

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181189 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) **G03G 9/097** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012160

(22) 国際出願日: 2018年3月26日(26.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-072618 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 千葉真由香 (CHIBA, Mayuka); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
中谷浩 (NAKATANI, Hiroshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MAGENTA TONER

(54) 発明の名称: マゼンタトナー

(57) Abstract: Provided is a magenta toner that delivers superior durability in a high-temperature and high-humidity environment as compared with conventional products. This magenta toner comprises a binder resin, a magenta colorant, a release agent, and an external additive, and is characterized in that: the magenta colorant comprises compounds A, B, and C that each have a specific chemical structure; and in a DSC-curve obtained by measurement using a differential scanning calorimeter, the release agent has a maximum endothermic peak in a 70-80°C range during a rise in temperature.

(57) 要約: 高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーを提供する。結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、及び、外添剤を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ着色剤として、特定の化学構造を有する化合物A、化合物B、及び、化合物Cを含み、前記離型剤は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80°Cの領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とするマゼンタトナー。



WO 2018/181189 A1

明 細 書

発明の名称：マゼンタトナー

技術分野

[0001] 本発明は、高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧または溶剤蒸気等の種々の方式により定着される。

このような画像形成装置において、デジタルフルカラー複写機やデジタルフルカラープリンターが実用化されてきている。デジタルフルカラー複写機は、カラー画像原稿を、ブルー、グリーン及びレッドの各フィルターで色分解した後、オリジナルのカラー原稿に対応した $20\sim70\mu\text{m}$ のドット径からなる静電潜像を、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各トナーを用いて現像し、減色混合作用を利用してフルカラー画像を形成する。

[0003] 近年、このフルカラー画像の高画質化、高精細化への要求はますます高くなってきている。特に、色の再現性を高めるために、インキによる印刷と同等の色相で印刷できることが望まれている。

従来マゼンタトナー用の着色顔料としては、マゼンタ着色剤としては、例えば、モノアゾ顔料、及びジスアゾ顔料等のアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の使用が一般的である。

[0004] 特許文献1には、結着樹脂および着色剤を含有する電子写真用マゼンタトナーにおいて、該着色剤が、C. I. ピグメント・レッド57：1と、C. I. ピグメント・レッド81またはC. I. ピグメント・レッド122とからなり、結着樹脂100重量部に対して、C. I. ピグメント・レッド57：1を0.5～15重量部、C. I. ピグメント・レッド81またはC. I.

、ピグメント・レッド 122 を 0.5 ～ 1.5 重量部含有するマゼンタトナーが開示されている。特許文献 1 には、十分な発色性と色再現域を持ち、かつ耐塩ビシート付着性、耐光性或いはコピーの保存安定性に優れたトナーが得られる旨記載されている。

[0005] 特許文献 2 には、少なくともバインダー樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するトナーにおいて、該マゼンタ着色剤は特定の化学構造を有する化合物（1）及び（2）の両方を含みかつ、トナー中の着色剤粒子の個数平均粒径が 10 nm ～ 500 nm であることを特徴とする静電荷像現像用マゼンタトナーが開示されている。特許文献 2 には、トナーを高温高湿環境で長時間保管後に高温高湿環境下で数万枚画像を出力した後においても帯電安定性に優れたトナーが得られる旨記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特許第 3322104 号公報

特許文献 2：特許第 3938890 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 電子写真方式の画像形成装置としては、通常の複写機やプリンターとしてオフィス内文書の印刷や単なるコピーとして使用するものから、オフィス外用の印字物の作製の分野、具体的には、電子データから可変情報を簡単に印字できることから、軽印刷の領域であるオンデマンドプリンティング（POD）市場にまで用途が拡大してきている。

しかし、特許文献 1 ～ 2 に開示されたマゼンタトナーは、高温高湿環境下での耐久性に問題があるため、上記多様な用途に適用し得るとは到底言うことができない。

[0008] 本発明の目的は、上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーを提供することにある

。

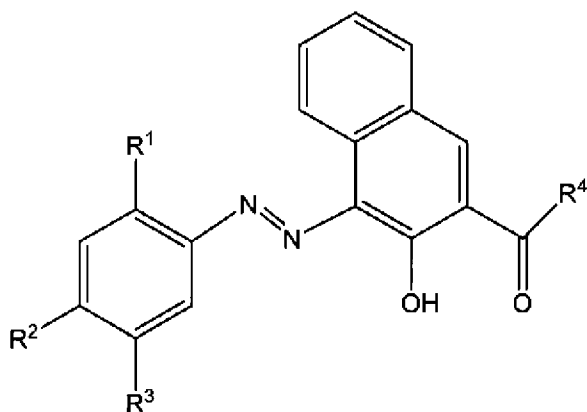
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討したところ、マゼンタ着色剤として、特定の化学構造を有する化合物A、化合物B、及び、化合物Cを組み合わせて使用し、離型剤として、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有する離型剤を使用することにより、高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のマゼンタトナーは、結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、及び、外添剤を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ着色剤として、下記一般式（1）で表される化合物A、下記式一般式（2）で表される化合物B、及び、下記一般式（3）で表される化合物Cを含み、前記離型剤は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする。

[0011] [化1]

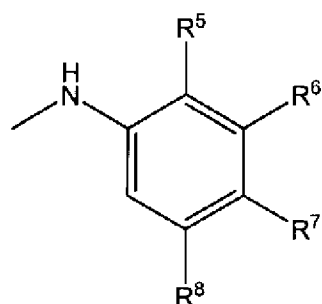
一般式（1）



〔一般式（1）中、R¹～R³は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アニリド及びスルファモイル基からなる群から選択される置換基を示す。R⁴は、ヒドロキシル基、アミノ基、下記一般式（4）で表される置換基A、及び、下記式（5）で表される置換基Bからなる群から選択される置換基を示す。〕

[0012] [化2]

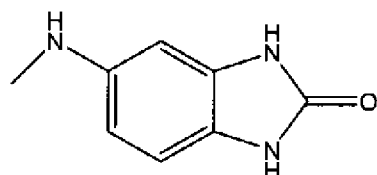
一般式 (4)



〔一般式 (4) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基及びニトロ基からなる群から選択される置換基を示す。〕

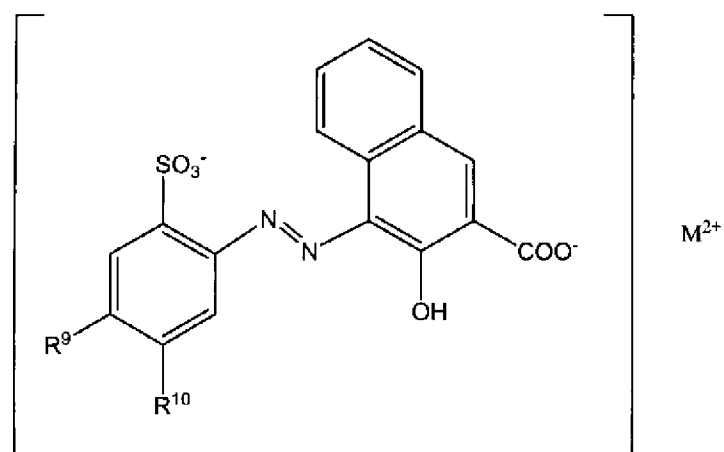
[0013] [化3]

式 (5)



[0014] [化4]

一般式 (2)

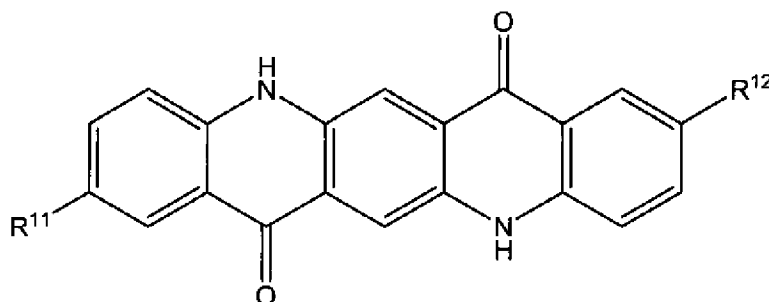


〔一般式 (2) 中、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、アルキル基、フェニル基及びハロゲン原子からなる群から選択される置換基を示す。M は、Ba、Ca、

S r、M n、及びM g からの群から選択される元素を示す。]

[0015] [化5]

一般式 (3)



[一般式 (3) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からの群から選択される置換基を示す。]

[0016] 本発明においては、前記離型剤として、パラフィンワックス又はエステルワックスを含有することが好ましい。

本発明においては、前記外添剤として、平均長径が 30～500 nm であり、且つ、アスペクト比が 4～20 である針状酸化物微粒子を含有することが好ましい。

本発明においては、個数平均一次粒径が 100～1000 nm であるハイドロタルサイトを含有することが好ましい。

本発明においては、前記外添剤として、個数平均一次粒径が 5～200 nm である無機微粒子（針状酸化物微粒子及びハイドロタルサイトを除く。）を含有することが好ましい。

