(B)としてポリエステルB 55.3重量部、ポリエステルC 23.7重量部、荷電制御剤としてサリチル酸ホウ素錯体 0.5重量部（商品名：ボントロン E-84、オリエント化学工業社製）、及びワックスとしてカルナバワックス 5.5重量部（加藤洋行社製）との混合物をヘンシェルミキサー（容量20リットル）を用いて、羽根回転数を1500回/分に設定し1分間予備混合した。

10

【0059】

得られた混合物を、テーブルフィーダーにて、10 kg/hの供給速度で、連続式2本オープンロール型混練機「ニーデックス」（三井鉱山社製、ロール外径：0.14m、有効ロール長（L）：0.8m）に供給し、混練物を得た。なお、混練機の運転条件は、加熱ロール（前ロール）の回転数を75 回/分（周速33m/min）、冷却ロール（後ロール）の回転数を50 回/分（周速22m/min）、ロールの間隙を0.1 mmに調整した。また、ロール内の熱媒体温度は、加熱ロールの原料投入側を145 °C、混練物排出側を100 °C、冷却ロールの原料投入側を75 °C、混練物排出側を30 °Cに、それぞれ設定した。原料投入側の熱媒体の混練物排出側の端部より0.05 L原料投入側の位置での混練物の表面温度は105°Cであった。

20

【0060】

得られた混練物を冷却ベルトにて冷却後、2 mmφのスクリーンを有するミルにて粗粉碎した。次に、この粗砕物100重量部に対し、疎水性シリカ「アエロジルR-972」（日本アエロジル社製）1.0重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、粗砕物表面にシリカを外添した。

【0061】

その後、衝突板型ジェットミルにて粉碎し、さらにサイクロン型風力分級機にて粗粉及び微粉を除去し、体積中位粒子径が6.0 μmのトナー粒子を得た。なお、トナー粒子の平均粒子径は、コールターマルチサイザーにて測定した。

【0062】

さらに、得られたトナー粒子100重量部と疎水性シリカ「アエロジルRY-50」（日本アエロジル社製）1.2重量部と「HVK-2150」（クラリアントジャパン社製）0.4重量部、及び「キャボシール TS-530」（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.3重量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、トナー表面にシリカを外添した。

30

【0063】

得られたトナーの顔料分散状態を透過電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径が0.048 μmであり、面積粒子径0.22 μm以上の顔料は0面積%であった。

【0064】

実施例 2

〔フラッシングマスターバッチB〕

40

ジメチルキナクリドン顔料(Pigment Red 122)の前駆体であるクルードを溶溶トミリング法により、個数平均粒子径0.03 μmにまで磨砕した後、水洗を繰り返した顔料湿潤ケーキの濾過物を、2本ロールを用いて100～110 °Cに加熱しながら結着樹脂(A)としてポリエステルAとともに混練した。得られた混練物を粉碎可能な程度に冷却し、2 mmφのスクリーンを有するミルを用いて粉碎し、結着樹脂70重量%と顔料30重量%からなる顔料分散物（フラッシングマスターバッチB）を得た。

【0065】

〔トナーの製造〕 得られたフラッシングマスターバッチB 20重量部と結着樹脂(B)としてポリエステルB 56重量部、ポリエステルC 30重量部、荷電制御剤としてサリチル酸ホウ素錯体 0.5重量部（商品名：ボントロン E-84、オリエント化学工業社製）

50

、及びワックスとしてカルナバワックス 5.5重量部（加藤洋行社製）との混合物をヘンシェルミキサー（容量20リットル）を用いて、羽根回転数を1500回/分に設定し1分間予備混合した。

【0066】

得られた混合物から、実施例1と同様にして混練物を得た。原料投入側の熱媒体の混練物排出側の端部より0.05L原料投入側の位置での混練物の表面温度は105℃であった。さらに、実施例1と同様に、シリカを外添、粉碎、分級及び再度シリカの外添をおこない、トナーを得た。

【0067】

得られたトナーの顔料分散状態を透過電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径が 10
0.035 μm であり、面積粒子径0.22 μm 以上の顔料は0面積%であった。

【0068】

実施例3

〔フラッシングマスターバッチC〕

イソインドリン系顔料(Pigment Yellow 185)の前駆体であるクルードをソルベントソルトミリング法により、個数平均粒子径0.045 μm にまで磨砕した後、水洗を繰り返した顔料湿潤ケーキの濾過物を、2本ロールを用いて100～110℃に加熱しながら結着樹脂(A)としてポリエステルAとともに混練した。得られた混練物を粉碎可能な程度に冷却し、2mmφのスクリーンを有するミルを用いて粉碎し、結着樹脂70重量%と顔料30重量%からなる顔料分散物（フラッシングマスターバッチC）を得た。 20

