

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6965130号

(P6965130)

(45) 発行日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月22日 (2021. 10. 22)

(51) Int. Cl. F I  
**G03G 9/097 (2006.01)** G O 3 G 9/097 3 6 5  
**G03G 9/087 (2006.01)** G O 3 G 9/087 3 3 1  
**G03G 9/09 (2006.01)** G O 3 G 9/09

請求項の数 10 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2017-233024 (P2017-233024)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年12月5日 (2017. 12. 5)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2019-101279 (P2019-101279A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	令和1年6月24日 (2019. 6. 24)	(74) 代理人	100110870
審査請求日	令和2年12月3日 (2020. 12. 3)		弁理士 山口 芳広
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	大津 剛
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	岩崎 陽介
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー及びトナーキット

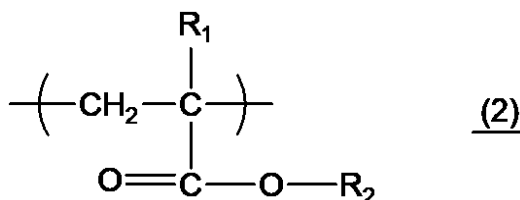
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであり、

前記ワックス分散剤が、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、下記式(2)：

【化1】



10

〔前記式(2)中、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$ は飽和脂環式基を表す。〕  
 で表されるモノマーユニットを有しており、

前記着色剤が、下記式(1)で示される化合物(1)を含有し、

前記マゼンタトナー粒子中の前記化合物(1)の含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上20.0質量部以下であり、

前記着色剤が、前記化合物(1)以外に、さらに、ナフトール系化合物、キナクリドン系化合物、及びそれらのレーキ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を

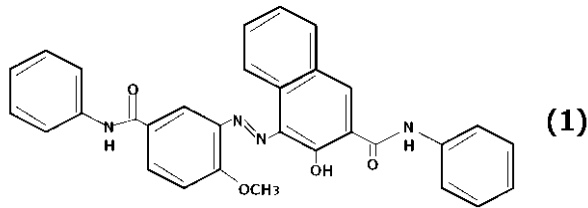
20

含有し、

透過型電子顕微鏡（TEM）観察による前記マゼンタトナー粒子の断面において、観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、

前記結晶の断面の長さが50nm以下であることを特徴とするマゼンタトナー。

【化2】



10

【請求項2】

前記結着樹脂が、非晶性ポリエステル樹脂を含有する請求項1に記載のマゼンタトナー。

【請求項3】

前記マゼンタトナー粒子中の前記結晶性ポリエステルの含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上15.0質量部以下である請求項1又は2に記載のマゼンタトナー。

【請求項4】

前記モノマーユニットが、シクロヘキシルアクリレートユニット又はシクロヘキシルメタクリレートユニットである請求項1～3のいずれか1項に記載のマゼンタトナー。

20

【請求項5】

シアントナー、ブラックトナー、イエロートナー、及びマゼンタトナーを有するトナーキットであり、

前記マゼンタトナーが、請求項1～4のいずれかに記載のマゼンタトナーであり、

前記ブラックトナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するブラックトナー粒子を有するブラックトナーであり、

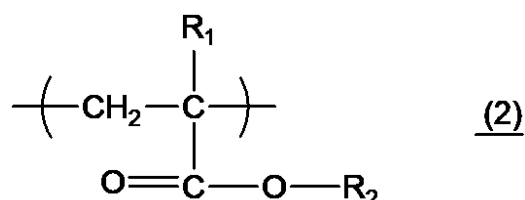
前記イエロートナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するイエロートナー粒子を有するイエロートナーであり、

30

前記シアントナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するシアントナー粒子を有するシアントナーであり、

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記ワックス分散剤が、それぞれ、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、それぞれ、下記式(2)：

【化3】



40

〔前記式(2)中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>は飽和脂環式基を表す。〕で表されるモノマーユニットを有しており、

透過型電子顕微鏡（TEM）観察による前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子の断面において、それぞれ、針状で観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、前記結晶の断面の長軸長さが、それぞれ、60nm以上250nm以下であることを特徴とするトナーキット。

【請求項6】

50

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記結着樹脂が、それぞれ、非晶性ポリエステル樹脂を含有する請求項 5 に記載のトナーキット。

【請求項 7】

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記結晶性ポリエステルの含有量が、それぞれ、前記結着樹脂 100 質量部に対して 1.0 質量部以上 15.0 質量部以下である請求項 5 又は 6 に記載のトナーキット。

【請求項 8】

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記モノマーユニットが、それぞれ、シクロヘキシルアクリレートユニット又はシクロヘキシルメタクリレートユニットである請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のトナーキット。

10

【請求項 9】

前記マゼンタトナー粒子中の前記着色剤の含有量が、前記結着樹脂 100 質量部に対して 5.0 質量部以上 20.0 質量部以下である請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のトナーキット。

【請求項 10】

前記マゼンタトナー粒子、前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記結晶性ポリエステルの溶解性パラメータ S P 1 と前記ワックス分散剤の溶解性パラメータ S P 2 が、それぞれ、下記式の間を満す請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のトナーキット。

20

$$0 \leq S P 1 - S P 2 \leq 1.3$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式、静電記録方式、静電印刷方式に用いられるマゼンタトナー及びトナーキットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式によるカラー画像形成技術の発展に伴い、更なる高画質化への要求はますます高まっている。高画質化を達成するためには、トナー粒子中での顔料の分散性を向上させ、トナー粒子中での顔料の着色能力を最大限に発揮させることが重要である。

30

フルカラー画像の場合、色材の 3 原色である、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーの 3 色の有彩色トナー、そして、それにブラックトナーを加えた 4 色のトナーで色再現を行う。

マゼンタトナーにおいては、イエロートナーを加えて人間の視覚感度が高い赤色を再現するために重要であるばかりか、複雑な色調を持つ人物像の肌色を再現する際には優れた現像性も要求される。

従来マゼンタトナーには、色再現性と着色力の観点から、キナクリドン系着色剤、ナフトール系着色剤を単独又は混合して用いることが知られている。着色剤を単独で用いたマゼンタトナーとしては、例えば、モノアゾ系ナフトール顔料を用いたトナーが提案されている（特許文献 1 参照）。

40

また、トナーの低温定着性を向上させるために、結着樹脂に結晶性ポリエステルを含有させたトナーが開発されている。トナー中に結晶性ポリエステルを含有させることで、定着温度で素早く溶融しながらも、定着温度までは硬さを維持できるため、保存安定性と耐久性を向上させることが可能である。

特許文献 2 では、トナー中の結晶性ポリエステルの結晶の長軸径を 0.5  $\mu\text{m}$  以上で、かつトナー径の 1/2 以下とすることで、低温定着性と耐ホットオフセットの両立を図っている。

これら開示技術からわかるように、トナー中における着色剤、結晶性ポリエステルの存在状態によりトナーの特性が大きく変化するため、その存在状態の制御は、着色剤と結晶

50

性ポリエステルを最大限に活かすための重要技術の一つとなっている。

特にマゼンタトナーに結晶性ポリエステルを含有させる場合、ナフトール系顔料は分散性に劣るものが多く、結晶性ポリエステルやその他の材料の分散をも阻害してしまうため、他色と比較して、低温定着性、及び耐ホットオフセット性、更には着色力に関して改善の余地を残していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-107147号公報

【特許文献2】特開2004-279476号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の課題を解決したマゼンタトナー及びトナーキットを提供することにある。具体的には、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、着色力に優れたマゼンタトナー及びトナーキットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

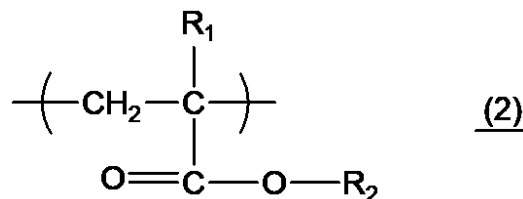
本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、着色力に優れたマゼンタトナー及びトナーキットを提供するためには、下記の構成が重要であることを見出し、本発明に至った。

20

すなわち、本発明は、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであり、

前記ワックス分散剤が、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、下記式(2)：

【化1】



30

【前記式(2)中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>は飽和脂環式基を表す。】  
で表されるモノマーユニットを有しており、

前記着色剤が、下記式(1)で示される化合物(1)を含有し、

前記マゼンタトナー粒子中の前記化合物(1)の含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上20.0質量部以下であり、

前記着色剤が、前記化合物(1)以外に、さらに、ナフトール系化合物、キナクリドン系化合物、及びそれらのレーキ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、

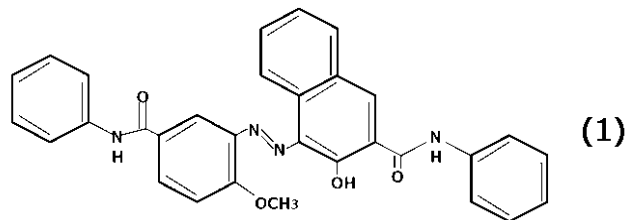
40

透過型電子顕微鏡(TEM)観察による前記マゼンタトナー粒子の断面において、観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、

