

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



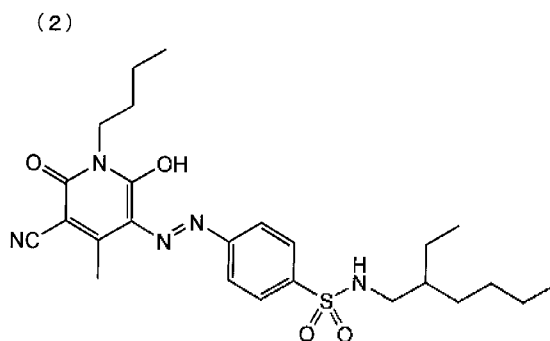
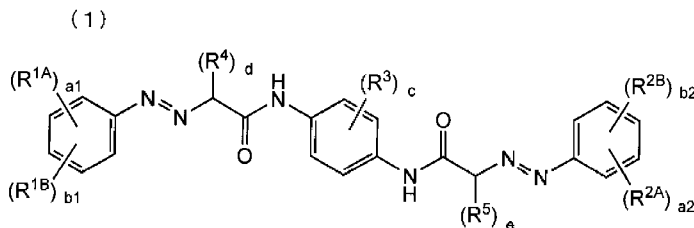
(10) 国際公開番号

WO 2016/158626 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) C09B 33/153 (2006.01)
C09B 29/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059269
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 23 日(23.03.2016)
- (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 2015-073268 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) 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: 大竹 拓矢(OTAKE, Takuya); 〒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 1 6 番 1 0 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: YELLOW TONER

(54) 発明の名称: イエロートナー



(57) Abstract: Provided is a yellow toner that provides a more vivid hue using a small amount of toner and, as a result of increasing the amount of green, the color phase has a wider color gamut. The yellow toner contains a binder resin and a yellow coloring agent. The yellow toner is characterized by including, as the yellow coloring agent, a compound A indicated by general formula (1) and a compound B indicated by formula (2). The compound A content is 0.5-7.5 parts by mass and the compound B content is 0.5-8.0 parts by mass, relative to 100 parts by mass binder resin.

(57) 要約: 少ないトナー量で、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロートナーを提供する。結着樹脂及びイエロー着色剤を含むイエロートナーであって、前記イエロー着色剤として、下記一般式(1)で表される化合物A、及び下記式(2)で表される化合物Bを含み、前記結着樹脂100質量部に対して、前記化合物

Aの含有量が0.5～7.5質量部であり、前記化合物Bの含有量が0.5～8.0質量部であることを特徴とするイエロートナー。

明 細 書

発明の名称： イエロートナー

技術分野

[0001] 本発明は、少ないトナー量で、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロートナーに関する。

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20～70 μ 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。

従来イエロートナー用の着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー12、13及び17等に代表されるようなジスアゾ系顔料、C. I. ピグメントイエロー74、97及び98等に代表されるようなモノアゾ系顔料等の使用が一般的である。

[0004] また、イエロー顔料同士の組み合わせの他にも、イエロー顔料とイエロー染料との組み合わせによりトナー特性の改善を図る例が知られている。

特許文献1には、C. I. ピグメントイエロー74と、C. I. ソルベン

トイエロー１６２とを含有するイエロートナーが開示されている。特許文献１には、これらの着色剤を含有することにより、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４を単独でトナーに含有させた場合の良好な色味と、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２の高い着色力が得られるとの記載がある。

一方、特許文献２には、着色剤としてＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５及びＣ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２を特定の割合で含有するイエロートナーが開示されている。特許文献２には、これらの着色剤を特定の割合で含有することによって、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２の結着樹脂への優れた相溶性の効果により、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５の分散性を更に高めることが可能となり、より安定した帯電特性や良好な透明性が得られるとの記載がある。

また、特許文献３には、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３等の縮合アゾ顔料等と、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２とを含有するイエロートナーが開示されている。特許文献３には、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２を用いることにより、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３等の縮合アゾ顔料の凝集を抑制でき、縮合アゾ顔料の分散性を高めることが可能となり、より均一な摩擦帯電が得られるとの記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００６－１２６３８４号公報

特許文献２：特開２００６－３１３３０２号公報

特許文献３：特開２０００－１６２８２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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。このため、印字物の反射濃度及び彩度についても近年急速に要求レベルが高まっている。

ところで、染料は、顔料と異なり、溶剤に可溶であり、かつ光に弱いという性質を有する。したがって、染料と顔料とを組み合わせる際、染料の含有割合が多すぎる場合には、耐光性が低下するという問題がある。したがって、染料と顔料の含有割合には、自ずと制限がある。

また、画像形成装置の小型化や、省エネルギー化の観点から、印刷時のトナー消費量の削減が望まれている。しかし、より少ないトナー量で印刷すると、彩度が低下し、色域が狭くなる問題がある。特許文献1～3に記載の染料を使用したトナーも、トナー量が少ない場合、十分に広い色域を確保できない。

[0007] 本発明の目的は、少ないトナー量で、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロートナーを提供することにある。

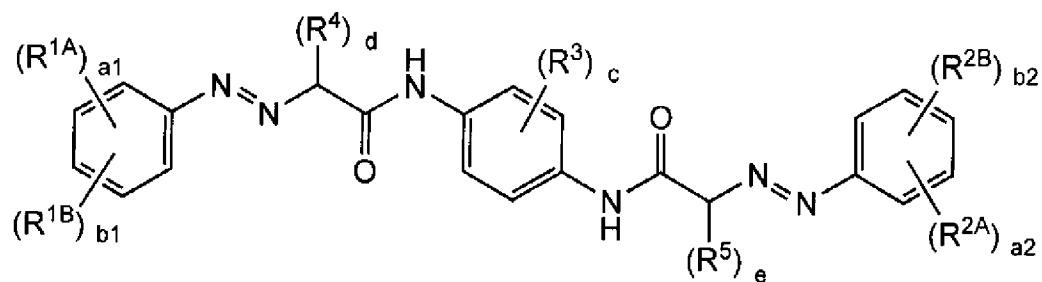
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討したところ、イエロー着色剤として、特定の化学構造を有する化合物A、及び化合物Bを組み合わせる使用することにより、トナー量が少ない場合であっても、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロー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。