本発明においては、前記外添剤として、ステアリン酸亜鉛を含有することが好ましい。

本発明においては、前記針状酸化物微粒子が、酸化チタンであることが好ましい。

発明の効果

[0017] 上記の如き本発明によれば、マゼンタ着色剤として上記特定の化学構造を有する化合物 A、化合物 B、及び、化合物 C を組み合わせて使用し、示差走

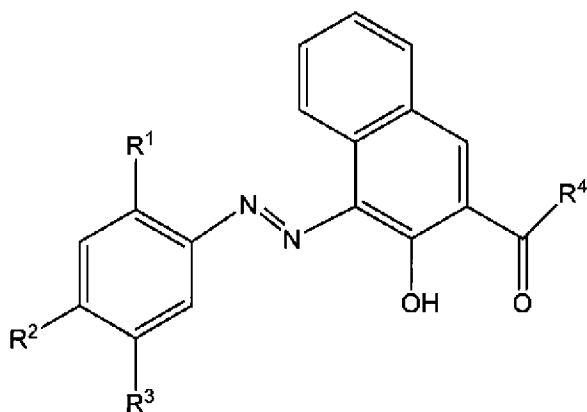
査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有する離型剤を使用することにより、高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーが提供される。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のマゼンタトナーは、結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、及び、外添剤を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ着色剤として、下記一般式(1)で表される化合物A、下記式一般式(2)で表される化合物B、及び、下記一般式(3)で表される化合物Cを含み、前記離型剤は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有することを特徴とする。

[0019] [化6]

一般式(1)

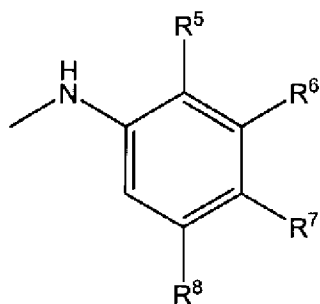


〔一般式(1)中、R¹～R³は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アニリド及びスルファモイル基からなる群から選択される置換基を示す。R⁴は、ヒドロキシル基、アミノ基、下記一般式(4)で表される置換基A、及び、下記式(5)で表される置換基Bからなる群から選択される置換基を示す。〕

[0020]

[化7]

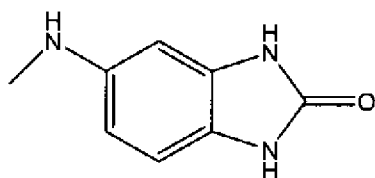
一般式 (4)



〔一般式 (4) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基及びニトロ基からなる群から選択される置換基を示す。〕

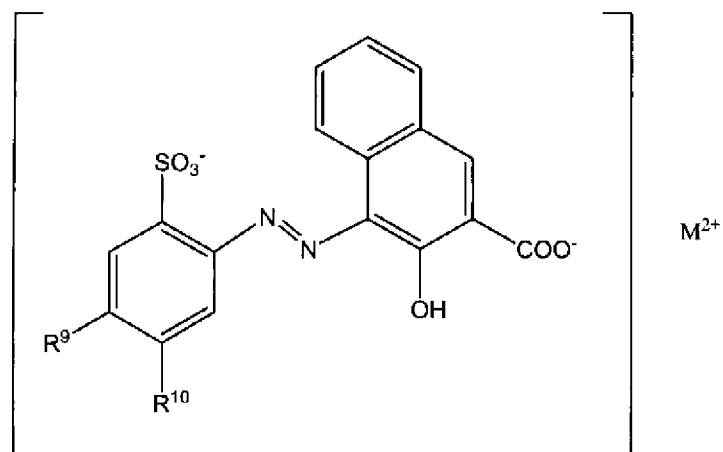
[0021] [化8]

式 (5)



[0022] [化9]

一般式 (2)

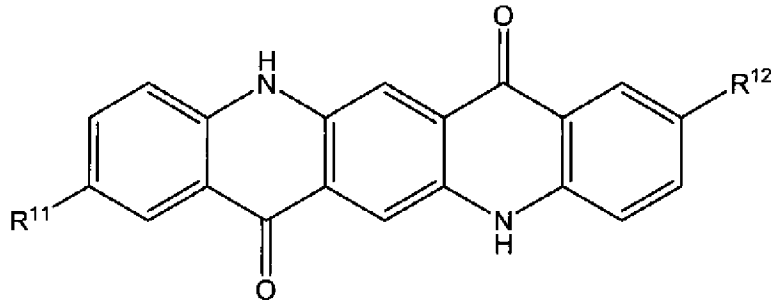


〔一般式 (2) 中、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、アルキル基、フェニル基及びハロゲン原子からなる群から選択される置換基を示す。M は、Ba、Ca、

S r、M n、及びM g からなる群から選択される元素を示す。]

[0023] [化10]

一般式 (3)



[一般式 (3) 中、R¹¹及びR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選択される置換基を示す。]

[0024] 以下、本発明のマゼンタトナーを、単に「トナー」と称することがある。

[0025] 以下、本発明に好適に使用されるマゼンタ着色樹脂粒子（以下、単に「着色樹脂粒子」と称することがある。）の製造方法、当該製造方法により得られるマゼンタ着色樹脂粒子、当該マゼンタ着色樹脂粒子を用いたマゼンタトナーの製造方法及び本発明のマゼンタトナーについて、順に説明する。

[0026] 1. 着色樹脂粒子の製造方法

一般に、着色樹脂粒子の製造方法は、粉碎法等の乾式法、並びに乳化重合凝集法、懸濁重合法、及び溶解懸濁法等の湿式法に大別され、画像再現性等の印字特性に優れたトナーが得られ易いことから湿式法が好ましい。湿式法の中でも、ミクロンオーダーで比較的小さい粒径分布を持つトナーを得やすいことから、乳化重合凝集法、及び懸濁重合法等の重合法が好ましく、重合法の中でも懸濁重合法がより好ましい。

[0027] 上記乳化重合凝集法は、乳化させた重合性単量体を重合し、樹脂微粒子エマルションを得て、着色剤分散液等と凝集させ、着色樹脂粒子を製造する。また、上記溶解懸濁法は、結着樹脂や着色剤等のトナー成分を有機溶媒に溶解又は分散した溶液を水系媒体中で液滴形成し、当該有機溶媒を除去して着色樹脂粒子を製造する方法であり、それぞれ公知の方法を用いることができ

る。

[0028] 本発明に使用される着色樹脂粒子は、湿式法、または乾式法を採用して製造することができるが、湿式法が好ましく、湿式法の中でも特に好ましい懸濁重合法を採用し、以下のようなプロセスにより製造される。

[0029] (A) 懸濁重合法

(A-1) 重合性単量体組成物の調製工程

まず、重合性単量体、マゼンタ着色剤、離型剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤、及び、顔料分散剤等のその他の添加物を混合し、重合性単量体組成物の調製を行う。重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えば、メディア式分散機を用いて行う。

[0030] 本発明で重合性単量体は、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、モノビニル単量体を使用することが好ましい。モノビニル単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、及び α -メチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸、及びメタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等のニトリル化合物；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、モノビニル単量体として、スチレン、スチレン誘導体、及びアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

[0031] ホットオフセット改善及び保存性改善のために、モノビニル単量体とともに、任意の架橋性の重合性単量体を用いることが好ましい。架橋性の重合性

単量体とは、2つ以上の重合可能な官能基を持つモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート等の2個以上の水酸基を持つアルコールにカルボン酸が2つ以上エステル結合したエステル化合物；N，N-ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等の、その他のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

架橋性の重合性単量体を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.1～5質量部、好ましくは0.3～2質量部の割合で用いることが望ましい。

[0032] また、さらに、重合性単量体の一部として、マクロモノマーを用いると、得られるトナーの保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000の反応性の、オリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマーは、モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度（以下、「T_g」と称することがある。）よりも、高いT_gを有する重合体を与えるものが好ましい。マクロモノマーは、モノビニル単量体100質量部に対して、好ましくは0.03～5質量部、さらに好ましくは0.05～1質量部用いる。

[0033] 本発明のトナーを得るために、マゼンタ着色剤が、化合物A、化合物B、及び化合物Cを含む。

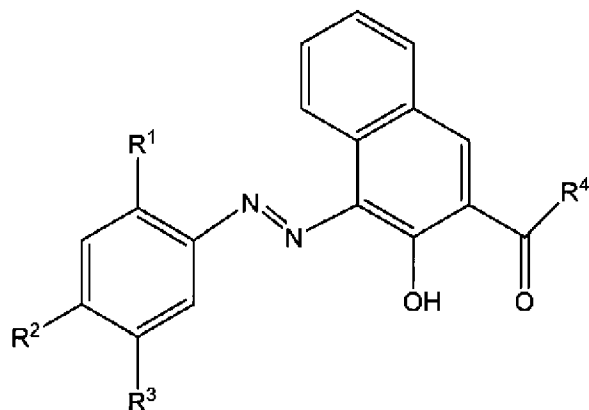
以下、本発明に使用する化合物Aについて詳述する。

本発明に使用される化合物Aは、下記一般式（1）で表されるモノアゾ化合物である。

[0034]

[化11]

一般式 (1)

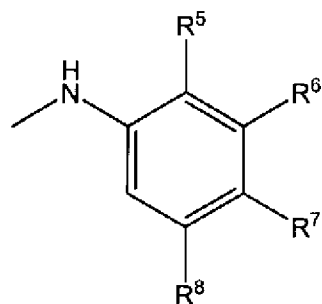


一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アニリド基及びスルファモイル基からなる群から選択される置換基を示す。好適には、 R^1 はアルコキシ基、 R^2 は水素原子又はアニリド基、 R^3 は水素原子又はアニリド基である。

R^4 は、ヒドロキシル基、アミノ基、下記一般式 (4) で表される置換基 A、及び、下記式 (5) で表される置換基 B からなる群から選択される置換基を示す。好ましくは、 R^4 は、アミノ基又は下記一般式 (4) で示される置換基 A である。

[0035] [化12]

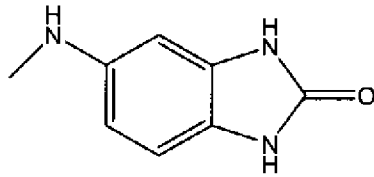
一般式 (4)



一般式 (4) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基及びニトロ基からなる群から選択される置換基を示す。好適には、 R^5 はアルコキシ基、 R^6 及び R^7 は水素原子、 R^8 はハロゲン原子である。