前記結晶の断面の長さが50nm以下であることを特徴とするマゼンタトナーに関する。

【0006】

## 【化 2】



また、本発明は、シアントナー、ブラックトナー、イエロートナー、及びマゼンタトナーを有するトナーキットであり、

前記マゼンタトナーが上記構成のマゼンタトナーであり、

前記ブラックトナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するブラックトナー粒子を有するブラックトナーであり、

前記イエロートナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するイエロートナー粒子を有するイエロートナーであり、

前記シアントナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するシアントナー粒子を有するシアントナーであり、

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記ワックス分散剤が、それぞれ、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、それぞれ、上記式(2)で表わされるモノマーユニットを有しており、

透過型電子顕微鏡(TEM)観察による前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子の断面において、それぞれ、針状で観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、前記結晶の断面の長軸長さが、それぞれ、60nm以上250nm以下である

ことを特徴とするトナーキットに関する。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明のトナーを用いることにより、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、着色力に優れたマゼンタトナー及びトナーキットを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

【図1】本発明に用いられる熱球形化処理装置の概略的図である。

【図2】本発明のトナーの電子線透過型顕微鏡によるトナー断面における結晶性ポリエステルの結晶の分布図である。

【図3】本発明のトナーの電子線透過型顕微鏡によるトナー断面における結晶性ポリエステルの長軸長さと短軸長さを示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するマゼンタトナー粒子を有するマゼンタトナーであり、

前記ワックス分散剤が、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、飽和脂環式化合物由来の構造部位を有しており、

前記着色剤が、下記式(1)で示される化合物(1)を含有し、

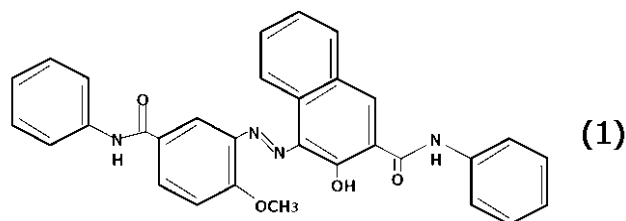
前記マゼンタトナー粒子中の前記化合物(1)の含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上20.0質量部以下であり、

前記着色剤が、前記化合物(1)以外に、さらに、ナフトール系化合物、キナクリドン系化合物、及びそれらのレーキ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、

透過型電子顕微鏡（TEM）観察による前記マゼンタトナー粒子の断面において、観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、前記結晶の断面の長さが50nm以下であることを特徴とする。

【0010】

【化2】



10

【0011】

本発明において、前記マゼンタトナーが、上記のような構造のワックス分散剤と、着色剤として化合物（1）を含有することにより、結晶性ポリエステルが微分散する。この理由について、本発明では以下のように考える。

【0012】

本発明のワックス分散剤は、ワックスと相互作用し、ワックスが分散する。また、化合物（1）は、ワックスと同様結晶であるため、分散したワックスと相互作用し、化合物（1）を含有する着色剤も分散する。同時に、化合物（1）はナフトール系化合物、キナクリドン系化合物及びそれらのレーキ化合物との相互作用が発現するので、更にワックスと顔料が微分散する。更に結晶性ポリエステルも結晶であるため、微分散したワックス及び顔料と相互作用し、結晶性ポリエステルも微分散する。

20

【0013】

本発明のマゼンタトナーは、結晶性ポリエステルが50nm以下で微分散していることで、低温定着性と耐ホットオフセット性が両立される。その理由としては、結晶として存在している結晶性ポリエステルがワックスの離型作用を補助するためであると考えている。

【0014】

本発明のマゼンタトナーは、これらの相互作用により、トナー中における化合物（1）を含む顔料の分散性が向上し、トナー中のワックス分散性を高めることで、定着時の耐ホットオフセット性に優れるものと推定している。この理由については以下のように考える。

30

【0015】

有機顔料表面は一般的に極性が低い。顔料の分子構造内に極性基を有しているものもあるが、顔料が結晶化する際には、極性基間の相互作用を中心にして分子が重なることが多いため、粒子表面に露出する極性基が少なくなるためである。したがって、極性基の少ない低エネルギー顔料表面は分散媒体中の極性基を吸着させる力が小さいために、安定な分散状態を保つことが困難である。

【0016】

化合物（1）は、ナフトール系顔料であり、両末端に同じアミノ基を持つため、顔料誘導体として作用しやすい。顔料誘導体とは、顔料近似骨格に、スルホン基、カルボキシ基、アミノ基などの極性基を直接導入した化合物のことであり、シナジストとも呼ばれている。顔料誘導体処理は、顔料表面に極性基を導入する処理であるため、顔料の分散性向上効果が得られる。さらに化合物（1）は、両末端に同じアミノ基を持つため、従来用いられてきたナフトール系顔料と比較して、ポリエステル樹脂との親和性が高い。そのため、顔料が再凝集しにくく、顔料自体の分散性が向上し、ワックスの分散阻害を抑制できていると考えられる。また、化合物（1）のような顔料誘導体は、官能基を持たないキナクリドン系顔料に極めて有効であり、他のナフトール系顔料との親和性も高く、これらのマゼンタ着色剤と組み合わせることで更にワックスの分散性が向上し、耐ホットオフセット性

40

50

、色再現性に優れたトナーを得ることができる。

【0017】

化合物(1)と組み合わせるナフトール系化合物、キナクリドン系化合物、及びそれらのレーキ化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0018】

ナフトール系化合物としては、C.I.ピグメントレッド31、147、150、184238、269などが挙げられる。

【0019】

キナクリドン系化合物としては、C.I.ピグメントレッド122、192、282、C.I.ピグメントバイオレット19などが挙げられる。

10

【0020】

ナフトール系化合物及びキナクリドン系化合物のレーキ化合物としては、C.I.ピグメントレッド48:2、48:3、48:4、57:1などが挙げられる。C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、282；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

20

【0021】

マゼンタ着色染料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121；C.I.ディスパースレッド9；C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27；C.I.ディスパーバイオレット1のような油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40；C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28のような塩基性染料。

【0022】

化合物(1)と組み合わせる他の化合物としては、ナフトール系化合物及びキナクリドン系化合物から選択される化合物が好ましく、ナフトール系顔料及びキナクリドン系顔料から選択される化合物がより好ましい。化合物(1)と併用した場合には、トナー粒子中での分散性が高まり、トナーの色再現性、定着時の耐ホットオフセット性が向上する。

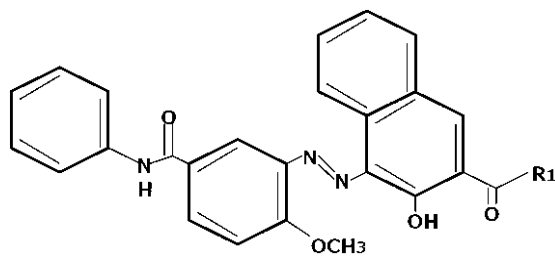
30

【0023】

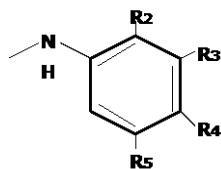
化合物(1)以外のナフトール系化合物としては、下記式(I)で示される化合物が挙げられる。

【0024】

## 【化 3】



(I)



(I-2)

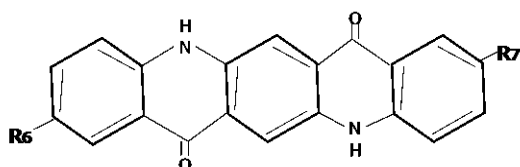
(式中、R<sub>1</sub>は、-NH<sub>2</sub>又は上記式(I-2)の基を表す。式(I-2)において、R<sub>2</sub>~R<sub>5</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、塩素原子、-NO<sub>2</sub>、炭素数1以上4以下のアルキル基(より好ましくはメチル基)、又は炭素数1以上4以下のアルコキシ基(より好ましくはメトキシ基)を表す。ただし、R<sub>2</sub>~R<sub>5</sub>の全てが水素原子である場合を除く。)

## 【0025】

キナクリドン系化合物としては、下記式(II)で示される化合物が挙げられる。

## 【0026】

## 【化 4】



(II)

(式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1以上4以下のアルキル基(より好ましくはメチル基)を表す。)

## 【0027】

なお、レーキ化合物としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、又はマンガンなどによる金属塩が挙げられる。

## 【0028】

さらに、本発明に係る化合物(1)は、従来公知の方法により、表面処理剤やロジン化合物で処理されていてもよい。特にロジン化合物による処理は顔料の再凝集を防止するので、トナー粒子中での顔料の分散性が向上し、更にはトナーの帯電性を好ましい状態にすることができる。

## 【0029】

ロジン化合物としては、トール油ロジン、ガムロジン、ロッドロジンのような天然ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンのような変性ロジン、スチレンアクリルロジンのような合成ロジン、更には、上記ロジンのアルカリ金属塩やエステル化合物を挙げることができる。

## 【0030】

特に、アビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、レボピマール酸及びパラストリン酸、及びこれらのアルカリ金属塩やエステル化合物が結着樹脂との相溶性の観点から好ましく、顔料の分散性を改善し、トナーの発色性が向上する。