[0009] すなわち、本発明のイエロートナーは、結着樹脂及びイエロー着色剤を含有するイエロートナーであって、前記イエロー着色剤として、下記一般式（1）で表される化合物A、及び下記式（2）で表される化合物Bを含み、前記結着樹脂100質量部に対して、前記化合物Aの含有量が0.5～7.5質量部であり、前記化合物Bの含有量が0.5～8.0質量部であることを特徴とする。

[0010] [化1]

一般式(1)



〔一般式(1)中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基($-\text{NHCOCH}_3$)、メチルエステル基($-\text{COOCH}_3$)又は1級アミド基($-\text{CONH}_2$)を表し、

R^3 はハロゲン原子を表し、

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基($-\text{NHCOCH}_3$)、アセチル基($-\text{COCH}_3$)、メチルエステル基($-\text{COOCH}_3$)又は1級アミド基($-\text{CONH}_2$)を表し、

a_1 及び b_1 はその和が1以上3以下となるような正の整数を表し、

a_2 及び b_2 はその和が1以上3以下となるような正の整数を表し、

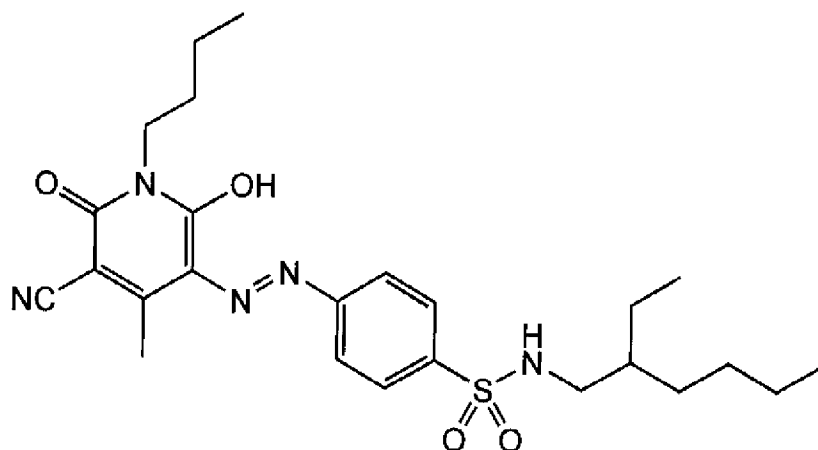
c は1以上3以下の整数を表し、

d 及び e は、それぞれ独立して、1又は2である。〕

[0011]

[化2]

式(2)



[0012] 本発明においては、前記化合物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0.1～10.0であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 上記の如き本発明によれば、化合物Bと併せて、上記一般式（1）で表される化学構造を有する化合物Aを使用することにより、化合物Aの存在によって、重合性単量体組成物中又は結着樹脂中における化合物Bの分散安定性が向上する結果、少ないトナー量で、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロートナーが提供される。

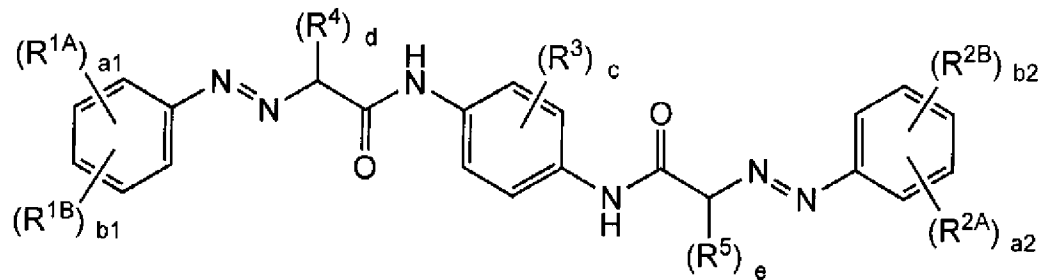
発明を実施するための形態

[0014] 本発明のイエロートナーは、結着樹脂及びイエロー着色剤を含有するイエロートナーであって、前記イエロー着色剤として、下記一般式（1）で表される化合物A、及び下記式（2）で表される化合物Bを含み、前記結着樹脂100質量部に対して、前記化合物Aの含有量が0.5～7.5質量部であり、前記化合物Bの含有量が0.5～8.0質量部であることを特徴とする。

[0015]

[化3]

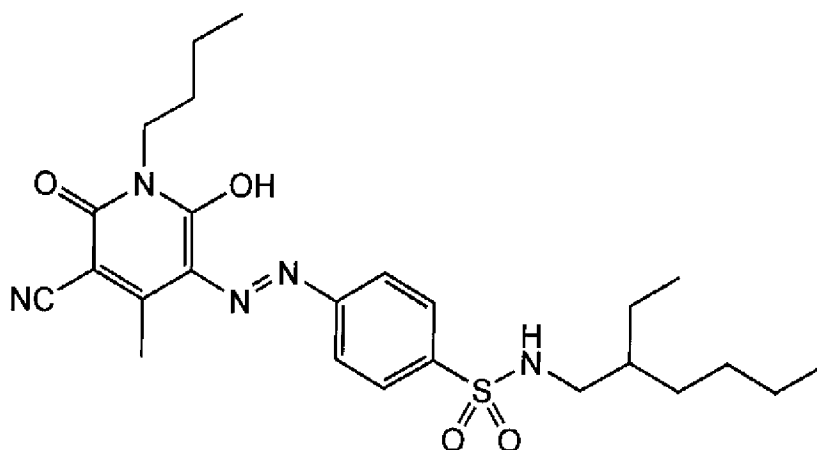
一般式(1)