[0036] [化13]

式 (5)



[0037] 一般式 (1) で表される化合物 A の好適な具体例としては、C. I. ピグメント・レッド 269、C. I. ピグメント・レッド 150 等が挙げられる。

本発明に使用される化合物 A は、上記具体例のみに限定されるものではない。また、上記具体例の互変異性体も本発明の化合物として好適に用いることができる。化合物 A は、市販品を用いることもできるし、予め合成したものを用いることもできる。

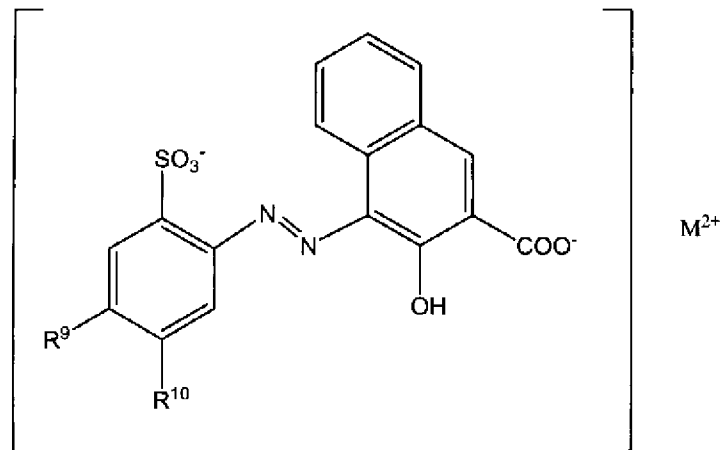
[0038] 化合物 A の含有量は、通常、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5～15 質量部であり、好適には 1.0～10 質量部、より好適には 1.5～7 質量部である。化合物 A の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5 質量部以上であれば、画像濃度を高く保つことが容易になる。また、化合物 A の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 15 質量部以下であれば、高温高湿環境下での耐久性が悪化するおそれが少ない。

[0039] 本発明のトナーを得るために、上記化合物 A の他に、マゼンタ着色剤として、下記一般式 (2) で表される化合物 B を含む。

[0040]

[化14]

一般式 (2)



一般式 (2) 中、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、アルキル基、フェニル基及びハロゲン原子からなる群から選択される置換基を示す。 M は、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mn 、及び Mg からなる群から選択される元素を示す。好適には、 R^9 はアルキル基、 R^{10} は水素原子である。また、 M は、 Ca であることが好ましい。

[0041] 一般式 (2) で表される化合物 B の好適な具体例としては、C. I. ピグメント・レッド 57 : 1 等が挙げられる。

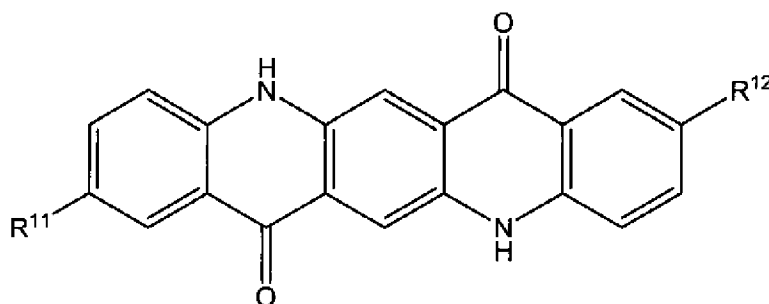
[0042] 化合物 B の含有量は、通常、結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 ~ 8 質量部であり、好適には 0.2 ~ 6 質量部、より好適には 0.5 ~ 3 質量部である。化合物 B の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であれば、画像濃度を高く保つこと容易になる。また、化合物 B の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 8 質量部以下であれば、高温高湿環境下での耐久性が悪化するおそれが少ない。

[0043] 本発明のトナーを得るために、上記化合物 A 及び化合物 B の他に、マゼンタ着色剤として、下記一般式 (3) で表される化合物 C を含む。

[0044]

[化15]

一般式 (3)



一般式 (3) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選択される置換基を示す。好適には、 R^{11} 及び R^{12} はアルキル基である。

[0045] 一般式 (3) で表される化合物 C の具体例としては、C. I. ピグメント・レッド 122、C. I. ピグメント・レッド 192、C. I. ピグメント・レッド 202、C. I. ピグメント・バイオレット 19 等が挙げられる。

[0046] 化合物 C の含有量は、通常、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5～15 質量部であり、好適には 1～10 質量部、より好適には 2～8 質量部である。化合物 C の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5 質量部以上であれば、他の着色剤を多量に使用する必要がないため、着色剤の重合性単量体中への分散性が悪化するおそれが少ない。また、化合物 C の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 15 質量部以下であれば、定着性が悪くなるおそれが少なく、また製造コストを低くすることができる。

[0047] 本発明のトナーを得るために、化合物 B の含有量に対する前記化合物 A の含有量の質量比 (化合物 A / 化合物 B) が 0.5～15 であることが好ましく、1～10 であることがより好ましく、1.5～7 であることがさらに好ましい。

質量比 (化合物 A / 化合物 B) が 0.5 以上であれば、高温高湿環境下での耐久性を維持することが容易になる。また、当該質量比が 15 を超える場合には、画像濃度を高く保つことが容易になる。

[0048] 本発明においては、化合物Cの含有量に対する前記化合物Aの含有量の質量比（化合物A／化合物C）が0.1～8であることが好ましく、0.2～6であることがより好ましく、0.4～3であることがさらに好ましい。

質量比（化合物A／化合物C）が0.1以上であれば、画像濃度を高く保つことが容易になる。また、当該質量比が8以下であれば、着色剤の重合性単量体中への分散性が悪化するおそれが少ない。

[0049] 本発明のトナーを得るために、化合物Cの含有量に対する前記化合物Bの含有量の質量比（化合物B／化合物C）が0.1～5であることが好ましく、0.13～3であることがより好ましく、0.17～1であることがさらに好ましい。

質量比（化合物B／化合物C）が0.1以上であれば、着色剤の重合性単量体中への分散性が悪化するおそれが少ない。当該質量比が5以下であれば、高温高湿環境下での耐久性を維持することが容易になる。

[0050] 結着樹脂100質量部に対して、化合物A、化合物B、及び化合物Cの総含有量は好適には3～30質量部、より好適には4～25質量部、さらに好適には5～15質量部である。

化合物A、化合物B、及び化合物Cの総含有量が、結着樹脂100質量部に対して3質量部以上であれば、トナー中に占めるマゼンタ着色剤の含有割合が適量であるため、画像濃度が低くなるおそれが少ない。一方、当該総含有量が30質量部以下であれば、トナー中に占めるマゼンタ着色剤の総含有割合が適量であるため、定着性が悪化するおそれが少ない。

[0051] 上記化合物A、化合物B及び化合物Cを組み合わせる使用することによる効果の原理は不明である。しかし、これら化合物の併用により、高温高湿環境下で優れた耐久性を発揮できると考えられる。

[0052] 本発明のトナーを得るために、添加物として、離型剤を添加する。下記の特徴を備える離型剤を添加することにより、定着時におけるトナーの定着ロールからの離型性を改善できるだけでなく、高温高湿環境下で優れた耐久性を発揮できる。

本発明において使用する離型剤としては、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有するものであれば、特に制限無く用いることができる。最大吸熱ピーク温度は、好ましくは71～78℃、特に好ましくは72～77℃である。

前記離型剤の具体例としては、例えば、エステルワックス、及び、炭化水素系ワックスが挙げられ、エステルワックスは、酸価が2 mg KOH/g以下、且つ水酸基価が15 mg KOH/g以下の多官能エステルワックスであることが好ましい。炭化水素系ワックスはパラフィンワックスであることが好ましい。これらのワックスを離型剤として使用することにより、低温定着性と保存性とのバランスを好適にすることができる。

[0053] 本発明において離型剤として好適に用いられるエステルワックスは、多官能エステルワックスがより好適であり、例えば、ペンタエリストールテトラパルミネート、ペンタエリストールテトラステアレート、ヘキサグリセリンテトラベヘネートテトラパルミネート、ヘキサグリセリンオクタベヘネート、ペンタグリセリンヘプタベヘネート、テトラグリセリンヘキサベヘネート、トリグリセリンペンタベヘネート、ジグリセリンテトラベヘネート、グリセリントリベヘネート、ベヘニン酸ベヘニル等が挙げられる。

[0054] 本発明において離型剤として好適に用いられる炭化水素系ワックスは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロプシユワックス、石油系ワックス等が挙げられ、中でも、フィッシュアトロプシユワックス、石油系ワックスが好ましく、石油系ワックスがより好ましい。

前記炭化水素系ワックスの数平均分子量は、300～800であることが好ましく、400～600であることがより好ましい。また、JIS K 2235 5.4で測定される炭化水素系ワックスの針入度は、1～10であることが好ましく、2～7であることがより好ましい。

[0055] 上記石油系ワックスとは、石油の精製工程から製造され、側鎖を有する飽和炭化水素を主成分とする常温で固体のものをいい、JIS K 2235では、パラフィンワックス、マイクロスタリンワックス、及びペトラタムの

3種に大別している。また、石油系ワックスの中でも、トナーの低温定着性、及び保存性のバランスを好適にする観点から、パラフィンワックスがより好ましい。

[0056] パラフィンワックスとしては、種々の市販品を用いることができ、例えば、日本精蝋社製の市販品として、HNP-9、HNP-10等が挙げられる。

上記離型剤の他にも、例えば、ホホバ等の天然ワックス；オゾケライト等の鉱物系ワックス；等を用いることができる。

[0057] 離型剤として、上述した1種又は2種以上のワックスを組み合わせてもよい。上記離型剤は、モノビニル単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部用いられ、更に好ましくは1～20質量部用いられる。