【0069】

〔トナーの製造〕 得られたフラッシングマスターバッチC 15重量部と結着樹脂(B)としてポリエステルB 59.5重量部、ポリエステルC 30重量部、荷電制御剤としてサリチル酸ホウ素錯体 0.5重量部（商品名：ボントロン E-84、オリエント化学工業社製）、及びワックスとしてカルナバワックス 5.5重量部（加藤洋行社製）との混合物をヘンシェルミキサー（容量20リットル）を用いて、羽根回転数を1500回/分に設定し1分間予備混合した。

【0070】

得られた混合物から、実施例1と同様にして混練物を得た。原料投入側の熱媒体の混練物排出側の端部より0.05L原料投入側の位置での混練物の表面温度は98℃であった。 30
さらに、実施例1と同様に、シリカを外添、粉碎、分級及び再度シリカの外添をおこない、トナーを得た。

【0071】

得られたトナーの顔料分散状態を透過電子顕微鏡で観察したが、顔料粒子は不鮮明であり、画像解析による粒子径の定量はできなかったが、0.045 μm 相当で分散しているものと思われる。

【0072】

比較例1

〔トナーの製造〕 実施例1に用いたフラッシングマスターバッチAを30重量部と結着樹脂(B)としてポリエステルB 55.3重量部、ポリエステルC 23.7重量部、荷電制御剤と 40
してサリチル酸ホウ素錯体 0.5重量部（商品名：ボントロン E-84、オリエント化学工業社製）、及びワックスとしてカルナバワックス 5.5重量部（加藤洋行社製）との混合物をヘンシェルミキサー（容量20リットル）を用いて、羽根回転数を1500回/分に設定し1分間予備混合した。

【0073】

得られた混合物を、2軸押出し型混練機により混練を行った。この2軸押出し型混練機を使用した際の操作条件は、バレル（混練押出し機外筒部）の設定温度を110℃とし、混練温度を70℃とした。この混練による樹脂の出口での温度は116℃であった。

【0074】

混練後、実施例1と同様の方法でトナーを製造した。 50

【0075】

得られたトナーの顔料分散状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径が $0.064\mu\text{m}$ であり、面積粒子径 $0.22\mu\text{m}$ 以上の顔料は9面積%であった。顔料が再凝集を起し、二次粒子として存在していることが観察された。

【0076】

比較例 2

〔フラッシングマスターバッチ D〕

実施例 1 に用いたフラッシングマスターバッチ A の手法と同様にして、銅フタロシアニン顔料 (Pigment Blue 15:3) の個数平均粒子径 $0.06\mu\text{m}$ の顔料分散物 (フラッシングマスターバッチ D) を得た。

10

【0077】

〔トナーの製造〕フラッシングマスターバッチ D を 30 重量部と結着樹脂 (B) としてポリエステル B 55.3 重量部、ポリエステル C 23.7 重量部、荷電制御剤としてサリチル酸ホウ素錯体 0.5 重量部 (商品名: ポントロン E-84、オリエント化学工業社製)、及びワックスとしてカルナバワックス 5.5 重量部 (加藤洋行社製) との混合物をヘンシェルミキサー (容量 20 リットル) を用いて、羽根回転数を 1500 回/分に設定し 1 分間予備混合した。

【0078】

実施例 1 と同様の方法でトナーを製造した。

【0079】

得られたトナーの顔料分散状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径 $0.068\mu\text{m}$ であり、面積粒子径 $0.22\mu\text{m}$ 以上の顔料は 8 面積%であった。

20

【0080】

比較例 3

〔生顔料〕 実施例 1 に記載したソルベントソルトミリング法を用いて、銅フタロシアニン顔料を個数平均粒子径 $0.03\mu\text{m}$ にまで磨砕し、水洗を繰り返した後の濾過物を乾燥させて生顔料とした。

【0081】

〔トナーの製造〕得られた生顔料 9 重量部と結着樹脂であるポリエステル B 70 重量部、ポリエステル C 30 重量部、荷電制御剤であるサリチル酸ホウ素錯体 0.5 重量部 (商品名: ポントロン E-84、オリエント化学工業社製)、及びワックスであるカルナバワックス 5.5 重量部 (加藤洋行社製) との混合物をヘンシェルミキサー (容量 20 リットル) を用いて、羽根回転数を 1500 回/分に設定し 1 分間予備混合した。

30

【0082】

その後、実施例 1 と同様の方法でトナーを製造した。

【0083】

得られたトナーの顔料分散状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径が $0.051\mu\text{m}$ であり、面積粒子径 $0.22\mu\text{m}$ 以上の顔料は 22 面積%であった。凝集した粒子が存在し、分散状態が悪いことが観察された。

【0084】

比較例 4

〔生顔料〕 実施例 2 と同様の条件でソルベントソルトミリング法を用いて、ジメチルキナクリドン顔料を個数平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ にまで磨砕し、水洗を繰り返した後の濾過物を乾燥させて生顔料とした。