〔一般式(1)中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基($-\text{NHCOCH}_3$)、メチルエステル基($-\text{COOCH}_3$)又は1級アミド基($-\text{CONH}_2$)を表し、 R^3 はハロゲン原子を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基($-\text{NHCOCH}_3$)、アセチル基($-\text{COCH}_3$)、メチルエステル基($-\text{COOCH}_3$)又は1級アミド基($-\text{CONH}_2$)を表し、 a_1 及び b_1 はその和が1以上3以下となるような正の整数を表し、 a_2 及び b_2 はその和が1以上3以下となるような正の整数を表し、 c は1以上3以下の整数を表し、 d 及び e は、それぞれ独立して、1又は2である。〕

[0016] [化4]

式(2)



以下、本発明のイエロートナーを、単に「トナー」と称することがある。

[0017] 以下、本発明に使用されるイエロー着色樹脂粒子（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イエロー着色樹脂粒子、当該イエロー着色樹脂粒子を用いたイエロートナーの製造方法及び本発明のイエロートナーについて、順に説明する。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] (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、イエロー着色剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤及び離型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、メディアア式分散機を用いて行う。

[0022] 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。

[0023] 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。

本発明では、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。

[0024] 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。

[0025] 本発明においては、イエロー着色剤が、化合物A及び化合物Bを含む。

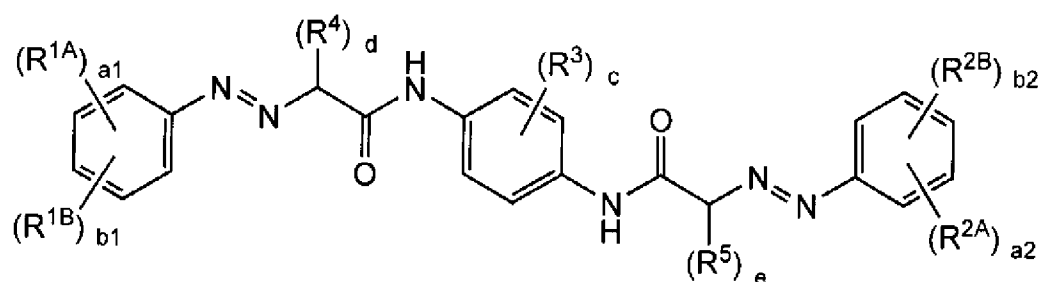
以下、本発明に使用する化合物Aについて詳述する。

本発明の化合物Aは、下記一般式（1）で表されるジスアゾ化合物である。

。

[0026] [化5]

一般式（1）



[0027] 前記一般式（1）中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基（ $-\text{NHCOCH}_3$ ）、メチルエステル基（ $-\text{COOCH}_3$ ）又は1級アミド基（ $-\text{CONH}_2$ ）を表す。 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、好ましくは、それぞれ独立して、メチル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基又は1級アミド基であり、より好ましくは、 R^{1A} 及び R^{2A} がメチル基、 R^{1B} 及び R^{2B} が1級アミド基である。

R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、ベンゼン環上のどの炭素に付加していてもよい（ただし、アゾ基（ $-N=N-$ ）と結合を有するベンゼン環上の炭素を除く）。

前記一般式（１）中、 a_1 及び b_1 はその和が 1 以上 3 以下となるような正の整数を表し、 a_2 及び b_2 はその和が 1 以上 3 以下となるような正の整数を表す。 a_1 、 b_1 、 a_2 、及び b_2 は、いずれも 1 であることが好ましい。

[0028] 前記一般式（１）中、 R^3 はハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子を表す。 R^3 は、ベンゼン環上のどの炭素に付加していてもよい（ただし、アミド基（ $-CO-NH-$ ）と結合を有するベンゼン環上の炭素を除く）。

前記一般式（１）中、 c は 1 ～ 3 の整数を表し、好ましくは 1 である。

[0029] 前記一般式（１）中、 R^4 と R^5 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基（ $-NHCOCH_3$ ）、アセチル基（ $-COCH_3$ ）、メチルエステル基（ $-COOCH_3$ ）又は 1 級アミド基（ $-CONH_2$ ）を表す。 R^4 と R^5 は、好ましくはアセチル基である。

前記一般式（１）中、 d 及び e は、それぞれ独立して、1 又は 2 である。 d 及び e はいずれも 1 であることが好ましい。

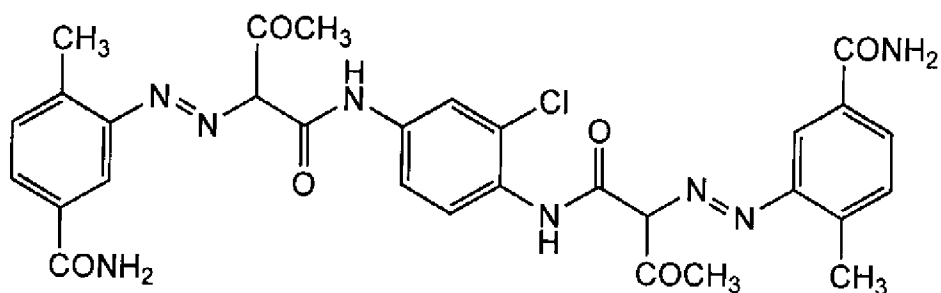
[0030] 以下に一般式（１）で表される化合物 A の具体例を挙げる。このうち、式（１ A）に示す化合物は C. 1. ピグメントイエロー 214（CAS No. 254430-12-5）であり、式（１ B）に示す化合物は C. 1. ピグメントイエロー 219（CAS No. 347174-87-2）である。