[0058] DSC曲線における離型剤の最大吸熱ピークを示す温度（最大吸熱ピーク温度）を求めるための示差走査熱量計の測定条件に、特に制限はないが、例えば、ASTM D3418-82に準拠して、測定することができる。

[0059] その他の添加物として、トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。

帯電制御剤としては、一般にトナー用の帯電制御剤として用いられているものであれば、特に限定されないが、帯電制御剤の中でも、重合性単量体との相溶性が高く、安定した帯電性（帯電安定性）をトナー粒子に付与させることができることから、正帯電性又は負帯電性の帯電制御樹脂が好ましく、さらに、正帯電性トナーを得る観点からは、正帯電性の帯電制御樹脂がより好ましく用いられる。

正帯電性の帯電制御剤としては、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩、トリアミノトリフェニルメタン化合物及びイミダゾール化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのポリアミン樹脂、並びに4級アンモニウム基含有共重合体、及び4級アンモニウム塩基含有共重合体等が挙げられる。

負帯電性の帯電制御剤としては、C r、C o、A l、及びF e等の金属を含有するアゾ染料、サリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのスルホン酸基含有共重合体、スルホン酸塩基含有共重合体、カルボン酸基含有共重合体及びカルボン酸塩基含有共重合体等が挙げられる。

帯電制御剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.03～8質量部の割合で用いることが望ましい。帯電制御剤の添加量が、0.01質量部以上であればカブリが発生するおそれが少ない。一方、帯電制御剤の添加量が10質量部以下であれば印字汚れが発生するおそれが少ない。

[0060] 顔料分散剤としてのカップリング剤の存在下でモノマー中に顔料を分散させるのが好ましい。そのようにすることで、顔料の表面がカップリング剤で処理される。

カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が使用可能であり、この中でもアルミニウム系カップリング剤が好ましい。カップリング剤の添加量は、マゼンタ着色剤100質量部に対して、好ましくは0.05～5質量部であり、より好ましくは0.2～4質量部であり、さらに好ましくは1～3質量部である。カップリング剤が5質量部以上であれば、コアギュラム (c o a g u l u m ; 粒子の凝集体) が発生するおそれが少ない。一方、カップリング剤が0.05質量部以下であれば、得られるトナーにおいて、反射濃度及び彩度がいずれも向上しやすい。

[0061] また、その他の添加物として、重合して結着樹脂となる重合性単量体を重合する際に、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、及び2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラ

メチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、N, N' -ジメチル-N, N' -ジフェニルチウラムジスルフィド、N, N' -ジオクタデシル-N, N' -ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いてもよい。

分子量調整剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いることが望ましい。

[0062] (A-2) 懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

重合性単量体とマゼンタ着色剤を含む重合性単量体組成物を、分散安定剤を含む水系媒体中に分散させ、重合開始剤を添加した後、重合性単量体組成物の液滴形成を行う。液滴形成の方法は特に限定されないが、例えば、（インライン型）乳化分散機（商品名：マイルダー、大平洋機工社製）、高速乳化分散機（商品名：T. K. ホモミクサー MARK II型、プライミクス社製）等の強撹拌が可能な装置を用いて行う。

[0063] 重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4' -アゾビス（4-シアノバレリック酸）、2, 2' -アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2, 2' -アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2' -アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、及び2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルブタノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシオキシイソフタレート、及び*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中で、残留重合性単量体を少なくすることができ、印字耐久性も優

れることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0064] 有機過酸化物の中では、開始剤効率がよく、残留する重合性単量体も少なくすることができることから、パーオキシエステルが好ましく、非芳香族パーオキシエステルすなわち芳香環を有しないパーオキシエステルがより好ましい。

[0065] 重合開始剤は、前記のように、重合性単量体組成物が水系媒体中へ分散された後、液滴形成前に添加されても良いが、水系媒体中へ分散される前の重合性単量体組成物へ添加されても良い。

[0066] 重合性単量体組成物の重合に用いられる、重合開始剤の添加量は、モノビニル単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部であり、さらに好ましくは 0.3 ~ 15 質量部であり、特に好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

[0067] 本開示において、水系媒体は、水を主成分とする媒体のことを言う。

[0068] 水系媒体には、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の無機化合物や、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤；両性界面活性剤；等の有機化合物が挙げられる。上記分散安定化剤は 1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0069] 上記分散安定化剤の中でも、無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることにより、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、また、洗浄後の分散安定化剤残存量を少なくできるため、得られる重合トナーが画像を鮮明に再現することができ、更に環境安定性を悪化させない。

[0070] (A-3) 重合工程

上記（A-2）のようにして、液滴形成を行い、得られた水系分散媒体を加熱し、重合を開始し、マゼンタ着色剤を含む着色樹脂粒子の水分散液を形成する。

重合性単量体組成物の重合温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、重合の反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～15時間である。

[0071] このように得られた着色樹脂粒子は、後述の外添剤を添加して、重合トナーとして用いてもよいが、この着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう）の着色樹脂粒子とすることが好ましい。コアシェル型の着色樹脂粒子は、低軟化点を有する物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

[0072] 上述した、上記着色樹脂粒子を用いて、コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0073] in situ重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

[0074] シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様なものが使用できる。その中でも、スチレン、アクリロニトリル、及びメチルメタクリレート等の、T_gが80℃を超える重合体を得られる単量体を、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0075] シェル用重合性単量体の重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の、過硫酸金属塩；2, 2'-アゾビス（2

ーメチルーNー（2ーヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、及び2，2'ーアゾビスー（2ーメチルーNー（1，1ービス（ヒドロキシメチル）2ーヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等の、アゾ系開始剤；等の水溶性重合開始剤を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100質量部に対して、好ましくは、0.1～30質量部、より好ましくは1～20質量部である。

[0076] シェル層の重合温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、重合の反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～15時間である。

[0077] （Aー4）洗浄、ろ過、脱水、及び乾燥工程

重合により得られた着色樹脂粒子の水分散液は、重合終了後に、常法に従い、ろ過、分散安定化剤の除去を行う洗浄、脱水、及び乾燥の操作が、必要に応じて数回繰り返されることが好ましい。

[0078] 上記の洗浄の方法としては、分散安定化剤として無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子の水分散液への酸、又はアルカリの添加により、分散安定化剤を水に溶解し除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを使用した場合、酸を添加して、着色樹脂粒子水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸等の無機酸、並びに蟻酸、及び酢酸等の有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0079] 脱水、ろ過の方法は、種々の公知の方法等を用いることができ、特に限定されない。例えば、遠心ろ過法、真空ろ過法、加圧ろ過法等を挙げることができる。また、乾燥の方法も、特に限定されず、種々の方法が使用できる。

[0080] （B）粉砕法

粉砕法を採用して着色樹脂粒子を製造する場合、以下のようなプロセスにより行われる。

先ず、結着樹脂、マゼンタ着色剤、及び離型剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤等のその他の添加物を混合機、例えば、ボールミル、V型混合機、FMミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、高速ディゾルバ、インターナルミキサー、フォールバグ等を用いて混合する。次に、上記により得られた混合物を、加圧ニーダー、二軸押出混練機、ローラ等を用いて加熱しながら混練する。得られた混練物を、ハンマーミル、カッターミル、ローラミル等の粉砕機を用いて、粗粉砕する。更に、ジェットミル、高速回転式粉砕機等の粉砕機を用いて微粉砕した後、風力分級機、気流式分級機等の分級機により、所望の粒径に分級して粉砕法による着色樹脂粒子を得る。

[0081] なお、粉砕法で用いる結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤等のその他の添加物は、前述の（A）懸濁重合法で挙げたものを用いることができる。また、粉砕法により得られる着色樹脂粒子は、前述の（A）懸濁重合法により得られる着色樹脂粒子と同じく、*in situ*重合法等の方法によりコアシェル型の着色樹脂粒子とすることもできる。

[0082] 結着樹脂としては、他にも、従来からトナーに広く用いられている樹脂を使用することができる。粉砕法で用いられる結着樹脂としては、具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂等を例示することができる。

[0083] 2. 着色樹脂粒子

上述の（A）懸濁重合法、又は（B）粉砕法等の製造方法により、マゼンタ着色剤を含有する着色樹脂粒子が得られる。

以下、本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子について述べる。なお、以下で述べる着色樹脂粒子は、コアシェル型のものとそうでないもの両方を含む。

[0084] 着色樹脂粒子の体積平均粒径（ D_v ）が好ましくは $3 \sim 10 \mu m$ であり、更に好ましくは $4 \sim 8 \mu m$ である。 D_v が $3 \mu m$ 以上であれば、重合トナー

の流動性が低下し、転写性が悪化したり、画像濃度が低下するおそれが少ない。 D_v が $10\mu m$ 以下であれば、画像の解像度が低下するおそれが少ない。

[0085] また、着色樹脂粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が、好ましくは $1.0\sim 1.3$ であり、更に好ましくは $1.0\sim 1.2$ である。 D_v/D_n が 1.3 以下であれば、転写性、画像濃度及び解像度の低下が起こるおそれが少ない。着色樹脂粒子の体積平均粒径、及び個数平均粒径は、例えば、粒度分析計(商品名:マルチサイザー、ベックマン・コールター製)等を用いて測定することができる。

[0086] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子の平均円形度は、画像再現性の観点から、 $0.96\sim 1.00$ であることが好ましく、 $0.97\sim 1.00$ であることがより好ましく、 $0.98\sim 1.00$ であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の平均円形度が 0.96 以上であれば、印字の細線再現性が悪くなるおそれが少ない。