## 【0031】

上記のようなロジン化合物により、着色剤を処理する方法としては、(1)ロジン化合物と着色剤を乾式混合した後、必要に応じて溶融混練等の熱処理を施す乾式混合法が挙げ

10

20

30

40

50



られる。また、(2)着色剤製造時の着色剤の合成溶液中にロジンのアルカリ水溶液を加えた後、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、又はマンガンのようなレーキ金属塩を添加し、ロジンを不溶化することで着色剤表面に被覆処理を施す湿式処理法が挙げられる。

【0032】

着色剤に対するロジン化合物の処理量は、着色剤(着色剤組成物)中のロジン化合物の量が1質量%以上40質量%以下、好ましくは5質量%以上30質量%、より好ましくは10質量%以上20質量%以下となる程度である。この処理量とすることによって、上記のような特性を一層良好なものとすることができる。

【0033】

本発明のマゼンタトナーにおける化合物(1)の含有量は、結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上20.0質量部以下である。1.0質量部以上3.0質量部以下がより好ましい。

【0034】

本発明のトナーキットは、シアントナー、ブラックトナー、イエロートナー、及び前記マゼンタトナーを有するトナーキットであり、

前記ブラックトナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するブラックトナー粒子を有するブラックトナーであり、

前記イエロートナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するイエロートナー粒子を有するイエロートナーであり、

前記シアントナーが、結着樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤及び結晶性ポリエステルを含有するシアントナー粒子を有するシアントナーであり、

前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子中の前記ワックス分散剤が、それぞれ、ポリオレフィンにスチレンアクリル系ポリマーがグラフト変性された重合体であって、前記スチレンアクリル系ポリマーが、それぞれ、飽和脂環式化合物由来のユニットを有しており、

透過型電子顕微鏡(TEM)観察による前記ブラックトナー粒子、前記イエロートナー粒子、及び前記シアントナー粒子の断面において、それぞれ、針状で観察される前記結晶性ポリエステルの結晶が分散しており、前記結晶の断面の長軸長さが、それぞれ、60nm以上250nm以下である。

【0035】

本発明において、ブラックトナー、イエロートナー及びシアントナーの結晶の断面の長軸長さが上記の範囲であることにより、低温定着性と、耐ホットオフセット性の両立が可能になる。

【0036】

本件では、マゼンタトナーと、ブラックトナー、イエロートナー及びシアントナーの結晶の断面が異なることで、トナーキットとして低温定着性、耐ホットオフセット性、及び着色力が均一になるため、好ましい。また、他色に対して、マゼンタトナーのみ結晶性ポリエステルの微分散させる必要があるのは、他色同様の着色力を出すために、着色剤の含有量を多くすることが望ましいためである。

【0037】

また、本発明のトナーキットにおいて、マゼンタトナーの着色剤含有量が結着樹脂100質量部に対して5.0質量部以上20.0質量部以下であることがさらに好ましい。

【0038】

本発明のトナーキットにおいて、トナー中の前記結晶性ポリエステルの溶解性パラメータSP1と前記ワックス分散剤の溶解性パラメータSP2が下記式の関係を満たすことが好ましい。

$$0 \leq SP1 - SP2 \leq 1.3$$

【0039】

両者の溶解性パラメータが上記関係を満たす場合、ワックス分散剤と結晶性ポリエステル

10

20

30

40

50

ルの親和性が向上し、ワックス及び結晶性ポリエステルの分散性が向上する。ワックスの分散性向上により耐ホットオフセット性が、結晶性ポリエステルの分散性向上により低温定着性がそれぞれ向上する。

【0040】

なお、前記溶解性パラメータは、Fedors法を用いて算出する。算出に使用する蒸発エネルギー ( $e_i$  [cal/mole]) とモル体積 ( $v_i$  [cal/mole]) は、井上稔著「接着の基礎理論」刊行会発行 第五章、R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 14, 147 (1974) に記載の数値である。また、本発明において、ポリマー構成単位の構造を元に計算を行っている。

【0041】

本発明のトナー用ワックス分散剤（以下、単にワックス分散剤ともいう）は、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体を含有するトナー用ワックス分散剤であって、前記スチレンアクリル系樹脂が、飽和脂環式化合物由来の構造部位を有している。

【0042】

本発明のワックス分散剤において、スチレンアクリル系樹脂部位が、トナー粒子を構成する樹脂と親和性を持ち、炭化水素化合物部位が、トナー粒子に含有されるワックスと親和性を持つ。このため、トナー粒子中でワックスを微分散させることができる。

【0043】

本発明のワックス分散剤は、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体を含有し、前記スチレンアクリル系樹脂が飽和脂環式化合物由来の構造部位を有している。

【0044】

前記炭化水素化合物は、特に限定されることはないが、トナー粒子中でのワックスとの親和性の観点から、後述する本発明のトナーに用いられるワックスから選択するとよい。

【0045】

前記炭化水素化合物は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定される最大吸熱ピークのピーク温度が 60 以上 110 以下であることが好ましい。また、前記炭化水素化合物は、重量平均分子量 (Mw) が 900 以上 50000 以下であることが好ましい。

【0046】

本発明においては、前記炭化水素化合物が、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、及びフィッシュアトロプシュワックスのような炭化水素系ワックスであることが好適に例示できる。

【0047】

また、前記ワックス分散剤の製造時の反応性の観点から、ポリプロピレンのように枝分かれ構造を持つことが好ましい。

【0048】

前記炭化水素化合物の含有割合は、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂がグラフト重合している重合体中に、5.0 質量% 以上 20.0 質量% 以下であることが好ましく、8.0 質量% 以上 12.0 質量% 以下であることがより好ましい。

【0049】

なお、本発明において、炭化水素化合物にスチレンアクリル系樹脂をグラフト重合させる方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

【0050】

本発明のワックス分散剤において、スチレンアクリル系樹脂は、飽和脂環式化合物由来の構造部位を有していれば特に限定されることはない。

【0051】

例えば、スチレンアクリル系樹脂が、下記式 (2) で表されるモノマーユニットを有する態様が挙げられる。

10

20

30

40

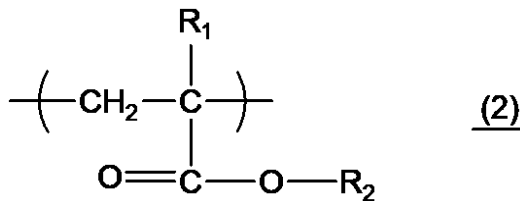
50

【 0 0 5 2 】

ここで、モノマーユニットとは、ポリマー中のモノマー物質の反応した形態をいう。

【 0 0 5 3 】

【 化 6 】



10

[ 前記式 ( 2 ) 中、 $\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$  は飽和脂環式基を表す。 ]

【 0 0 5 4 】

上記  $\text{R}_2$  における飽和脂環式基としては、飽和脂環式炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数 3 以上 18 以下の飽和脂環式炭化水素基、さらに好ましくは炭素数 4 以上 12 以下の飽和脂環式炭化水素基である。飽和脂環式炭化水素基には、シクロアルキル基、縮合多環炭化水素基、橋かけ環炭化水素基、スピロ炭化水素基などが包含される。

【 0 0 5 5 】

このような飽和脂環式基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、トリシクロデカニル基、デカヒドロ-2-ナフチル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル基、ペンタシクロペンタデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、ジシクロペンタニル基、トリシクロペンタニル基などを挙げることができる。

20

【 0 0 5 6 】

また、飽和脂環式基は、置換基としてアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基などを有することもできる。前記アルキル基としては、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基が好ましい。

【 0 0 5 7 】

これらの飽和脂環式基のうち、シクロアルキル基、縮合多環炭化水素基、橋かけ環炭化水素基が好ましく、炭素数 3 以上 18 以下のシクロアルキル基、置換又は非置換のジシクロペンタニル基、置換又は非置換のトリシクロペンタニル基がより好ましく、炭素数 4 以上 12 以下のシクロアルキル基がさらに好ましく、炭素数 6 以上 10 以下のシクロアルキル基が特に好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

なお、置換基の位置及び数は任意であり、置換基を 2 以上有する場合、前記置換基は同一でも異なってもよい。

【 0 0 5 9 】

本発明において、式 ( 2 ) で表されるモノマーユニットの含有割合は、前記スチレンアクリル系樹脂を構成する全モノマーユニットを基準として、1.5 mol % 以上 45.0 mol % 以下であることが好ましく、3.0 mol % 以上 25.0 mol % 以下であることがより好ましい。

40

【 0 0 6 0 】

上記スチレンアクリル系樹脂は、飽和脂環式化合物由来の構造部位を有するビニル系モノマー ( a ) の単独重合体でもよいが、その他のモノマー ( b ) との共重合体であってもよい。

【 0 0 6 1 】

前記ビニル系モノマー ( a ) としては、シクロプロピルアクリレート、シクロブチルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘブチルアクリレート、シクロオクチルアクリレート、シクロプロピルメタクリレート、シクロブチルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート

50

、シクロヘプチルメタクリレート、シクロオクチルメタクリレート、ジヒドロシクロペンタジエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレートなどのモノマー及びこれらの併用が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