本発明に使用される化合物 A は、下記具体例のみに限定されるものではない。また、下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。

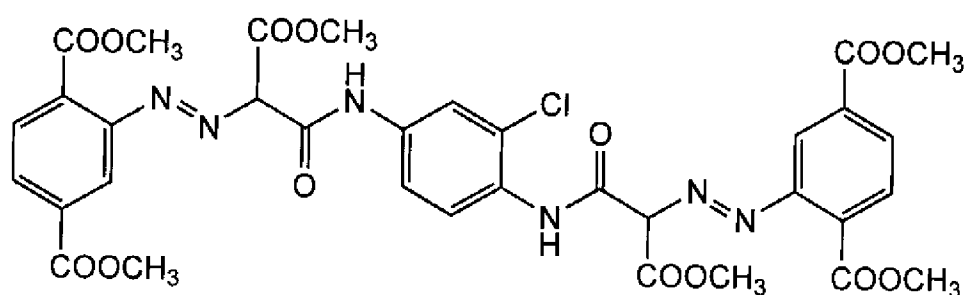
[0031]

[化6]

式(1A)



式(1B)

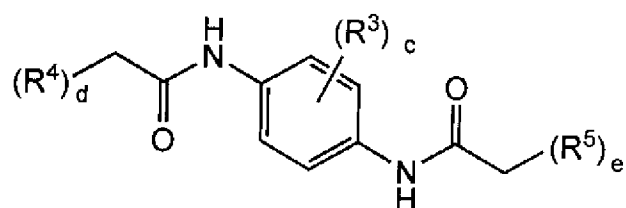


[0032] 化合物Aは、市販品を用いることもできるし、予め合成したものを用いることもできる。

化合物Aの合成法としては、例えば、下記一般式(a)で示されるN, N'-1, 4-ジアセチルフェニレンジアミン誘導体1当量と、下記一般式(b)で示されるベンゼンジアゾニウム誘導体2当量とをカップリングさせる方法が挙げられる(特公昭48-13692号公報参照)。

[0033] [化7]

一般式(a)

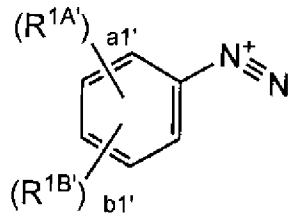


[一般式(a)のR³、R⁴、及びR⁵は、一般式(1)のR³、R⁴、又はR⁵と同じ基を表し、一般式(a)のc、d、及びeは、一般式(1)のc、d

、又は e と同じ数字を表す。]

[0034] [化8]

一般式 (b)



[一般式 (b) の $R^{1A'}$ は、一般式 (1) の R^{1A} 又は R^{2A} と同じ基を表し、一般式 (b) の $R^{1B'}$ は、一般式 (1) の上記 R^{1B} 又は R^{2B} と同じ基を表す。また、一般式 (b) の $a1'$ は、一般式 (1) の $a1$ 又は $a2$ と同じ数字を表し、一般式 (b) の $b1'$ は、一般式 (1) の $b1$ 又は $b2$ と同じ数字を表す。]

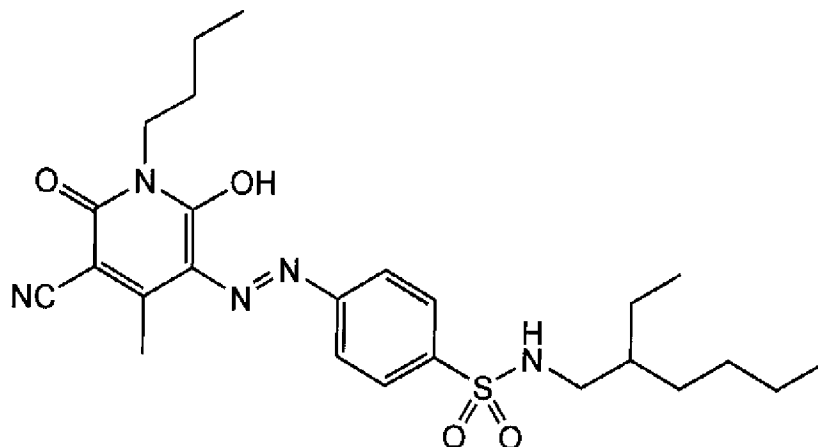
[0035] 化合物 A の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5～7.5 質量部であり、好適には 1.0～7.0 質量部、より好適には 2.0～6.5 質量部、さらに好適には 3.0～6.0 質量部である。化合物 A の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5 質量部未満である場合には、色相角が低くなり緑味が出ない。また、化合物 A の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 7.5 質量部を超える場合には、得られるトナーの粒径分布が悪化する。

[0036] 本発明においては、上記化合物 A の他に、イエロー着色剤として、下記式 (2) で表される化合物 B (C. I. ソルベントイエロー 162、CAS No. 104244-10-2) を含む。

[0037]

[化9]

式(2)



化合物Bの含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.5～8.0質量部であり、好適には3.0～7.0質量部であり、より好適には4.0～6.0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0.5質量部未満である場合には、目的とする彩度が得られない。また、化合物Bの含有量が、結着樹脂100質量部に対して8.0質量部を超える場合には、耐光性に劣る。化合物Bのような染料はもともと、紫外線により色が褪せやすい性質を有するためである。