[0087] 3. トナーの製造方法

本発明のトナーを得るために、上記マゼンタ着色剤を含有する着色樹脂粒子を、外添剤と共に混合攪拌して外添処理を行うことにより、着色樹脂粒子の表面に、外添剤を付着させて1成分トナーとする。

なお、1成分トナーは、さらにキャリア粒子と共に混合攪拌して2成分現像剤としてもよい。

[0088] 外添処理を行う攪拌機は、着色樹脂粒子の表面に外添剤を付着させることができる攪拌装置であれば特に限定されず、例えば、FMミキサー(商品名、日本コークス工業社製)、スーパーミキサー(商品名、川田製作所社製)、Qミキサー(商品名、日本コークス工業社製)、メカノフュージョンシステム(商品名、ホソカワミクロン社製)、及びメカノミル(商品名、岡田精工社製)等の混合攪拌が可能な攪拌機を用いて外添処理を行うことができる。

[0089] 本発明において用いる外添剤に特に制限はなく、外添剤の例としては、針状酸化物微粒子、ハイドロタルサイト、針状酸化物微粒子及びハイドロタルサイトを除く無機微粒子、脂肪酸金属塩粒子、及び、ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコン樹脂、及び／又はメラミン樹脂等からなる有機微粒子等が挙げられる。

[0090] 前記針状酸化物微粒子は、平均長径が30～500nmであることが好ましい。針状酸化物微粒子の平均長径が上記範囲であると本願の効果が得られやすい。平均長径は、40～300nmであることがより好ましく、50～200nmであることがさらに好ましい。なお、長径とは、針状酸化物微粒子の延伸方向の長さのことを指し、平均長径とは当該長径の平均のことを指す。

前記針状酸化物微粒子は、そのアスペクト比が4～20であることが好ましく、4.5～15がより好ましく、5～10がさらに好ましい。なお、針状酸化物微粒子のアスペクト比とは、針状酸化物微粒子の平均長径を、針状酸化物微粒子の延伸方向に対し垂直な方向の平均長さ（針状酸化物微粒子の平均短径）により除した比のことを指す。

針状酸化物微粒子の平均長径及びアスペクト比は、例えば、以下のように測定できる。

まず、個々の針状酸化物微粒子について、TEMやSEM等により、長径及び短径を測定する。このように30個以上の針状酸化物微粒子の長径及び短径を計測し、それぞれの平均値を、その針状酸化物微粒子の平均長径又は平均短径とする。算出された平均長径を平均短径により除した値を、その針状酸化物微粒子のアスペクト比とする。

前記針状酸化物微粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ及びシリカが挙げられ、中でも、酸化チタン、酸化亜鉛であることが好ましく、酸化チタンであることがより好ましい。

前記針状酸化物微粒子の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.1～3.0質量部であることが好ましく、0.3～2.0質量部である

ことがより好ましい。

[0091] 針状酸化物微粒子又はハイドロタルサイトを除く前記無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、若しくは酸化セリウム、又はこれら無機物の混合物等からなる無機微粒子が挙げられる。これらの中でも、球形シリカ微粒子、及び球形酸化チタン微粒子が好ましく、球形シリカ微粒子がより好ましく、球形コロイダルシリカ微粒子がさらに好ましい。

前記無機微粒子の個数平均一次粒径は、5～200nmであることが好ましく、5～150nmであることがより好ましく、7～100nmであることがさらに好ましい。無機微粒子の個数平均一次粒径が、上記範囲であると、本願の効果が得られやすい。

前記無機微粒子の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.2～5.0質量部であることが好ましく、0.4～3.0質量部であることがより好ましい。

[0092] 本発明において外添剤として好適に使用することができる、前記ハイドロタルサイトは、天然鉱物ハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)、及びこれと類似の層状の結晶構造を有する合成ハイドロタルサイト化合物を総称した無機化合物のことをいい、下記一般式(6)で表わされる無機化合物である。



ここで、上記一般式(6)中の符号は、下記条件を満たす。

M^{1+} : Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、及び Zn^{2+} 等に代表される2価の金属元素

A^{n-} : OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 ClO_4^- 、及びサリチル酸イオン等に代表される1価又は2価のアニオン

x : 4から8の有理数

z : $n=1$ のときに22以下の整数、 $n=2$ のときに11以下の整数

m : 10以下の有理数

[0093] 上記一般式(6)で表わされるハイドロタルサイトの構造式的具体例としては、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3$ 、及び、 $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 等が代表的に挙げられる。

[0094] 前記ハイドロタルサイトの個数平均一次粒径は、特に限定されないが、低温低湿(L/L)や高温高湿(H/H)のような厳しい環境下においても、帯電量の変動が少なく安定した帯電特性をトナー粒子に付与させる効果が高いことから、100~1000nmであることが好ましく、200~900nmであることがより好ましく、300~800nmであることがさらに好ましい。

前記ハイドロタルサイトとしては、種々の市販品を用いることができ、例えば、協和化学工業社製の市販品として、DHT-4A、及びアルカマイザー1等が挙げられる。

前記ハイドロタルサイトの添加量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.05~2質量部であることが好ましく、0.1~1.2質量部であることがより好ましく、0.15~0.8であることがさらに好ましい。

[0095] 前記脂肪酸金属塩粒子としては、ステアリン酸金属塩が好ましく、ステアリン酸亜鉛がより好ましい。

前記脂肪酸金属塩粒子としては、種々の市販品を用いることができ、例えば、堺化学工業社製の市販品としては、SPL-100F(ステアリン酸リチウム、個数平均一次粒径:0.7 μ m)、SPX-100F(ステアリン酸マグネシウム、個数平均一次粒径:1.0 μ m)、SPC-100F(ステアリン酸カルシウム、個数平均一次粒径:0.7 μ m)、及びSPZ-100F(ステアリン酸亜鉛、個数平均一次粒径:0.5 μ m)等が挙げられる。

[0096] 前記脂肪酸金属塩粒子の個数平均一次粒径は、0.1~5 μ mであることが好ましく、0.2~2 μ mであることがより好ましく、0.3~0.8 μ

mであることがさらに好ましい。前記脂肪酸金属塩粒子の個数平均一次粒径が、上記範囲であると、本願の効果が得られやすい。

前記脂肪酸金属塩粒子の含有量は、着色樹脂粒子100質量部に対して、0.01～0.5質量部であり、0.03～0.3質量部であることが好ましく、0.05～0.25質量部であることがより好ましい。

なお、これらの外添剤は、それぞれ単独で用いることもできるが、2種以上を併用して用いることが好ましい。

[0097] 本発明のトナーを得るために、外添剤を、着色樹脂粒子100質量部に対して、通常、0.05～6質量部、好ましくは0.2～5質量部の割合で用いることが望ましい。外添剤の添加量が0.05質量部以上であれば転写残が発生するおそれが少ない。外添剤の添加量が6質量部以下であればカブリが発生するおそれが少ない。

[0098] 4. 本発明のトナー

上記に例示した工程等を経て得られる本発明のトナーは、特定の化学構造を有する化合物A、化合物B、及び、化合物Cを含むマゼンタ着色剤と、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～80℃の領域に最大吸熱ピークを有する離型剤とを組み合わせることを特徴とし、高温高湿環境下での耐久性が従来よりも優れたマゼンタトナーである。

実施例

[0099] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例及び比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

[0100] 1. 着色樹脂粒子の製造

<着色樹脂粒子(1)>

(1) コア用重合性単量体組成物の調製：

スチレン75部及びn-ブチルアクリレート25部、ポリメタクリル酸エ

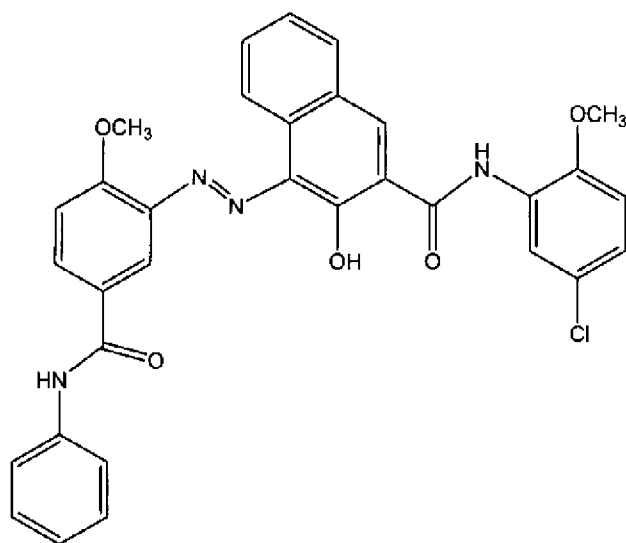
ステルマクロモノマー（商品名：AA6、東亜合成化学工業社製、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ ）0.1部、ジビニルベンゼン0.7部、テトラエチルチウラムジスルフィド1.0部、アルミニウム系カップリング剤（商品名：プレナクトAL-M、味の素ファインテクノ社製）0.2部、及びマゼンタ顔料として下記式（1-1）で表されるC. I. ピグメント・レッド269（以下、PR269と称する場合がある。）3.0部、下記式（2-1）で表されるC. I. ピグメント・レッド57：1（以下、PR57：1と称する場合がある。）1.0部、及び下記式（3-1）で表されるC. I. ピグメント・レッド122（以下、PR122と称する場合がある。）4.0部を、メディア式分散機を用いて湿式粉碎した。湿式粉碎により得られた混合物に、帯電制御樹脂（商品名：アクリベース FCA-161P、藤倉化成社製）0.75部と、離型剤として、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に観察される最大吸熱ピーク（以下、単に最大吸熱ピークと記載することがある。）が 77°C であるペンタエリスリトールテトラスアレート（以下、エステルWAX1と称することがある。）6.0部を添加し、混合、溶解して、重合性単量体組成物を調製した。