これらの中でも、疎水性の観点から、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘプチルアクリレート、シクロオクチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘプチルメタクリレート、シクロオクチルメタクリレートが好ましい。

【 0 0 6 3 】

前記その他のモノマー（b）としては、スチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどのスチレン系モノマー；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸のアルキルエステル（前記アルキルの炭素数が1以上18以下）；酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；ビニルメチルエーテルのようなビニルエーテル系モノマー；塩化ビニルのようなハロゲン元素含有ビニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどのジエン系モノマー及びこれらの併用が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

また、極性調整のため、酸基や水酸基を付加するモノマーを前記共重合体の構成成分として含有してもよい。酸基や水酸基を付加するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、アクリル酸2エチルヘキシルなどが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

本発明において、上記スチレンアクリル系樹脂は、下記式（3）で表されるモノマーユニットを有することが、トナーの低温定着性の観点から好ましい。

【 0 0 6 6 】

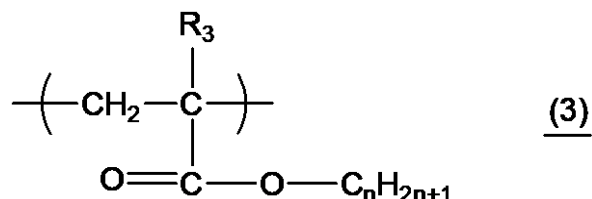
上記スチレンアクリル系樹脂が、式（3）で表されるモノマーユニットを有する場合、前記ワックス分散剤のガラス転移温度（*T<sub>g</sub>*）が低下する傾向にある。その結果、前記ワックス分散剤がトナー粒子に含有された場合、トナーが高温高湿下に放置されても帯電性が低下せず、かつ、低温定着性がさらに向上する。

【 0 0 6 7 】

本発明において、式（3）で表されるモノマーユニットの含有割合は、前記スチレンアクリル系樹脂を構成する全モノマーユニットを基準として、5.0mol%以上30.0mol%以下であることが好ましく、10.0mol%以上20.0mol%以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 8 】

【化7】



〔前記式（3）中、*R<sub>3</sub>*は水素原子又はメチル基を表し、*n*は1以上18以下の整数を表す（*n*は、3以上12以下の整数であることが好ましい。）〕

【 0 0 6 9 】

前記ワックス分散剤の酸価は、5mg KOH/g以上50mg KOH/g以下であることが好ましく、15mg KOH/g以上35mg KOH/g以下であることがより好ましい。

## 【0070】

前記ワックス分散剤の酸価が上記の範囲内である場合、トナー中のワックス分散剤と樹脂の親和性がより向上し、トナー中のワックス分散性がより向上する。また、トナー粒子の疎水性が適切となり、高温高湿下での帯電性がより向上する。

## 【0071】

本発明のトナーは、結着樹脂、ワックス及び上記トナー用ワックス分散剤を含有するトナー粒子を有するものであり、前記結着樹脂が、非晶性ポリエステル樹脂を含有することが好ましい。

## 【0072】

前記結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いた場合、ポリエステル樹脂とワックスとの相溶性は低い。そのため、ワックスをそのままの状態で添加してトナー粒子に含有させた場合には、トナー粒子中にワックスが偏析して存在し、遊離ワックスなども発生することから、結果的に帯電不良などの不具合が発生し、好ましくない場合があった。

10

## 【0073】

一方、本発明のトナーが上述のトナー用ワックス分散剤を含有し、また、結着樹脂と共に結晶性ポリエステルを含有することで、トナー粒子中のワックス及び結晶性ポリエステルの分散状態が制御される。その結果、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性を満足しつつ、帯電性が厳しい状況下においても、十分な帯電性を発揮することができる。

## 【0074】

20

トナー粒子における上記結晶性ポリエステルの含有量は、上記非晶性ポリエステル樹脂100質量部に対して、1.0質量部以上15.0質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以上10.0質量部以下であることがより好ましい。

## 【0075】

結晶性ポリエステルの含有量が上述の範囲であると、低温定着性が向上する。すなわち、結晶性ポリエステルの含有量が15.0質量部以下であることで、トナー粒子中に結晶性ポリエステルを微分散させやすく、低温定着性が向上する。

## 【0076】

また、トナー粒子における上記トナー用ワックス分散剤の含有量は、上記非晶性ポリエステル樹脂100.0質量部に対して、2.0質量部以上15.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以上7.5質量部以下であることがより好ましい。

30

## 【0077】

本発明において、結着樹脂と共に結晶性ポリエステルを含有する。本発明において、「結晶性」とは、示差走査熱量測定(DSC)において吸熱ピークが観測されるものである。

## 【0078】

上記結晶性ポリエステルは、2価以上の多価カルボン酸とジオールの反応により得ることができる。その中でも、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮重合して得られる樹脂であることが、結晶化度が高く好ましい。また、本発明において結晶性ポリエステルは、1種類のみを用いても、複数種を併用してもよい。

40

## 【0079】

本発明において、結晶性ポリエステルは、炭素数2以上22以下の脂肪族ジオール及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するアルコール成分と、炭素数2以上22以下の脂肪族ジカルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するカルボン酸成分とを縮重合して得られる樹脂であることが好ましい。

## 【0080】

その中でも、上記結晶性ポリエステルは、炭素数6以上12以下の脂肪族ジオール及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するアルコール成分と、炭素数6以上12以下の脂肪族ジカルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選

50

ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有するカルボン酸成分とを縮重合して得られる結晶性ポリエステルであることが、低温定着性と耐ブロッキング性の観点からより好ましい。

【0081】

上記炭素数 2 以上 22 以下（好ましくは炭素数 6 以上 12 以下）の脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、鎖状（好ましくは直鎖状）の脂肪族ジオールであるといよい。

【0082】

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - ブタジエングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、及び 1, 12 - ドデカンジオールが挙げられる。

10

【0083】

これらの中でも、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、及び 1, 12 - ドデカンジオールなどのような直鎖脂肪族ジオールが好ましく例示される。

【0084】

本発明において、誘導体としては、上記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、上記ジオールをエステル化した誘導体が挙げられる。

20

【0085】

本発明において、結晶性ポリエステルを構成するアルコール成分において、上記炭素数 2 以上 22 以下（好ましくは炭素数 6 以上 12 以下）の脂肪族ジオール及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物が、全アルコール成分に対して、50 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましい。

【0086】

本発明において、上記脂肪族ジオール以外の多価アルコールを用いることもできる。

【0087】

前記多価アルコールのうち、上記脂肪族ジオール以外のジオールとしては、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A などの芳香族アルコール；1, 4 - シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

30

【0088】

また、前記多価アルコールのうち 3 価以上の多価アルコールとしては、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンなどの芳香族アルコール；ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、及びトリメチロールプロパンなどの脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0089】

さらに、本発明において、結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に 1 価のアルコールを用いてもよい。前記 1 価のアルコールとしては、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、n - ヘキサノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。

40

【0090】

一方、上記炭素数 2 以上 22 以下（好ましくは炭素数 6 以上 12 以下）の脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、鎖状（好ましくは直鎖状）の脂肪族ジカルボン酸であるといよい。

【0091】

例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカル

50

ボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸が挙げられる。

【0092】

これらの酸無水物又は低級アルキルエステルを加水分解したものなども含まれる。

【0093】

本発明において、誘導体としては、上記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、上記ジカルボン酸成分の酸無水物、ジカルボン酸成分をメチルエステル化、エチルエステル化、又は酸クロライド化した誘導体が挙げられる。

【0094】

本発明において、結晶性ポリエステル樹脂を構成するカルボン酸成分において、上記炭素数2以上22以下（好ましくは炭素数6以上12以下）の脂肪族ジカルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物が、全カルボン酸成分に対して、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

【0095】

本発明において、上記脂肪族ジカルボン酸以外の多価カルボン酸を用いることもできる。前記多価カルボン酸のうち、上記脂肪族ジカルボン酸以外の2価のカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸；n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸などの脂肪族カルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物又は低級アルキルエステルなども含まれる。

【0096】

また、その他の多価カルボン酸において、3価以上の多価カルボン酸としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、及びピロメリット酸などの芳香族カルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパンなどの脂肪族カルボン酸が挙げられ、これらの酸無水物又は低級アルキルエステルなどの誘導体なども含まれる。

【0097】

さらに、本発明において、結晶性ポリエステルの特性を損なわない程度に1価のカルボン酸を用いてもよい。前記1価のカルボン酸としては、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ビフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸などが挙げられる。

【0098】

本発明において、結晶性ポリエステルは、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。例えば、上記カルボン酸成分とアルコール成分とをエステル化反応、又はエステル交換反応させた後、減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って縮重合反応させることで結晶性ポリエステルを得ることができる。

【0099】

上記エステル化又はエステル交換反応は、必要に応じて硫酸、チタンブトキサイド、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチルスズオキサイド、酢酸マンガン、及び酢酸マグネシウムなどの通常のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いて行うことができる。

【0100】

また、上記縮重合反応は、通常の重合触媒、例えばチタンブトキサイド、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチルスズオキサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、及び二酸化ゲルマニウムなど公知の触媒を使用して行うことができる。重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、適宜に決めればよい。