[0038] 本発明においては、化合物Bの含有量に対する化合物Aの含有量の質量比（化合物A／化合物B）が0.1～10.0であることが好ましい。

当該質量比が0.1未満である場合や、当該質量比が10.0を超える場合には、緑味が薄くなったり、彩度が低下したりするおそれがある。質量比（化合物A／化合物B）が0.1～10.0であることにより、反射濃度及び彩度をバランスよく向上させることができる。

[0039] 上記化合物Aと化合物Bを併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、特定の化学構造を有する化合物Aの存在によって重合性単量体組成物中又は結着樹脂中における化合物Bの分散安定性が向上する結果、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることができると考えられる。

[0040] 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、Cr、Co、Al、及びFe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。

本発明では、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質量部未満の場合にはカブリが発生することがある。一方、帯電制御剤の添加量が１０質量部を超える場合には印字汚れが発生することがある。

[0041] 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。

本発明では、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。

[0042] 更に、その他の添加物として、離型剤を添加することが好ましい。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。離型剤としては、一般にトナーの離型剤として用いられるものであれば、特に制限無く用いることができる。例えば、低分子量ポリオレフィンワックスや、その変性ワックス；ホホバ等の植物系天然ワックス；パラフィン等の石油ワックス；オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロプシュワックス等の合成ワックス；ジペンタエリスリトールエステル等の多価アルコールエステル；等が挙げられる。トナーの保存性と低温定着性のバランスが取れることから、多価アルコールエステルが好ましい。これらは1種又は2種以上を組み合わせで用いてもよい。

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。

[0043] (A-2) 懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

本発明では、重合性単量体とイエロー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（大平洋機工社製、商品名：マイルダー）、高速乳化分散機（プライミクス社製、商品名：T. K. ホモミクサー

MARK II型)等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

[0044] 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-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-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-tert-ブチルパーオキシオキシイソフタレート、及びtert-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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 本発明において、水系媒体は、水を主成分とする媒体のことを言う。

[0049] 本発明において、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。

[0050] 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。

[0051] (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、イエロー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。

[0052] 着色樹脂粒子は、そのまま、又は外添剤を添加して、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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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°C を超える重合体を得られる単量体を、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0056] 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-メチルーN-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、及び2, 2'-アゾビス-（2-メチルーN-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）2-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。

[0057] シェル層の重合温度は、好ましくは 50°C 以上であり、更に好ましくは $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ 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。

[0058] （A-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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] (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、イエロー着色剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤及び離型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）、高速ディゾルバ、インターナルミキサー、フォールバーク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。

[0062] なお、粉砕法で用いる結着樹脂、イエロー着色剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤及び離型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。

[0063] 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。

[0064] 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、イエロー着色剤を含有する着色樹脂粒子が得られる。

以下、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。

[0065] 着色樹脂粒子の体積平均粒径（ D_v ）が好ましくは $3 \sim 15 \mu m$ であり、更に好ましくは $4 \sim 12 \mu m$ である。 D_v が $3 \mu m$ 未満である場合には、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場合がある。 D_v が $15 \mu m$ を超える場合には、画像の解像度が低下する場合がある。

[0066] 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 を超える場合には、転写性、画像濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。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（ベックマン・コールター製、商品名：マルチサイザー）等を用いて測定することができる。

[0067] 本発明の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 未満の場合、印字の細線再現性が悪くなるおそれがある。

[0068] 本発明のトナーは、上記イエロー着色剤を含有する着色樹脂粒子を、そのままトナーとすることもできるが、トナーの帯電性、流動性、及び保存性

等を調整する観点から、上記着色樹脂粒子を、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成分トナーとしてもよい。

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。

[0069] 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。

[0070] 外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、及び／又は酸化セリウム等からなる無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコーン樹脂、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。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、無機微粒子の中でも、シリカ、及び／又は酸化チタンが好ましく、特にシリカからなる微粒子が好適である。

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。

[0071] 本発明では、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質量部未満の場合には転写残が発生することがある。外添剤の添加量が6質量部を超える場合にはカブリが発生することがある。

[0072] 4. 本発明のトナー

上記工程を経て得られる本発明のトナーは、イエロー着色剤として、化合物A及び化合物Bを組み合わせる使用することにより、少ないトナー量で、

従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことにより、色域を広くすることのできるイエロートナーである。

実施例

[0073] 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。

[0074] 1. 着色樹脂粒子の製造

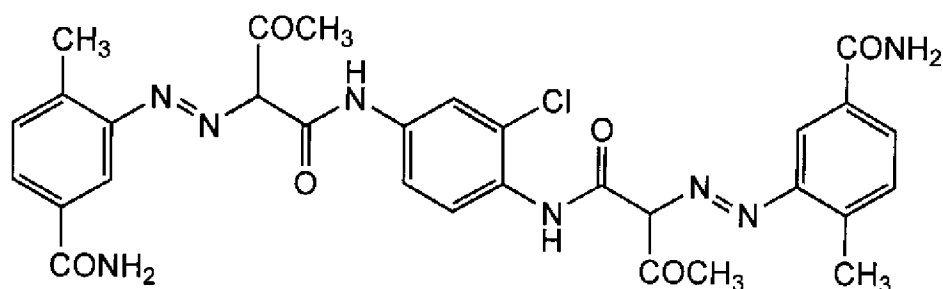
<着色樹脂粒子(1)>

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（東亜合成化学工業社製、商品名：AA6、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ ）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、及びイエロー着色剤としてC. I. ピグメントイエロー214（下記式(1A)、CAS No. 254430-12-5、クラリアント社製、商品名：PV FAST YELLOW H9G VP2430）4.5部とC. I. ソルベントイエロー162（BASF社製、商品名：NEPTUN YELLOW 075）3.0部を、メディア式分散機（浅田鉄工社製、商品名：ピコミル）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（藤倉化成社製、商品名：アクリベース FCA-161P）1.2部とエステルワックス（日油社製、商品名：WEP7）1.0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。