なお、離型剤の最大吸熱ピークは、ASTM D3418-82に準拠して、示差走査熱量計（セイコーインスツル社製、商品名：DSC6220）を用いて、試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、その過程で得られたDSC曲線から求めた。

[0101]

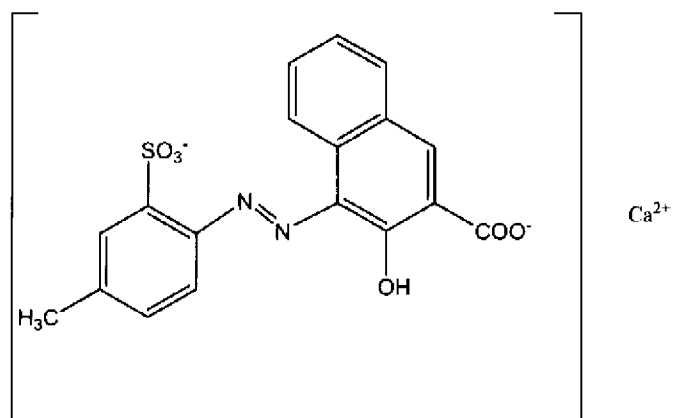
[化16]

式 (1 - 1)



[0102] [化17]

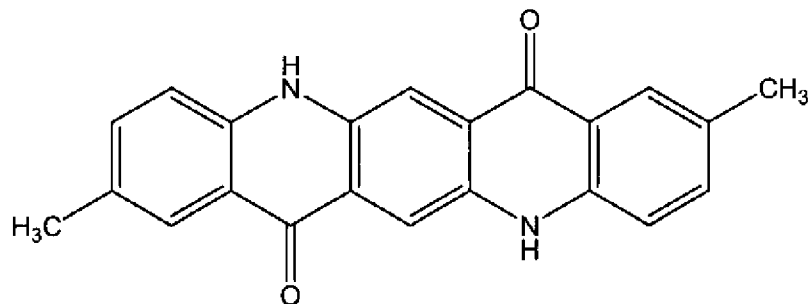
式 (2 - 1)



[0103]

[化18]

式 (3 - 1)



[0104] (2) 水系分散媒体の調製：

他方、イオン交換水 280 部に塩化マグネシウム 10.4 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 7.3 部を溶解した水溶液を、攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

[0105] (3) シェル用重合性単量体の調製：

一方、メチルメタクリレート 2 部と水 130 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を調製した。

[0106] (4) 造粒工程：

上記水酸化マグネシウムコロイド分散液（水酸化マグネシウムコロイド量 5.3 部）に、上記重合性単量体組成物を投入し、さらに攪拌して、そこへ重合開始剤として α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 6 部を添加した。重合開始剤を添加した分散液を、インライン型乳化分散機（商品名：マイルダー、大平洋機工社製）により、回転数 15,000 rpm にて分散を行い、重合性単量体組成物の液滴を形成した。

[0107] (5) 懸濁重合工程：

重合性単量体組成物の液滴を含有する分散液を、反応器に入れ、90℃に昇温して重合反応を行った。重合転化率がほぼ 100% に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液にシェル用重合開始剤として 2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕（

商品名：VA-086、和光純薬社製、水溶性開始剤）0.1部を溶解したものを反応器に添加した。次いで、95℃で4時間維持して、重合を更に継続した後、水冷して反応を停止し、コアシェル型着色樹脂粒子の水分散液を得た。

[0108] (6) 後処理工程：

着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら、pHが4.5以下となるまで硫酸を添加して酸洗浄を行った後（25℃、10分間）、濾別した着色樹脂粒子を、水で洗浄し、洗浄水をろ過した。この際の濾液の電気伝導度は、20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。さらに洗浄・ろ過工程後の着色樹脂粒子を脱水・乾燥し、乾燥した着色樹脂粒子（1）を得た。

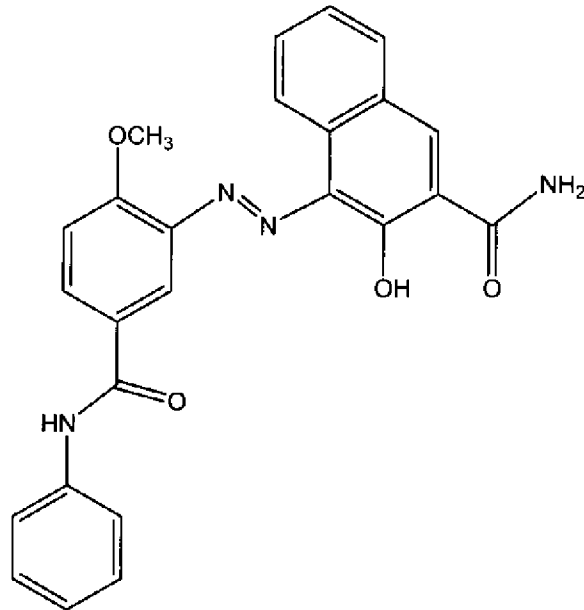
[0109] <着色樹脂粒子（2）>

上記着色樹脂粒子（1）の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、PR269を下記式（1-2）で表されるC. I. ピグメント・レッド150（以下、PR150と称する場合がある。）に変更し、離型剤をエステルWAX1から、最大吸熱ピークが71℃であるペンタエリスリトールテトラパルミテート（以下、エステルWAX2と称することがある。）に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（1）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（2）を得た。

[0110]

[化19]

式 (1 - 2)



[0111] <着色樹脂粒子 (3) >

着色樹脂粒子 (2) の製造方法において、エステルWAX 2 を、最大吸熱ピークが75℃であるパラフィンワックス（商品名：HN P-9、日本精鑑社製）に変更したこと以外は、着色樹脂粒子 (2) の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子 (3) を得た。

[0112] <着色樹脂粒子 (4) >

上記着色樹脂粒子 (1) の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、PR 269 をPR 150に変更したこと以外は、着色樹脂粒子 (1) の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子 (4) を得た。

[0113] <着色樹脂粒子 (5) >

上記着色樹脂粒子 (1) の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、PR 57 : 1を除き、PR 269の添加量を3部から4部に変更したこと以外は、着色樹脂粒子 (1) の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子 (5) を得た。

[0114] <着色樹脂粒子 (6) >

上記着色樹脂粒子（１）の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、PR122を除き、PR269の添加量を３部から５部に変更し、PR57：１の添加量を１部から３部に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（１）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（６）を得た。

[0115] ＜着色樹脂粒子（７）＞

上記着色樹脂粒子（１）の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、PR269を除き、PR122の添加量を４部から５部に変更し、PR57：１の添加量を１部から３部に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（１）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（７）を得た。

[0116] ＜着色樹脂粒子（８）＞

上記着色樹脂粒子（１）の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、エステルWAX1を、最大吸熱ピークが82℃であるペンタエリスリトールテトラベヘネート（以下、エステルWAX3と称することがある。）に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（１）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（８）を得た。

[0117] ＜着色樹脂粒子（９）＞

上記着色樹脂粒子（１）の製造方法の「コア用重合性単量体組成物の調製」において、エステルWAX1を、最大吸熱ピークが61℃であるステアリン酸ステアリル（以下、エステルWAX4と称することがある。）に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（１）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（９）を得た。

[0118] ２．球形シリカ粒子（無機微粒子）の製造

攪拌機、滴下ロート、及び温度計を備えた3Lのガラス製反応器に、メタノール623.7g、水41.4g、及び28%アンモニア水49.8gを加えて混合し、混合溶液の温度が35℃となるように調整した。

温度調整した混合溶液を攪拌しながら、テトラメトキシシランとテトラブトキシシランの混合物1250gの滴下、及び5.4%アンモニア水418.1gの滴下を同時に開始した。テトラメトキシシランとテトラブトキシ

ランの混合物 1250 g を 8.5 時間かけて滴下し、5.4%アンモニア水を 5 時間かけて滴下した。

テトラメトキシシランとテトラブトキシシランの混合物の滴下が終了した後も、さらに 0.5 時間混合溶液の攪拌を継続し、加水分解を行うことにより、球形シリカ粒子の懸濁液を得た。

次いで、上記 3 L のガラス製反応器に、エステルアダプター及び冷却管を取り付け、得られた球形シリカ粒子の懸濁液の温度が 60~70℃となるまで加熱し、メタノールを留去（蒸留除去）した後、水を添加した。この懸濁液の温度が 70~90℃となるまで加熱し、メタノールを完全に留去（蒸留除去）することによって、球形シリカ粒子の水性懸濁液を得た。

[0119] 得られた球形シリカ粒子の水性懸濁液を攪拌しながら、室温下で、メチルトリメトキシシラン 11.6 g の滴下を開始し、0.5 時間かけて滴下した。滴下が終了した後、12 時間水性懸濁液の攪拌を継続して疎水化処理を行った。

疎水化処理された水性懸濁液に、メチルイソブチルケトン 1440 g を添加し、その後、水性懸濁液の温度が 80~110℃となるまで加熱した。共沸混合物を 10 時間かけて留去（蒸留除去）し、その後、水性懸濁液の温度が室温となるまで冷却した。

冷却した水性懸濁液に、メタノール 1000 g を加え、10 分間攪拌した後、遠心分離機にて 3000 G で 10 分間処理することによって、上澄液を分離した。残留液から溶媒のメチルイソブチルケトンとメタノールを留去した後、乾燥することによって球形シリカ粒子を得た。