【0101】

エステル化若しくはエステル交換反応、又は重縮合反応において、得られる結晶性ポリエステルの強度を上げるために全モノマーを一括に仕込むことや、低分子量成分を少なくするために2価のモノマーを先ず反応させた後、3価以上のモノマーを添加して反応させ

10

20

30

40

50

たりするなどの方法を用いてもよい。

【0102】

本発明において、結晶性ポリエステルを使用することにより、トナーの低温定着性が良化する理由は、以下のように考えている。

【0103】

結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステル樹脂とが相溶し、非晶性ポリエステル樹脂の分子鎖の間隔を広げ、分子間力が弱めることで、トナーのガラス転移温度（ $T_g$ ）を大幅に低下させ、溶融粘度を低い状態にするためである。

【0104】

結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステル樹脂との相溶性を高めるためには、結晶性ポリエステルを構成する脂肪族ジオール及び／又は脂肪族ジカルボン酸の炭素数を短くし、エステル基濃度を高め、極性を高めるとよい。

【0105】

しかし、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が大幅に低下したトナーにおいても、高温高湿環境下での使用や輸送などにおける耐ブロッキング性を確保する必要がある。そのためには、高温高湿下にトナーがさらされた場合には、相溶していたトナー中の結晶性ポリエステルの再結晶化させ、トナーのガラス転移温度（ $T_g$ ）を非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）付近まで戻す必要がある。

【0106】

ここで、結晶性ポリエステル樹脂のエステル基濃度が高く、非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステルの相溶性があまりにも高いと、結晶性ポリエステルの再結晶化させることが難しくなり、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向となる。

【0107】

以上のことから、低温定着性と耐ブロッキング性の両立の観点から、結晶性ポリエステルの構成する、脂肪族ジオールの炭素数が6以上12以下であり、脂肪族ジカルボン酸の炭素数が6以上12以下であることが好ましい。

【0108】

さらに、本発明において、上記ワックス分散剤と結晶性ポリエステルの併用することで、低温定着性がさらに向上する。

【0109】

一般的に結晶性ポリエステルのような可塑剤は、上述のように、非晶性ポリエステル樹脂の空隙に入り込むことで非晶性ポリエステル樹脂が規則正しく配向するのを阻害し、可塑効果を発揮する。したがって、可塑剤は嵩高い側鎖をもつものが有用な特性を示すことが多い。

【0110】

本発明のワックス分散剤は、嵩高い飽和脂環式化合物由来の構造部位を有しているため、トナー中でワックス分散剤と結晶性ポリエステルとが相互作用することによって、嵩高い側鎖をもつような可塑剤となっているものと推測される。このため、本発明において、ワックス分散剤と結晶性ポリエステルとを併用することで、低温定着性がさらに向上するものと考えられる。

【0111】

本発明において、結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂を含有することが好ましい。前記結着樹脂中の非晶性ポリエステル樹脂の含有割合は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

【0112】

非晶性ポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステルと同様、通常のポリエステル合成法に従って製造することができる。

【0113】

非晶性ポリエステル樹脂の製造に用いられるモノマーとしては、多価アルコール（2価

10

20

30

40

50



又は 3 価以上のアルコール)と、多価カルボン酸(2 価又は 3 価以上のカルボン酸)及びそれらの酸無水物又はそれらの低級アルキルエステルとが挙げられる。

【0114】

ここで、分岐ポリマーを作製する場合には、非晶性ポリエステル樹脂の分子内において部分架橋することが有効であり、そのためには、3 価以上の多官能化合物を使用するとよい。すなわち、モノマーとして、3 価以上のカルボン酸及びその酸無水物又はその低級アルキルエステル、及び/又は 3 価以上のアルコールを含めるとよい。

【0115】

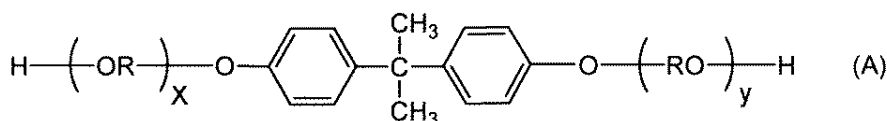
非晶性ポリエステル樹脂の製造に用いられる多価アルコール及び多価カルボン酸としては、以下が例示できる。

【0116】

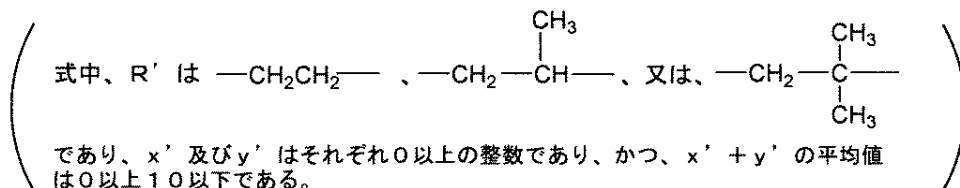
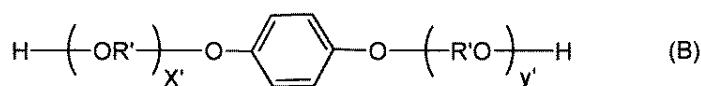
2 価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、水素化ビスフェノール A、下記式 (A) で表されるビスフェノール及びその誘導体; 及び下記式 (B) で表されるジオール類。

【0117】

【化 7】



(式中、R はエチレン又はプロピレン基であり、x 及び y は、それぞれ 0 以上の整数であり、かつ、x + y の平均値は 0 以上 10 以下である。)



【0118】

2 価のカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n - オクテニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、及びイソオクチルコハク酸が挙げられる。また、これらの酸無水物及び低級アルキルエステルを用いてもよい。

【0119】

これらのうち、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、アジピン酸、n - ドデセニルコハク酸が好ましく用いられる。

【0120】

3 価以上のアルコールとしては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、及び 1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

## 【 0 1 2 1 】

これらのうち、グリセロール、トリメチロールプロパン、及びペンタエリスリトールが好適に例示できる。

## 【 0 1 2 2 】

3価以上のカルボン酸は、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸が挙げられる。また、これらの酸無水物及び低級アルキルエステルを用いてもよい。

10

## 【 0 1 2 3 】

これらのうち、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。

## 【 0 1 2 4 】

上記2価のアルコール及び3価以上のアルコールは、単独であるいは複数を併用して用いることができる。同様に、上記2価のカルボン酸及び3価以上のカルボン酸は、単独であるいは複数を併用して用いることができる。

## 【 0 1 2 5 】

本発明において、上記非晶性ポリエステル樹脂はハイブリッド樹脂であってもよい。例えば、非晶性ポリエステル樹脂と、ビニル系樹脂又はビニル系共重合体とが化学的に結合することにより得られるハイブリッド樹脂が挙げられる。

20

## 【 0 1 2 6 】

この場合、ハイブリッド樹脂における、非晶性ポリエステル樹脂の含有割合が、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

## 【 0 1 2 7 】

非晶性ポリエステル樹脂と、ビニル系樹脂又はビニル系共重合体とのハイブリッド樹脂を製造する方法としては、ビニル系樹脂又はビニル系共重合体、及び、ポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方、又は両方の樹脂の重合反応を行う方法が挙げられる。

30

## 【 0 1 2 8 】

非晶性ポリエステル樹脂を構成するモノマーのうち、ビニル系樹脂又はビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸のような不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。

## 【 0 1 2 9 】

ビニル系樹脂又はビニル系共重合体を構成するモノマーのうち、非晶性ポリエステル樹脂と反応し得るものとしては、例えば、カルボキシ基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸エステル類又はメタクリル酸エステル類が挙げられる。

## 【 0 1 3 0 】

また、本発明において、本発明の効果を損なわない程度に、結着樹脂として、非晶性ポリエステル樹脂以外の樹脂を用いることもできる。

40

## 【 0 1 3 1 】

前記樹脂としては、特に限定されることはなく、トナーの結着樹脂として使用されている樹脂が挙げられる。例えば、ビニル系樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが挙げられる。

## 【 0 1 3 2 】

本発明において、非晶性ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲ

50

ルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量分布において、ピーク分子量が、4000以上13000以下であることが好ましい。上記範囲を満たすことは、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。

【0133】

また、非晶性ポリエステル樹脂の酸価は、2mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電性の観点から好ましい。

【0134】

さらに、非晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は、2mg KOH/g以上20mg KOH/g以下であることが、低温定着性と耐ブロッキング性の観点から好ましい。

【0135】

本発明において、非晶性ポリエステル樹脂は、ピーク分子量が4500以上7000以下である低分子量の非晶性ポリエステル樹脂C、及び、ピーク分子量が8500以上9500以下である高分子量の非晶性ポリエステル樹脂Bを含有する態様もある。

【0136】

この場合、高分子量の非晶性ポリエステル樹脂Bと低分子量の非晶性ポリエステル樹脂Cの混合比率（B/C）は、質量基準で10/90以上60/40以下であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。

【0137】

高分子量の非晶性ポリエステル樹脂Bのピーク分子量は、8500以上9500以下であることが、耐ホットオフセット性の観点から好ましい。また、高分子量の非晶性ポリエステル樹脂Bの酸価は、10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電性の観点から好ましい。