[0075] [化10]

式(1A)



[0076] 1-2. 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。

[0077] 1-3. 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。

[0078] 1-4. 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（大平洋機工社製、商品名：マイルダー）により、回転数15,000rpmにて分散を行い、重合性単量体組成物の液滴を形成した。

[0079] 1-5. 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〕（和光純薬社製、商品名：VA-086、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。

[0080] 1-6. 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。

[0081] ＜着色樹脂粒子（２）＞

上記「コア用重合性単量体組成物の調製」において、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２の添加量を３．０部から４．５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（２）を得た。

[0082] ＜着色樹脂粒子（３）＞

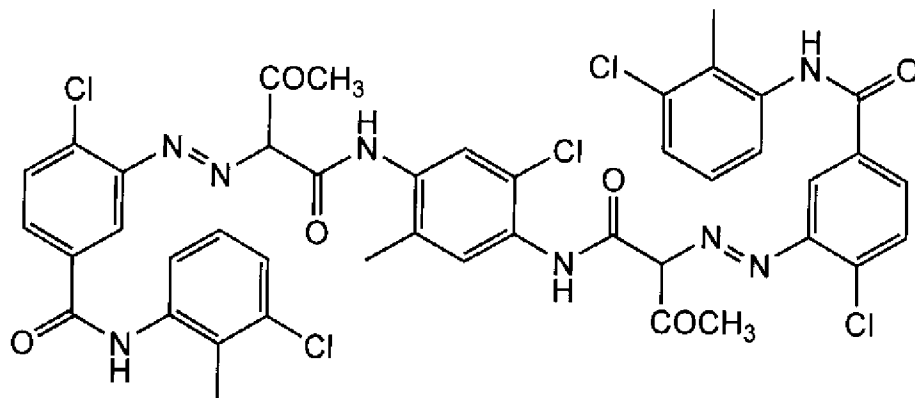
上記「コア用重合性単量体組成物の調製」において、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２１４の添加量を４．５部から２．０部に変更し、かつＣ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２の添加量を３．０部から５．０部に変更したこと以外は、着色樹脂粒子（１）の製造方法と同様にして、着色樹脂粒子（３）を得た。

[0083] ＜着色樹脂粒子（４）＞

上記「コア用重合性単量体組成物の調製」において、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２１４ ４．５部を、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３（下記式（X）、CAS No. 5580-57-4、BASF社製、商品名：CROMOPHTAL YELLOW 3G）４．５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（４）を得た。

[0084] [化11]

式(X)

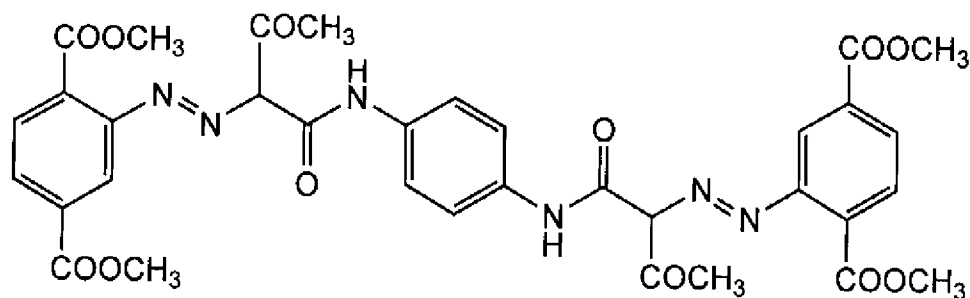


[0085] ＜着色樹脂粒子（５）＞

上記「コア用重合性単量体組成物の調製」において、C. I. ピグメントイエロー 214 4.5部を、C. I. ピグメントイエロー 155（下記式（Y）、CAS No. 68516-73-4、クラリアント社製、商品名：TONER YELLOW 3GP）4.5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。

[0086] [化12]

式（Y）



[0087] <着色樹脂粒子（6）>

上記「コア用重合性単量体組成物の調製」において、C. I. ピグメントイエロー 214 の添加量を 4.5部から 8.0部に変更し、かつ C. I. ソルベントイエロー 162 3.0部を使用しなかったこと以外は、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。

[0088] 2. 着色樹脂粒子の物性評価

着色樹脂粒子（1）～（6）について、体積平均粒径（ D_v ）の測定及び粒径分布（ D_v/D_n ）の算出を行った。

測定試料（着色樹脂粒子）を約 0.1 g 秤量し、ビーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸水溶液（富士フィルム社製、商品名：ドライウエル）0.1 mL を加えた。そのビーカーへ、更にアイソトン II を 10～30 mL 加え、20W の超音波分散機で 3 分間分散させた後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）を用いて、アパーチャー径；100 μm 、媒体；アイソトン II、測定粒子個数；100,000 個の条件下で、着色樹脂粒子の体積平均粒径（ D_v ）、及び個数平均粒径（ D_n ）を測定し、粒径分布（ D_v/D_n ）を算出した。

[0089] 3. イエロートナーの製造

上記着色樹脂粒子（１）～（６）に外添処理を施して、実施例１～３、及び比較例１～３のイエロートナーを製造した。

[0090] [実施例１]

着色樹脂粒子（１）１００部に、疎水化処理した平均粒径７ｎｍのシリカ微粒子０．６部と、疎水化処理した平均粒径３５ｎｍのシリカ微粒子１部とを添加し、高速攪拌機（日本コークス工業社製、商品名：ＦＭミキサー）を用いて混合し、実施例１のイエロートナーを調製した。

[0091] [実施例２～実施例３、比較例１～比較例３]

下記表１に示す通り、着色樹脂粒子（１）を着色樹脂粒子（２）～（６）のいずれかに変更したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２～実施例３、及び比較例１～比較例３のイエロートナーを得た。