乾燥した球形シリカ粒子 100 g に対して、室温で、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザン 10 g 及び環状シラザンである下記式 1 の化合物 10 g を添加した。その後、110℃となるまで加熱し、3 時間反応させることにより、球形シリカ粒子を疎水化処理した。

次いで、80℃となるまで減圧下（6650 Pa）で加熱して、溶媒を完全に留去（蒸留除去）することによって、球形シリカ粒子（個数平均粒径：

90 nm、球形度：1.12）を作製した。

[0120] 3. マゼンタトナーの製造

上記着色樹脂粒子（1）～（9）に外添処理を施して、実施例1～実施例9、及び比較例1～比較例5のマゼンタトナーを製造した。

[0121] [実施例1]

着色樹脂粒子（1）100部に、外添剤として、前記製造例で得られた無機微粒子である球形シリカを1.0部、針状酸化物微粒子である針状酸化チタン（商品名：TTO-V-4、石原産業社製、平均長径：60 nm、アスペクト比：6.0）を1.0部、ハイドロタルサイト（協和化学社製、商品名：DHT-4A、個数平均一次粒径：400 nm）を0.2部、脂肪酸金属塩であるステアリン酸亜鉛（商品名：SPZ-100F、堺化学工業社製、個数平均一次粒径：500 nm）を0.2部添加し、高速攪拌機（商品名：FMミキサー、日本コークス工業社製）を用いて混合し、実施例1のマゼンタトナーを製造した。

[0122] [実施例2]

実施例1において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（2）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2のマゼンタトナーを製造した。

[0123] [実施例3]

実施例1において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（3）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3のマゼンタトナーを製造した。

[0124] [実施例4]

実施例1において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（4）に変更し、針状酸化物微粒子を針状酸化チタンから針状酸化亜鉛（商品名：NZ Series (Small Particle)、堺化学工業社製、平均長径：100 nm、アスペクト比：5.0）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4のマゼンタトナーを製造した。

[0125] [実施例 5]

実施例 1 において、球形シリカを外添しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 5 のマゼンタトナーを製造した。

[0126] [実施例 6]

実施例 1 において、ステアリン酸亜鉛を外添しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 6 のマゼンタトナーを製造した。

[0127] [実施例 7]

実施例 1 において、針状酸化チタンを外添しなかったこと、球形シリカの外添量を 1 部から 2 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 7 のマゼンタトナーを製造した。

[0128] [実施例 8]

実施例 1 において、ハイドロタルサイトを外添しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 8 のマゼンタトナーを製造した。

[0129] [実施例 9]

実施例 1 において、無機微粒子である球形シリカをシリカ（商品名：TG-820F、キャボット社製、個数平均一次粒径：7 nm）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 9 のマゼンタトナーを製造した。

[0130] [比較例 1]

実施例 1 において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（5）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、比較例 1 のマゼンタトナーを製造した。

[0131] [比較例 2]

実施例 1 において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（6）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、比較例 2 のマゼンタトナーを製造した。

[0132] [比較例 3]

実施例 1 において、着色樹脂粒子（1）を着色樹脂粒子（7）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、比較例 3 のマゼンタトナーを製造した。

。

[0133] [比較例 4]

実施例 1 において、着色樹脂粒子 (1) を着色樹脂粒子 (8) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 のマゼンタトナーを製造した

。

[0134] [比較例 5]

実施例 1 において、着色樹脂粒子 (1) を着色樹脂粒子 (9) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 のマゼンタトナーを製造した

。

[0135] 4. 静電荷像現像用トナーの評価 (高温高湿環境下における印字耐久性試験)

市販の非磁性一成分現像方式プリンターを用い、印字用紙をセットし、トナーカートリッジにトナーを入れた。当該プリンターを、温度 35℃、湿度 80% の高温高湿 (HH) 環境下で一昼夜放置した後、同環境下にて 5% 印字濃度で連続印字し、500 枚ごとに、印字濃度とカブリを測定した。印字濃度は、ベタ印字した用紙をマクベス式反射型画像濃度測定機で測定した。カブリは以下のように測定した。

白ベタ印字を行ない、途中で、上記プリンターを停止させ、現像後の感光体上の非画像部のトナーを、粘着テープ (製品名: スコッチメンディングテープ 810-3-18、住友スリーエム社製) に付着させた。この粘着テープを、新しい印字用紙に貼り付け、分光色差計 (日本電色社製、商品名: SE-2000) で色調を測定した。

リファレンスとして、未使用の粘着テープを同じ印字用紙に貼り付け、同様に色調を測定した。それぞれの色調を $L^*a^*b^*$ 空間の座標として表し、測定サンプルと基準サンプルの色調から色差 ΔE を算出してカブリ値を求めた。カブリ値は、小さい方が、カブリが少なく、画質が良好であることを示す。

印字耐久性の評価は、上記のベタ印字を行った際の印字濃度が 1.3 以上

で、かつ白ベタ印字を行った際のカブリ値が1以下である画質を維持できる連続印字枚数を15,000枚まで実施した。

[0136] 実施例1～実施例9のマゼンタトナーの組成及び評価結果を表1-1、比較例1～比較例5のマゼンタトナーの組成及び評価結果を表1-2に示す。
なお、表1において、15,000<とあるのは、15,000枚連続で印字しても、上記基準を満たしていることを示す。

[0137]

[表1-1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
着色樹脂粒子	着色樹脂粒子 (1)	着色樹脂粒子 (2)	着色樹脂粒子 (3)	着色樹脂粒子 (4)	着色樹脂粒子 (1)	着色樹脂粒子 (1)	着色樹脂粒子 (1)	着色樹脂粒子 (1)	着色樹脂粒子 (1)
化合物A	PR269	PR150	PR150	PR150	PR269	PR269	PR269	PR269	PR269
添加量 (部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
化合物B	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1
添加量 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
化合物C	PR122	PR122	PR122	PR122	PR122	PR122	PR122	PR122	PR122
添加量 (部)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
離型剤	エステルWAX1	エステルWAX2	パラフィンワックス	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX1
添加量 (部)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
吸熱ピーク	77	71	75	77	77	77	77	77	77
無機微粒子	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ	-	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ	シリカ
添加量 (部)	1	1	1	1	-	1	2	1	1
針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化亜鉛	針状酸化チタン	針状酸化チタン	-	針状酸化チタン	針状酸化チタン
添加量 (部)	1	1	1	1	1	1	-	1	1
平均粒径	60nm	60nm	60nm	100nm	60nm	60nm	-	60nm	60nm
アスペクト比	6	6	6	5	6	6	-	6	6
ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	-	ハイドロタルサイト
添加量 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2
脂肪酸金属塩	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	-	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛
添加量 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2
外添割合計量	2.4	2.4	2.4	2.4	1.4	2.2	2.4	2.2	2.4
H/H放置後耐久	15000<	13000	14000	15000<	11000	13000	10000	12000	13000

[0138]

[表1-2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
着色樹脂粒子	着色樹脂粒子 (5)	着色樹脂粒子 (6)	着色樹脂粒子 (7)	着色樹脂粒子 (8)	着色樹脂粒子 (9)
化合物A	PR269	PR269	-	PR269	PR269
添加量 (部)	4	5	-	3	3
化合物B	-	PR57:1	PR57:1	PR57:1	PR57:1
添加量 (部)	-	3	3	1	1
化合物C	PR122	-	PR122	PR122	PR122
添加量 (部)	4	-	5	4	4
離型剤	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX1	エステルWAX3	エステルWAX4
添加量 (部)	6	6	6	6	6
吸熱ピーク	77	77	77	82	61
無機微粒子	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ	球形シリカ
添加量 (部)	1	1	1	1	1
針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン	針状酸化チタン
添加量 (部)	1	1	1	1	1
平均長径	60nm	60nm	60nm	60nm	60nm
アスペクト比	6	6	6	6	6
ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト	ハイドロタルサイト
添加量 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
脂肪酸金属塩	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛
添加量 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
外添剤合計量	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H/H放置後耐久	9000	7000	8000	9000	8000

[0139] 5. トナー評価のまとめ

表1-2に示すように、着色樹脂粒子がマゼンタ着色剤として化合物Bを含まない比較例1のマゼンタトナー、着色樹脂粒子がマゼンタ着色剤として化合物Cを含まない比較例2のマゼンタトナー、着色樹脂粒子がマゼンタ着色剤として化合物Aを含まない比較例3のマゼンタトナーは、高温高湿環境下における印字耐久性試験の評価枚数が7,000～9,000枚と少なく、高温高湿環境下における印字耐久性に劣ることが明らかとなった。

比較例1～3のトナーは、マゼンタ着色剤として化合物A、化合物B、又は、化合物Cのいずれかを含まないため、高温高湿環境下での耐久性が劣ると考えられる。

[0140] また、表 1-2 に示すように、着色樹脂粒子がマゼンタ着色剤として化合物 A、化合物 B、及び、化合物 C を全て含むものの、離型剤として最大吸熱ピークを 82℃ に有するエステル WAX3 を含有する比較例 4 のマゼンタトナー、及び、離型剤として最大吸熱ピークを 61℃ に有するエステル WAX4 を含有する比較例 5 のマゼンタトナーは、高温高湿環境下における印字耐久性試験の評価枚数が 8,000~9,000 枚と少なく、高温高湿環境下における印字耐久性に劣ることが明らかとなった。

比較例 4 及び 5 のトナーは、最大吸熱ピークを 70~80℃ の領域に有さない離型剤を含有するため、高温高湿環境下での耐久性が劣ると考えられる。

[0141] これらに対して、表 1-1 に示すように、着色樹脂粒子がマゼンタ着色剤として化合物 A、化合物 B、及び、化合物 C を全て含み、且つ、離型剤として最大吸熱ピークを 77℃ に有するエステル WAX1、最大吸熱ピークを 71℃ に有するエステル WAX2、又は、最大吸熱ピークを 75℃ に有するパラフィンワックスを含有する実施例 1~9 のマゼンタトナーは高温高湿環境下における印字耐久性試験の評価枚数が 10,000 枚以上と多く、高温高湿環境下における印字耐久性が優れていることが明らかとなった。