【0138】

低分子量の非晶性ポリエステル樹脂Cのピーク分子量は、4500以上7000以下であることが、低温定着性の観点から好ましい。また、低分子量の非晶性ポリエステル樹脂Cの酸価は、10mg KOH/g以下であることが、高温高湿環境下における帯電性の観点から好ましい。

【0139】

なお、上記酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。樹脂の酸価は、JIS K0070-1992に準じて測定する。

【0140】

本発明において、トナー粒子はワックスを含有する。前記ワックスとしては、以下のものが挙げられる。

【0141】

低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アルキレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、及びフィッシュアトロブシュワックスのような炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスのような炭化水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合体；カルナバワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの。

【0142】

さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、及びモンタン酸のような飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エロステアリン酸、及びバリナリン酸のような不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、及びメリシルアルコールのような飽和アルコール類；ソルビトールのような多価アルコール類；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、及びモンタン酸のような脂肪酸類と、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、及びメリシルアルコールのようなアルコール類とのエステル類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、及びラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチ

10

20

30

40

50

レンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、及びヘキサメチレンビスステアリン酸アミドのような飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、及びN, N' ジオレイルセバシン酸アミドのような不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、及びN, N' ジステアリルイソフタル酸アミドのような芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、及びステアリン酸マグネシウムのような脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸のようなビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドのような脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物。

10

#### 【0143】

これらのワックスの中でも、低温定着性、及び耐ホットオフセット性を向上させるという観点で、低分子量ポリプロピレン、パラフィンワックス、及びフィッシュートロブシュワックスのような炭化水素系ワックス、又は、カルナバワックスのような脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。本発明においては、耐ホットオフセット性がより向上する点で、炭化水素系ワックスがより好ましい。

#### 【0144】

本発明において、ワックスの含有量は、結着樹脂100.0質量部に対して、1.0質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

20

#### 【0145】

さらに本発明において、トナー粒子におけるワックスと、上記トナー用ワックス分散剤の含有量（質量部）の関係は、 $0.5 \leq (\text{ワックス分散剤}) / (\text{ワックス}) \leq 2.5$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $1.0 \leq (\text{ワックス分散剤}) / (\text{ワックス}) \leq 1.5$ である。

#### 【0146】

また、ワックスの示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される最大吸熱ピークのピーク温度は、45℃以上140℃以下であることが好ましく、70℃以上100℃以下であることがより好ましい。ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度が上記範囲内である場合、トナーの耐ブロッキング性と耐ホットオフセット性を両立させる観点からより好ましい。

30

#### 【0147】

本発明のマゼンタトナーに係る着色剤はすでに述べた通りであり、本発明のトナーキットにおけるブラックトナー、シアントナー、イエロートナーに用いられる着色剤としては、以下のものが挙げられる。

#### 【0148】

ブラックトナー用着色剤としては、カーボンブラック；イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤とを用いて黒色に調色したものが挙げられる。着色剤には、顔料を単独で使用してもかまわないが、染料と顔料とを併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

40

#### 【0149】

シアントナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー2、3、15；2、15；3、15；4、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

#### 【0150】

シアントナー用染料としては、C.I.ソルベントブルー70がある。

#### 【0151】

イエロートナー用顔料としては、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、2

50

3、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C．I．バットイエロー1、3、20。

【0152】

イエロートナー用染料としては、C．I．ソルベントイエロー162がある。

【0153】

上記着色剤の含有量は、結着樹脂100.0質量部に対して、0.1質量部以上30.0質量部以下であることが好ましい。

【0154】

本発明において、トナー粒子は、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよい。

10

【0155】

前記荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して保持できる芳香族カルボン酸の金属化合物が好ましい。

【0156】

ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物、ナフトエ酸金属化合物、ジカルボン酸金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、スルホン酸塩又はスルホン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、カルボン酸塩又はカルボン酸エステル化合物を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。

20

【0157】

ポジ系荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、前記四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0158】

荷電制御剤は、トナー粒子に対して内添してもよいし外添してもよい。

【0159】

荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100.0質量部に対して、0.2質量部以上10.0質量部以下であることが好ましい。

【0160】

本発明のトナーは、必要に応じて無機微粒子を含有してもよい。前記無機微粒子は、トナー粒子に内添してもよいし、外添剤としてトナー粒子と混合してもよい。

30

【0161】

外添剤として含有する場合は、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子のような無機微粒子が好ましい。

【0162】

前記無機微粒子は、シラン化合物、シリコンオイル又はそれらの混合物のような疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0163】

前記無機微粒子がトナーの流動性向上のために使用される場合は、その比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。一方、前記無機微粒子がトナーの耐久性向上のために使用される場合は、その比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

40

【0164】

前記流動性向上や耐久性向上を両立させるためには、比表面積が上記範囲の無機微粒子を併用してもよい。

【0165】

前記無機微粒子を外添剤として含有させる場合は、トナー粒子100.0質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが好ましい。トナー粒子と無機微粒子との混合は、ヘンシェルミキサーのような公知の混合機を用いるとよい。

【0166】

50

本発明のトナーは、一成分系現像剤としても使用できるが、ドット再現性をより向上させるために、また、長期にわたり安定した画像を供給するために、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることもできる。

【0167】

磁性キャリアとしては、例えば、酸化鉄；鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、及び希土類のような金属粒子、それらの合金粒子、それらの酸化物粒子；フェライトなどの磁性体；磁性体と、この磁性体を分散した状態で保持するバインダー樹脂とを含有する磁性体分散樹脂キャリア（いわゆる樹脂キャリア）；など、一般に公知のものを使用できる。

【0168】

本発明のトナーを磁性キャリアと混合して二成分系現像剤として使用する場合、磁性キャリアとトナーの混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度が、2質量％以上15質量％以下であることが好ましく、より好ましくは4質量％以上13質量％以下である。

【0169】

本発明において、トナー粒子の製造方法は特に限定されることはないが、上記ワックス分散剤の効果を十分に発揮するためには、溶融混練法、又は、乳化凝集法を用いることが好ましい。また、ワックス分散性の観点を含めると、溶融混練法を用いることがより好ましい。

【0170】

ここで、溶融混練法とは、結着樹脂、結晶性ポリエステル、ワックス、及びトナー用ワックス分散剤を含有する混合物を溶融及び混練して溶融混練物を得る工程（以下、単に溶融混練工程ともいう）を含む、トナー粒子の製造方法である。トナー粒子が溶融混練工程を経て製造されることで、ワックスの分散性が向上する。

【0171】

前記溶融混練工程では、熱とシアによって、トナー粒子の原材料（特に結着樹脂、ワックス分散剤及びワックス）がしっかりと混合されるために、トナー粒子中のワックスの分散性が向上する。その結果、トナー粒子中でワックスが微分散し、耐ホットオフセット性が向上する。

【0172】

また、トナーが高温高湿下に放置されても、前記ワックス分散剤が、ワックスのトナー粒子表面への溶出を抑制し、トナーの耐ブロッキング性が向上し、かつ、帯電性が低下しない。

【0173】

本発明において、トナー粒子の製造方法は、上記溶融混練工程において得られた溶融混練物を冷却後、粉碎して得られた樹脂粒子を熱処理する工程（以下、単に熱処理工程ともいう）を含むことが好ましい。熱処理工程を実施することで、従来のワックス分散剤を使用したときと比較して、帯電性及び耐ブロッキング性が向上する。

【0174】

通常、熱処理工程を実施した場合、付着性の高いワックスがトナー粒子表面に溶出するため、トナーの耐ブロッキング性は低下し、かつ、トナーの流動性低下に起因した帯電不良が起こる。

【0175】

しかし、本発明のワックス分散剤を含有するトナー粒子を熱処理した場合、ワックスと同時に疎水性のワックス分散剤がトナー粒子表面に移行するために、高温高湿下でもトナーの流動性が悪化せず、帯電性が悪化しない。また、本発明のワックス分散剤は嵩高い飽和脂環式化合物由来の構造部位を有しているため、熱処理時にワックスの溶出が抑制され、トナーの耐ブロッキング性が向上する。

【0176】

以下、溶融混練法を用いたトナー粒子の製造手順について説明する。

【0177】

10

20

30

40

50

まず、原料混合工程では、トナー原料として、非晶性ポリエステル樹脂を含有する結着樹脂、着色剤、ワックス、結晶性ポリエステル、並びに、トナー用ワックス分散剤などを所定量秤量して配合し、混合する。

【0178】

前記混合に使用される装置の一例としては、ヘンシェルミキサー（日本コークス社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）などがある。

【0179】

次に、得られた混合物を熔融及び混練して、樹脂類を熔融し、その中に着色剤、ワックス及びトナー用ワックス分散剤などを分散させる（熔融混練工程）。

10

【0180】

熔融混練に使用される装置の一例としては、TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）などが挙げられる。連続生産できるなどの優位性から、バッチ式練り機よりも、1軸又は2軸押出機といった連続式の練り機が好ましい。