[0092] 4. 静電荷像現像用トナーの評価

実施例１～３、及び比較例１～３のイエロートナーについて、画像濃度、明度（ L^* ）、色座標（ a^* 、 b^* ）、彩度（ C^* ）の測定を行った。

市販の非磁性一成分現像方式のカラープリンター（印字速度＝２０枚／分）を用い、現像装置のトナーカートリッジに、イエロートナー試料を充填した後、印字用紙をセットし、温度２３℃及び相対湿度５０％（ N/N ）の環境下で一昼夜放置した。その後、ベタ印字時に現像ロール上に供給されるトナー量が０．３ｍｇ／ cm^2 となる一点に固定して、５％画像濃度で連続印字を行った。１０枚目のコピー用紙にベタ印字（１００％画像濃度）を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、画像濃度、明度（ L^* ）、色座標（ a^* 、 b^* ）、彩度（ C^* ）を測定した。

なお、 a^* の絶対値や色相角が大きくなればなるほど、２次色緑が発色し、色相が緑味を増すことが知られている。

[0093] 実施例１～３、及び比較例１～３のイエロートナーの測定及び評価結果を、各トナー組成と併せて表１に示す。

なお、下記表１中、「 $PY214$ 」は $C.I.$ ピグメントイエロー２１４

を、「SY162」はC. I. ソルベントイエロー162を、「PY93」はC. I. ピグメントイエロー93を、「PY155」はC. I. ピグメントイエロー155をそれぞれ示す。

[0094] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
着色樹脂粒子	粒子(1)	粒子(2)	粒子(3)	粒子(4)	粒子(5)	粒子(6)
化合物A	PY214	PY214	PY214	—	—	PY214
添加量(部)	4.5	4.5	2.0	—	—	8.0
化合物B	SY162	SY162	SY162	SY162	SY162	—
添加量(部)	3.0	4.5	5.0	3.0	3.0	—
その他のイエロー着色剤	—	—	—	PY93	PY155	—
添加量(部)	—	—	—	4.5	4.5	—
化合物A/B比	1.5	1.0	0.4	—	—	—
Dv(μm)	5.3	5.8	5.7	6.1	5.2	12.9
Dv/Dn	1.19	1.17	1.22	1.22	1.19	1.37
印字評価						
紙面上 トナー載り量 [mg/cm ²]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
反射濃度	1.31	1.36	1.27	1.28	1.34	1.05
明度 L*	95.3	95.2	94.9	93.8	94.9	95.4
a*	-11.7	-11.8	-11.0	-10.2	-9.2	-10.9
b*	83.6	87.6	84.9	83.3	88.2	69.7
彩度 C*	84.4	88.4	85.6	83.9	88.7	70.5
色相角[°]	98.0	97.7	97.4	97.0	96.0	98.9

[0095] 5. トナー評価のまとめ

比較例1のイエロートナーは、化合物B（C. I. ソルベントイエロー162）とC. I. ピグメントイエロー93とを組み合わせで用いたトナーである。比較例1は、彩度C*が83.9と低く、また、a*の絶対値が10.2と小さく、色相角が97.0°と小さい。したがって、化合物Aの代わりにC. I. ピグメントイエロー93を使用し、かつ紙面上トナーが0.3 mg/cm²と従来よりも少ない場合には、色彩がくすみ、かつ色相中の緑味に乏しいことが分かる。

[0096] 比較例2のイエロートナーは、化合物B（C. I. ソルベントイエロー162）とC. I. ピグメントイエロー155とを組み合わせで用いたトナーである。比較例2は、彩度C*が88.7であるため、鮮やかさの点で問題はない。しかし、比較例2は、a*の絶対値が9.2と小さく、色相角が9

6. 0° と小さい。これら a^* の絶対値及び色相角は、今回評価したトナー中最も小さい。したがって、化合物 A の代わりに C. 1. ピグメントイエロー 155 を使用し、かつ紙面上トナーが 0.3 mg/cm^2 と従来よりも少ない場合には、色相中の緑味に特に乏しいことが分かる。

[0097] 比較例 3 のイエロートナーは、イエロー着色剤として化合物 A のみを結着樹脂 100 質量部に対して 8.0 質量部用いたトナーである。比較例 3 は、体積平均粒径 (D_v) が $12.9 \mu\text{m}$ と大きく、かつ、粒径分布 (D_v/D_n) が 1.37 であり、粒径分布の広いトナーとなった。これらの結果から、化合物 A の添加量が 7.5 部を超える場合、得られるトナーの粒径が全体的に増大し、かつトナー粒子の粒径が不揃いになることが分かる。

また、比較例 3 は、色相角が 98.9° であるため、色相中の緑味の点では問題はない。しかし、比較例 3 は、彩度 C^* が 70.5 と低い。この彩度 C^* は、今回評価したトナー中最も低い。したがって、イエロー着色剤として化合物 A を単独で使用し、かつ紙面上トナーが 0.3 mg/cm^2 と従来よりも少ない場合には、色彩が特にくすむことが分かる。

[0098] 一方、実施例 1～3 のイエロートナーは、結着樹脂 100 質量部に対し、イエロー着色剤として、化合物 A を 2.0～4.5 質量部、化合物 B を 3.0～5.0 質量部それぞれ含むトナーである。実施例 1～3 は、体積平均粒径 (D_v) が $5.3 \sim 5.8 \mu\text{m}$ と小さく、かつ、粒径分布 (D_v/D_n) が 1.17～1.22 と狭い。したがって、実施例 1～3 のトナーは、所望の粒径を有しかつ狭い粒径分布であることが分かる。