40

【0085】

〔トナーの製造〕得られた生顔料 6 重量部と結着樹脂であるポリエステル B 70 重量部、ポリエステル C 30 重量部、荷電制御剤であるサリチル酸ホウ素錯体 0.5 重量部 (商品名: ポントロン E-84、オリエント化学工業社製)、及びワックスであるカルナバワックス 5.5 重量部 (加藤洋行社製) との混合物をヘンシェルミキサー (容量 20 リットル) を用いて、羽根回転数を 1500 回/分に設定し 1 分間予備混合した。

50

【0086】

その後、実施例1と同様の方法でトナーを製造した。

【0087】

得られたトナーの顔料分散状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、個数平均粒子径が $0.110\mu\text{m}$ であり、面積粒子径 $0.22\mu\text{m}$ 以上の顔料は11面積%であった。凝集した粒子が存在し、分散状態が悪いことが観察された。

【0088】

比較例5

〔生顔料〕 実施例3と同様の条件でソルベントソルトミリング法を用いて、イソインドリン系顔料を個数平均粒子径 $0.08\mu\text{m}$ にまで磨砕し、水洗を繰り返した後の濾過物を乾燥させて生顔料とした。 10

【0089】

〔トナーの製造〕 得られた生顔料 4.5重量部と結着樹脂であるポリエステルB 70重量部、ポリエステルC 30重量部、荷電制御剤であるサリチル酸ホウ素錯体 0.5重量部（商品名：ボントロン E-84、オリエント化学工業社製）、及びワックスであるカルナバワックス 5.5重量部（加藤洋行社製）との混合物をヘンシェルミキサー（容量20リットル）を用いて、羽根回転数を1500回/分に設定し1分間予備混合した。

【0090】

その後、実施例1と同様の方法でトナーを製造した。

【0091】

得られたトナーの顔料分散状態を透過型電子顕微鏡で観察したが顔料粒子は不鮮明で粒子径は測定できなかった。 20

【0092】

単色においての紙面上のトナー量に対する画像濃度を調べた。結果を表1に示した。シアンについては、実施例1のトナーは比較例1～3のトナーに比べ、高い画像濃度を示した。特に低TMAの領域で効果が顕著であった。マゼンタについては、実施例2のトナーは比較例4のトナーに比べ、また、イエローについては、実施例3のトナーは比較例5のトナーに比べ、高い画像濃度を示した。

【0093】

【表 1】

表1

	個数平均粒径 $h(\mu\text{m})$	0.22 μm 以上 (面積%)	OD1.40におけるTMA (mg/cm^2)
実施例1	0.048	0	0.29
実施例2	0.035	0	0.58
実施例3	—	—	0.4
比較例1	0.064	9	0.32
比較例2	0.068	8	0.38
比較例3	0.051	22	0.35
比較例4	0.11	11	0.68
比較例5	—	—	0.55

10

20

【0094】

これらのトナーを非磁性一成分方式のフルカラー電子写真記録装置ML3050CV（沖データ社製）を用い、二次色での色再現領域を調べた。シアンの実施例1、比較例1又は比較例3と、マゼンタの比較例4又はイエローの比較例5（イエロー）との組み合わせ、マゼンタの実施例2とイエローの比較例5との組み合わせ、イエローの実施例3とシアンの実施例1との組み合わせについて、二次色のベタ画像を印刷し色座標を評価した。結果を表2～4に示した。実施例1～3に示したトナーの色再現性が良好であった。

30

【0095】

【表 2】

表2

(シアン)	比較例4 (マゼンタ)	比較例5 (イエロー)
実施例1	+9	+7
比較例1	+7	+4
比較例2	0 (基準)	0 (基準)
比較例3	+6	+5

40

【0096】

【表 3】

表3

(マゼンタ)	比較例5 (イエロー)
実施例2	+6
比較例4	0 (基準)

10

【0097】

【表 4】

表4

(イエロー)	比較例2 (シアン)	実施例1 (シアン)
実施例3	—	+10
比較例5	0 (基準)	+7

20

色再現性評価 Δc^* (二次色の彩度の差)

$$\Delta c^* = ((a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2)^{1/2},$$

 a_0^* 及び b_0^* は比較例2、4、5を用いた時の色座標+ は $(a^*, b^*) = (0, 0)$ よりも離れることを表す。

【0098】

比較例1では2軸押出し型混練機を用いたが、オープンロール型混練機に比べ密閉系で混練を行う為、混練時に発生する熱が顔料の再凝集を引き起こしたと考えられる。

30

【0099】

本発明を用いて得られたトナーは従来では凝集、再凝集を起こしていた $0.05 \mu m$ 未満の顔料において、優れた分散性を示し、良好な二次色の色再現性、及び着色力を有する。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明のトナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。