【0181】

次に、得られた熔融混練物は、2本ロールなどで圧延され、水冷などで冷却する。

【0182】

得られた冷却物は、所望の粒径にまで粉碎される。まず、クラッシャー、ハンマーミル、又はフェザーミルなどで粗粉碎され、さらに、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、スーパーローター（日清エンジニアリング社製）などで微粉碎され、樹脂粒子を得る。

20

【0183】

得られた樹脂粒子は、所望の粒径に分級して、トナー粒子としてもよい。分級に使用される装置としては、ターボブレックス、ファカルティ、TSP、TTSP（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）などがある。

【0184】

また、得られた樹脂粒子に熱処理を実施して、トナー粒子としてもよい。

【0185】

30

さらに、熱処理の実施後に粗大な粒子が存在する場合、必要に応じて、分級又は篩分によって粗大粒子を除去してもよい。分級に使用される装置としては、上記装置が挙げられる。一方、篩分に使用される装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ハイボルター（東洋ハイテック社製）などが挙げられる。

【0186】

一方、上記熱処理工程の前に、得られた樹脂粒子に、必要に応じて無機微粒子などを添加しても構わない。

【0187】

以下、図1に示す熱処理装置を用いて、樹脂粒子に熱処理を実施する方法を具体的に例示する。

40

【0188】

原料定量供給手段1により定量供給された樹脂粒子は、圧縮気体流量調整手段2により調整された圧縮気体によって、原料供給手段の鉛直線上に設置された導入管3に導かれる。導入管3を通過した混合物は、原料供給手段の中央部に設けられた円錐状の突起状部材4により均一に分散され、放射状に広がる8方向の供給管5に導かれ熱処理が行われる処理室6に導かれる。

【0189】

このとき、処理室6に供給された樹脂粒子は、処理室6内に設けられた樹脂粒子の流れを規制するための規制手段9によって、その流れが規制される。このため処理室6に供給

50

された樹脂粒子は、処理室 6 内を巡回しながら熱処理された後、冷却される。

【0190】

供給された樹脂粒子を熱処理するための熱風は、熱風供給手段 7 から供給され、分配部材 12 で分配され、熱風を巡回させるための巡回部材 13 により、処理室 6 内に熱風を螺旋状に巡回させて導入される。その構成としては、熱風を巡回させるための巡回部材 13 が、複数のブレードを有しており、その枚数や角度により、熱風の巡回を制御することができる（なお、11 は熱風供給手段出口を示す）。処理室 6 内に供給される熱風は、熱風供給手段 7 の出口部における温度が 100 以上 300 以下であることが好ましく、130 以上 170 以下であることがより好ましい。熱風供給手段 7 の出口部における温度が上記の範囲内であれば、樹脂粒子を加熱しすぎることによる粒子の融着や合一を防止しつつ、粒子を均一に処理することが可能となる。

10

【0191】

熱風は熱風供給手段 7 から供給される。さらに熱処理された熱処理樹脂粒子は冷風供給手段 8 から供給される冷風によって冷却される。冷風供給手段 8 から供給される冷風の温度は -20 以上 30 以下であることが好ましい。冷風の温度が上記の範囲内であれば、熱処理樹脂粒子を効率的に冷却することができ、樹脂粒子の均一な熱処理を阻害することなく、熱処理樹脂粒子の融着や合一を防止することができる。また、冷風の絶対水分量は、 $0.5 \text{ g/m}^3$  以上  $15.0 \text{ g/m}^3$  以下であることが好ましい。

【0192】

次に、冷却された熱処理樹脂粒子は、処理室 6 の下端にある回収手段 10 によって回収される。なお、回収手段 10 の先にはブロワー（不図示）が設けられ、それにより吸引搬送される構成となっている。

20

【0193】

また、粉体粒子供給口 14 は、供給された樹脂粒子の巡回方向と熱風の巡回方向が同方向になるように設けられており、回収手段 10 も、巡回された樹脂粒子の巡回方向を維持するように、処理室 6 の外周部に接線方向に設けられている。さらに、冷風供給手段 8 から供給される冷風は、装置外周部から処理室内周面に、水平かつ接線方向から供給されるよう構成されている。粉体粒子供給口 14 から供給される熱処理前樹脂粒子の巡回方向、冷風供給手段 8 から供給された冷風の巡回方向、熱風供給手段 7 から供給された熱風の巡回方向がすべて同方向である。そのため、処理室内で乱流が起らず、装置内の旋回流が強化され、熱処理前樹脂粒子に強力な遠心力がかかり、熱処理前樹脂粒子の分散性がさらに向上するため、合一粒子の少ない、形状の揃った熱処理樹脂粒子を得ることができる。

30

【0194】

以下に、トナー及び原材料の各種物性の測定法について以下に説明する。

【0195】

<樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）の測定>

樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置「Q2000」（TA Instruments 社製）を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0196】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

40

【0197】

具体的には、樹脂約 5 mg を精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲 30 以上 180 以下の間で、昇温速度 10 /min で測定を行う。

【0198】

一度、180 まで昇温させ 10 分間保持し、続いて 30 まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程で、温度 30 以上 100 以下の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、DSC 曲線におけるガラス転移の階段状変化部分の曲

50



線とが交わる点の温度を、樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ： ）とする。

【0199】

<ワックス及び結晶性ポリエステル樹脂の吸熱ピークのピーク温度の測定>

ワックス及び結晶性ポリエステル樹脂の最大吸熱ピークのピークトップ温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TAインストルメント社製）を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定する。

【0200】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

【0201】

具体的には、試料約5mgを精秤し、銀製のパンの中に入れ、一回測定を行う。リファレンスとしては銀製の空パンを用いる。測定条件は以下の通りである。

昇温速度：10 /min

測定開始温度：20

測定終了温度：180

【0202】

トナーを試料とする場合において、吸熱ピーク（結着樹脂由来の吸熱ピーク）がワックス及び結晶性樹脂以外の樹脂の吸熱ピークと重なっていない場合には、得られた最大吸熱ピークをそのままワックス及び結晶性樹脂に由来する吸熱ピークとして扱う。

【0203】

一方、トナーを試料とする場合において、ワックスの吸熱ピークと結晶性樹脂の吸熱ピークの判別は、トナーからヘキサン溶媒を使用したソックスレー抽出によってワックスを抽出し、ワックス単体の示差走査熱量測定を上記方法で行い、得られた吸熱ピークとトナーの吸熱ピークを比較することにより行う。

【0204】

なお、最大吸熱ピークとは、ピークが複数あった場合に、吸熱量が最大となるピークのことを意味する。また、前記最大吸熱ピークのピーク温度を、融点とする。

【0205】

<重量平均分子量（ $M_w$ ）の測定>

ワックス分散剤などの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、以下のようにして測定する。

【0206】

まず、試料をテトラヒドロフラン（THF）中に入れ、25 で数時間放置した後、十分振とうし、THFとよく混ぜ、試料の合一体が無くなるまで、さらに12時間以上静置する。

【0207】

その時、THF中への放置時間が24時間となるようにする。その後、得られた溶液をサンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2  $\mu\text{m}$ 以上0.5  $\mu\text{m}$ 以下、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製））を通過させたものをGPCの試料とする。

【0208】

また、試料濃度は、0.5 mg/ml以上5.0 mg/ml以下となるように調製する。この試料溶液を用いて、以下の条件で測定する。

【0209】

40 のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、上記試料溶液を約100  $\mu\text{l}$ 注入して測定する。

【0210】

カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせる。昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせ、又は、東ソー社製のTSK gel G1000H（ $H_{XL}$ ）

10

20

30

40

50

、G 2 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、G 3 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、G 4 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、G 5 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、G 6 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、G 7 0 0 0 H ( H<sub>XL</sub> )、T S K g u r d c o l u m n の組み合わせを用いる。

【 0 2 1 1 】

試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出する。

【 0 2 1 2 】

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、東ソー社製又は昭和電工社製の分子量が  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$  程度のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。なお、検出器は R I ( 屈折率 ) 検出器を用いる。

10

【 0 2 1 3 】

< トナー粒子の重量平均粒径 ( D<sub>4</sub> ) の測定 >

トナー粒子の重量平均粒径 ( D<sub>4</sub> ) は、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数 2 万 5 千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【 0 2 1 4 】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約 1 質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

20

【 0 2 1 5 】

なお、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。

【 0 2 1 6 】

前記専用ソフトの「標準測定方法 ( S O M ) を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を 5 0 0 0 0 粒子に設定し、測定回数を 1 回、K d 値は「標準粒子 1 0 . 0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値 / ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを 1 6 0 0 μA に、ゲインを 2 に、電解水溶液を ISOTON II に設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

30

【 0 2 1 7 】

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを 2 5 6 粒径ビンに、粒径範囲を 2 μm 以上 6 0 μm 以下に設定する。

【 0 2 1 8 】

具体的な測定法は以下の通りである。

( 1 ) Multisizer 3 専用のガラス製 2 5 0 m l 丸底ビーカーに前記電解水溶液約 2 0 0 m l を入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで 2 4 回転 / 秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

40

( 2 ) ガラス製の 1 0 0 m l 平底ビーカーに前記電解水溶液約 3 0 m l を入れ、この中に分散剤として「コンタミノン N」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 1 0 質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で 3 質量倍に希釈した希釈液を約 0 . 3 m l 加える。