また、実施例 1～3 は、彩度 C^* が 84.4 以上と高く、また、 a^* の絶対値が 11.0 以上と大きく、色相角が 97.4° 以上と大きい。したがって、結着樹脂 100 質量部に対し、イエロー着色剤として、化合物 A を 0.5～7.5 質量部、化合物 B を 0.5～8.0 質量部それぞれ含む実施例 1～3 のイエロートナーは、紙面上トナーが 0.3 mg/cm^2 と従来よりも少ない場合であっても、従来よりも鮮明な色彩を呈し、かつ色相が従来よりも緑味を増すことが分かる。

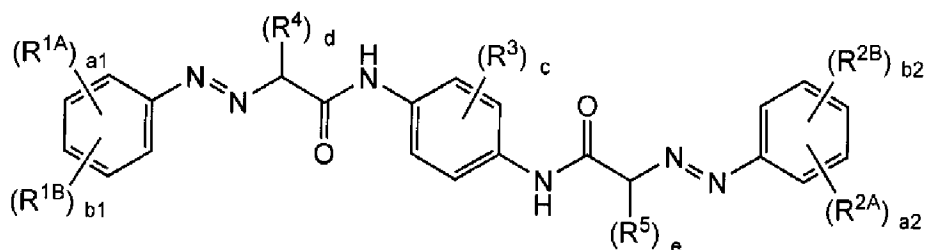
請求の範囲

[請求項1]

結着樹脂及びイエロー着色剤を含有するイエロートナーであって、
前記イエロー着色剤として、下記一般式（１）で表される化合物Ａ
、及び下記式（２）で表される化合物Ｂを含み、
前記結着樹脂１００質量部に対して、前記化合物Ａの含有量が０．
５～７．５質量部であり、前記化合物Ｂの含有量が０．５～８．０質
量部であることを特徴とするイエロートナー。

[化1]

一般式（１）



〔一般式（１）中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、及び R^{2B} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基（ $-\text{NHCOCH}_3$ ）、メチルエステル基（ $-\text{COOCH}_3$ ）又は１級アミド基（ $-\text{CONH}_2$ ）を表し、

R^3 はハロゲン原子を表し、

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、アセチルアミド基（ $-\text{NHCOCH}_3$ ）、アセチル基（ $-\text{COCH}_3$ ）、メチルエステル基（ $-\text{COOCH}_3$ ）又は１級アミド基（ $-\text{CONH}_2$ ）を表し、

a_1 及び b_1 はその和が１以上３以下となるような正の整数を表し、

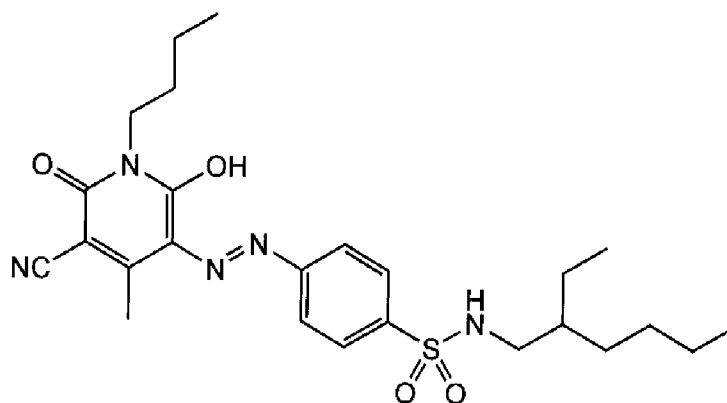
a_2 及び b_2 はその和が１以上３以下となるような正の整数を表し、

c は１以上３以下の整数を表し、

d 及び e は、それぞれ独立して、１又は２である。〕

[化2]

式(2)



[請求項2]

前記化合物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0.1～10.0であることを特徴とする請求項1に記載のイエロートナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/09(2006.01)i, C09B29/42(2006.01)i, C09B33/153(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)

G03G9/09, C09B29/42, C09B33/153

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-249493 A (Canon Inc.), 14 September 2001 (14.09.2001), (Family: none)	1-2
A	JP 2005-283725 A (Canon Inc.), 13 October 2005 (13.10.2005), (Family: none)	1-2
A	JP 2006-313302 A (Canon Inc.), 16 November 2006 (16.11.2006), (Family: none)	1-2
A	JP 3-276161 A (Kao Corp.), 06 December 1991 (06.12.1991), (Family: none)	1-2

☒ 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
25 May 2016 (25.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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/JP2016/059269

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-145625 A (Kao Corp.), 08 June 2006 (08.06.2006), (Family: none)	1-2
A	JP 2007-514804 A (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH), 07 June 2007 (07.06.2007), & US 2007/0125263 A1 & WO 2005/049737 A1 & EP 1689817 A1 & DE 10353127 A1 & CA 2545210 A1 & KR 2006/109466 A & CN 1878841 A	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/09(2006.01)i, C09B29/42(2006.01)i, C09B33/153(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（I P C））

Int.Cl. G03G9/09, C09B29/42, C09B33/153

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 2001-249493 A（キヤノン株式会社）2001.09.14,（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2005-283725 A（キヤノン株式会社）2005.10.13,（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2006-313302 A（キヤノン株式会社）2006.11.16,（ファミリーなし）	1-2

☒ 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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

野田 定文

2 H

9 7 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 3-276161 A (花王株式会社) 1991. 12. 06, (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2006-145625 A (花王株式会社) 2006. 06. 08, (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2007-514804 A (クラリアント・プロダクテ (ドイチュラント) ゲーエムベーハー) 2007. 06. 07, & US 2007/0125263 A1 & WO 2005/049737 A1 & EP 1689817 A1 & DE 10353127 A1 & CA 2545210 A1 & KR 2006/109466 A & CN 1878841 A	1-2