[0142] また、実施例 1 と実施例 5~8 との比較から、外添剤として、無機微粒子、針状酸化物微粒子、ハイドロタルサイト、ステアリン酸亜鉛を含有する場合に、高温高湿環境下における印字耐久性試験の評価枚数が多くなり、更に高温高湿環境下における印字耐久性が優れるマゼンタトナーとなることが明らかとなった。

[0143] 以上の結果より、結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、及び、外添剤を含有するマゼンタトナーであって、前記マゼンタ着色剤として、前記一般式 (1) で表される化合物 A、前記一般式 (2) で表される化合物 B、及び、前記一般式 (3) で表される化合物 C を含み、前記離型剤は、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に 70~80℃ の領域に最大吸熱ピークを有するマゼンタトナーは、高温高湿環境下での耐久性が優れて

いることが明らかとなった。

請求の範囲

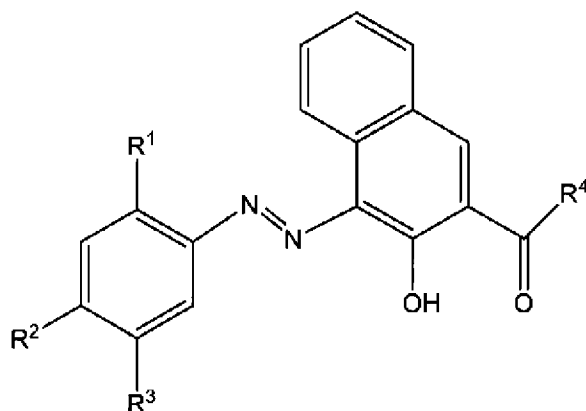
[請求項1] 結着樹脂、マゼンタ着色剤、離型剤、及び、外添剤を含有するマゼンタトナーであって、

前記マゼンタ着色剤として、下記一般式（１）で表される化合物Ａ、下記式一般式（２）で表される化合物Ｂ、及び、下記一般式（３）で表される化合物Ｃを含み、

前記離型剤は、示差走査熱量計により測定されるＤＳＣ曲線において、昇温時に７０～８０℃の領域に最大吸熱ピークを有する、ことを特徴とするマゼンタトナー。

[化1]

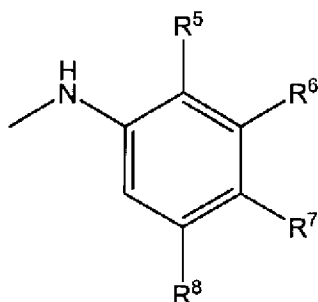
一般式（１）



〔一般式（１）中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アニリド及びスルファモイル基からなる群から選択される置換基を示す。 R^4 は、ヒドロキシル基、アミノ基、下記一般式（４）で表される置換基Ａ、及び、下記式（５）で表される置換基Ｂからなる群から選択される置換基を示す。〕

[化2]

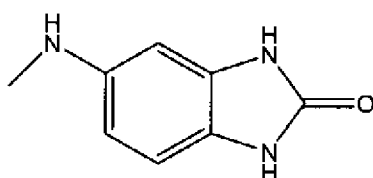
一般式 (4)



〔一般式 (4) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基及びニトロ基からなる群から選択される置換基を示す。〕

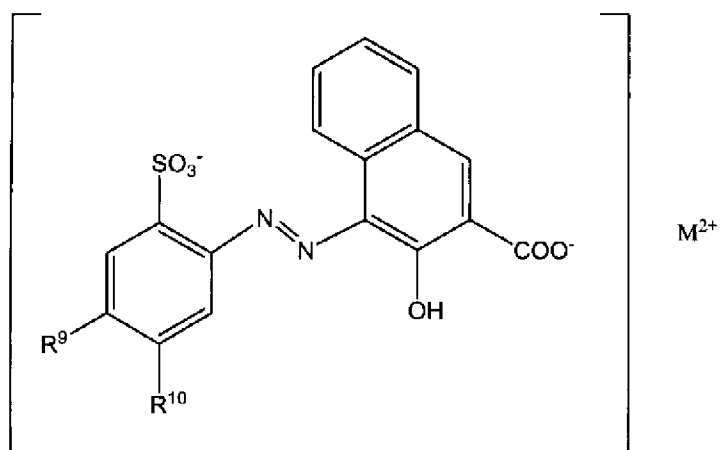
[化3]

式 (5)



[化4]

一般式 (2)

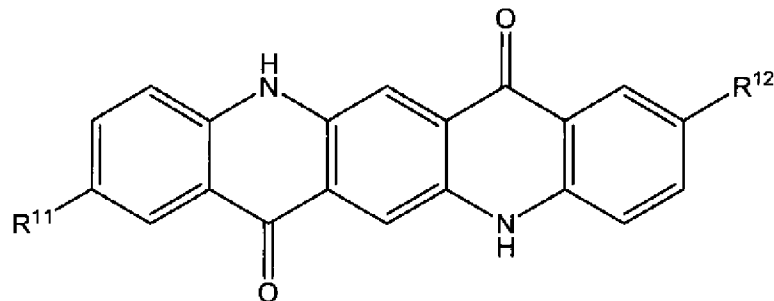


〔一般式 (2) 中、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、アルキル基、フェニ

ル基及びハロゲン原子からなる群から選択される置換基を示す。Mは、Ba、Ca、Sr、Mn、及びMgからなる群から選択される元素を示す。]

[化5]

一般式 (3)



[一般式 (3) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選択される置換基を示す。]

[請求項2] 前記離型剤として、パラフィンワックス又はエステルワックスを含有することを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

[請求項3] 前記外添剤として、平均長径が30～500nmであり、且つ、アスペクト比が4～20である針状酸化物微粒子を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のマゼンタトナー。

[請求項4] 前記外添剤として、個数平均一次粒径が100～1000nmであるハイドロタルサイトを含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

[請求項5] 前記外添剤として、個数平均一次粒径が5～200nmである無機微粒子（針状酸化物微粒子及びハイドロタルサイトを除く。）を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

[請求項6] 前記外添剤として、ステアリン酸亜鉛を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

[請求項7] 前記針状酸化物微粒子が、酸化チタンであることを特徴とする請求項3に記載のマゼンタトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03G9/09 (2006.01) i, G03G9/097 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G03G9/09, G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlpha/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-210449 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 10 October 2013, claim 1, paragraphs [0045], [0145]- [0151], [0186], [0187]W3, [0197]C1, C4, C10, [0212]-[0215]E2, [0248]-[0250] F9, G9 (Family: none)	1-2, 5-6 3-4, 7
X Y	JP 2014-186256 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02 October 2014, claim 1, paragraphs [0103]-[0107], [0126], [0127]W1, [table 1]C1, C4, C10, paragraphs [0135]-[0137]D1, [0159]-[0160]E9, F9 (Family: none)	1-2, 5-6 3-4, 7
Y	JP 2012-108393 A (SHARP CORP.) 07 June 2012, paragraphs [0054], [0155] (Family: none)	3-4, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01.06.2018

Date of mailing of the international search report
12.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/012160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-206171 A (CANON INC.) 16 August 2007, paragraphs [0144], [0205] (Family: none)	3-4, 7
A	JP 2013-88482 A (CANON INC.) 13 May 2013, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2016-142789 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08 August 2016, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-94270 A (CASIO ELECTRONICS CO., LTD.) 12 April 2007, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2004-126248 A (CANON INC.) 22 April 2004, claims 6-7, paragraphs [0277], [0279], [0284] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-49809 A (CANON INC.) 24 February 2005, claims 1-2, paragraph [0251] & US 2005/0014079 A1, claims 1-2, paragraph [0294] & US 2007/0184372 A1 & EP 1498782 A2 & KR 10-0564848 B1 & CN 1577125 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/09(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/09, G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-210449 A（三菱化学株式会社）2013.10.10, [請求項1], [0045], [0145] - [0151], [0186] - [0187] W 3, [0197] C 1,	1-2, 5-6
Y	C 4, C 1 0, [0212] - [0215] E 2, [0248] - [0250] F 9, G 9（ファミリーなし）	3-4, 7
X	JP 2014-186256 A（三菱化学株式会社）2014.10.02, [請求項1], [0103] - [0107], [0126] - [0127] W 1, [表1] C 1, C 4,	1-2, 5-6
Y	C 1 0, [0135] - [0137] D 1, [0159] - [0160] E 9, F 9（ファミリーなし）	3-4, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

01.06.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-108393 A (シャープ株式会社) 2012. 06. 07, [0054], [0155] (ファミリーなし)	3-4, 7
Y	JP 2007-206171 A (キヤノン株式会社) 2007. 08. 16, [0144], [0205] (ファミリーなし)	3-4, 7
A	JP 2013-88482 A (キヤノン株式会社) 2013. 05. 13, [特許請求の範囲], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2016-142789 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 08. 08, [特許請求の範囲], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-94270 A (カシオ電子工業株式会社) 2007. 04. 12, [特許請求の範囲], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-126248 A (キヤノン株式会社) 2004. 04. 22, [請求項 6] － [請求項 7], [0277], [0279], [0284] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-49809 A (キヤノン株式会社) 2005. 02. 24, [請求項 1] － [請求項 2], [0251] & US 2005/0014079 A1, claims 1-2, [0294] & US 2007/0184372 A1 & EP 1498782 A2 & KR 10-0564848 B1 & CN 1577125 A	1-7