( 3 ) 発振周波数 5 0 k H z の発振器 2 個を、位相を 1 8 0 度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力 1 2 0 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノン N を約 2 m l 添加する。

( 4 ) 前記 ( 2 ) のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるよう

50

にビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー粒子約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)を算出する。なお、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値(算術平均)画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)である。

10

#### 【0219】

<ワックス分散剤の酸価の測定>

ワックス分散剤の酸価は以下の方法により測定する。酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数であり、JIS K 0070-1992に準じて測定する。具体的には、以下の手順に従う。

#### 【0220】

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0gをエチルアルコール(95体積%)90mLに溶かし、脱イオン水を加えて100mLとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

20

#### 【0221】

特級水酸化カリウム7gを5mLの脱イオン水に溶かし、エチルアルコール(95体積%)を加えて1Lとする。炭酸ガスなどに触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1mol/L塩酸25mLを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記0.1mol/L塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作製されたものを用いる。

#### 【0222】

30

(2) 操作

(A) 本試験

ワックス分散剤の試料2.0gを200mLの三角フラスコに精秤し、トルエン：エタノール(4：1)の混合溶液100mLを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

#### 【0223】

(B) 空試験

試料を用いない(すなわちトルエン：エタノール(4：1)の混合溶液のみとする)以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

40

#### 【0224】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

#### 【0225】

ここで、A：酸価(mg KOH/g)、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量(mL)、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量(mL)、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料(g)である。

#### 【0226】

<トナー中の着色剤の含有量の測定>

トナー中の着色剤の含有量の測定には、X線回折測定を用いるX線回折装置は、測定装

50

置「RINT-TTRII」(株式会社リガク社製)と、装置付属の制御ソフト及び解析ソフトを用いる。

【0227】

測定条件は以下の通りである。

X線: Cu / 50 kV / 300 mA

ゴニオメータ: ロータ水平ゴニオメータ (TTR-2)

アタッチメント: 標準試料ホルダー

発散スリット: 解放

発散縦制限スリット: 10.00 mm

散乱スリット: 開放

受光スリット: 開放

カウンタ: シンチレーションカウンタ

走査モード: 連続

スキャンスピード: 4.0000° / min.

サンプリング幅: 0.0200°

走査軸: 2 /

走査範囲: 10.0000乃至40.0000°

【0228】

続いて試料板に対象のトナーをセットして測定を開始する。CuK 特性X線において、ブラッグ角 ( $2 \pm 0.20 \text{ deg}$ )  $3 \text{ deg} \sim 35 \text{ deg}$  の範囲で測定を行い、得られたスペクトルの全積分強度から、着色剤由来以外のスペクトルの積分強度を引くことで、トナー中の着色剤の含有量を求める。

【0229】

< TEM観察による結晶性ポリエステルの結晶状態の評価 >

前記トナーの透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察及び結晶性ポリエステルドメインの評価は、以下のようにして実施することができる。

【0230】

トナー断面をルテニウム染色することによって、結晶性ポリエステル樹脂が明瞭なコントラストとして得られる。結晶性ポリエステル樹脂はトナー内部を構成する有機成分よりも、弱く染色される。これは、結晶性ポリエステル樹脂の中への染色材料の染み込みが、密度の差などが有るために、トナー内部の有機成分よりも弱いと考えられる。

【0231】

染色の強弱によって、ルテニウム原子の量が異なるため、強く染色される部分は、これらの原子が多く存在し、電子線が透過せずに、観察像上では黒くなり、弱く染色される部分は、電子線が透過されやすく、観察像上では白くなる。

【0232】

オスミウム・プラズマコーター (filgen社、OPC80T) を用いて、保護膜としてトナーにOs膜 (5 nm) およびナフタレン膜 (20 nm) を施し、光硬化性樹脂D800 (日本電子社) で包埋したのち、超音波ウルトラミクローム (Leica社、UC7) により、切削速度  $1 \text{ mm/s}$  で膜厚  $60 \text{ nm}$  (or  $70 \text{ nm}$ ) のトナー断面を作製した。

【0233】

得られた断面を真空電子染色装置 (filgen社、VSC4R1H) を用いて、RuO<sub>4</sub> ガス  $500 \text{ Pa}$  雰囲気中で15分間染色し、TEM (JEOL社、JEM2800) を用いてSTEM観察を行った。

【0234】

STEMのプローブサイズは  $1 \text{ nm}$ 、画像サイズ  $1024 \times 1024 \text{ pixel}$  で取得した。

【0235】

得られた画像については、画像処理ソフト「Image-Pro Plus (Med

10

20

30

40

50

ia Cybernetics社製)」にて2値化(閾値120/255段階)を行う。  
【0236】

得られた2値化前の断面画像を図2に示す。図2に見られるように、結晶性ポリエステル  
の結晶ドメインは黒く針状に確認でき、得られた画像を2値化することで結晶ドメイン  
を抽出し、そのサイズを計測する。本発明では無作為に選んだ20個のトナーについて断  
面観察した際に、長さが測定可能な結晶性ポリエステルの結晶ドメインの長軸及び短軸の  
長さを全数計測する。

【0237】

ここで、結晶性ポリエステルの結晶ドメインの長軸長さとは、図3に示すように、断面  
画像の結晶ドメインにおける最長距離(図3のa)であり、短軸長さは結晶長軸の midpoint 位  
置での最短距離(図3のb)である。

10

【0238】

なお、本発明における針状とは、細長く真直度が高い形状であり、短軸長さが25nm  
以下でかつ、アスペクト比が3以上でかつ、結晶の長軸方向両短部における短軸方向の中  
心点同士を直線で結んだ際、その直線からの結晶輪郭のずれが、結晶短軸長さの100%  
以内の長さに収まっている形状と定義する。

【0239】

マゼンタトナーの場合は、結晶性ポリエステルが針状でなく、微分散するので、その結  
晶の大きさを測定する。

【実施例】

20

【0240】

以下、本発明を製造例及び実施例によりさらに具体的に説明するが、これらは本発明を  
なんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は特に断りが無い場合、す  
べて質量基準である。

【0241】

<化合物(1)の製造>

3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアニリド50部を水1000部に均一分散させた  
後、氷を加えて0~5とし、更に高速で攪拌しながら35%-HCl水溶液60部をゆ  
っくりと滴下しながら加え、20分間、強攪拌を継続した。その後、30%-亜硝酸ナト  
リウム水溶液50部を加えて60分間攪拌後、スルファミン酸2部を加えて亜硝酸を消去  
した。更に酢酸ナトリウム50部と90%-酢酸75部を添加し、ジアゾニウム塩溶液と  
した。

30

【0242】

これとは別に、N-フェニル-2-ナフタレンカルボアミド50部を水1000部と水  
酸化ナトリウム25部と共に80以下で溶解させ、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリ  
ウムを3部添加してカップラー溶液とした。前記カップラー溶液を10以下に保ちなが  
ら、強攪拌下で上記ジアゾニウム塩溶液を一括投入した。投入後、カップリング反応が終  
了するまで穏やかに攪拌を続けた後、これを120に加熱、濾過し、化合物(1)を得  
た。

【0243】

40

<着色剤1の製造例>

- ・イオン交換水 1500部
- ・化合物(1) 100.0部

上記材料を攪拌・混合し、化合物(1)を水中に懸濁させた。その後、テトラヒドロア  
ピエチン酸15.0部、アピエチン酸5.0部及び33%濃度の水酸化ナトリウム水溶液  
30部を添加した。液温を98に昇温した後、温度を保ったまま1時間攪拌した。65  
に降温した後31%濃度の塩酸約60部を添加して樹脂を沈殿させた。沈殿した組成物  
をろ別し、イオン交換水によって洗浄した後乾燥し、着色剤1を得た。

【0244】

<着色剤2の製造例>

50

着色剤 1 の製造例において、化合物の種類を表 1 に示すように変更する以外は同様に製造し、着色剤 2 を得た。

【 0 2 4 5 】

< 着色剤 3、4 の製造例 >

加圧反応器オートクレーブに、乾燥済みのジメチルスクシニロスクシナート ( 1 , 4 - シクロヘキサジオン - 2 , 5 - ジ - カルボン酸メチルエステル ) 3 0 . 0 0 部、アニリン 7 . 0 0 部、p - トルイジン 2 2 . 0 0 部、メタノール 3 0 0 . 0 0 部及び塩酸 ( 3 5 質量 % ) 1 . 0 0 部を投入した。

【 0 2 4 6 】

オートクレーブを密封し、窒素ガスでフラッシュし、オートクレーブの内圧を 9 . 8 k P a ( 0 . 1 k g / c m <sup>2</sup> ) のゲージ圧に保った。混合物を攪拌しながら、オートクレーブ内の温度を昇温速度 4 . 0 / 分で、2 5 から 8 5 まで昇温させ、8 5 にて混合物を 5 時間反応させた。

【 0 2 4 7 】

次いで、反応混合物を 3 0 以下まで冷却した時点で圧力を開放して大気圧とした。その後冷却を続け、オートクレーブ内の温度を 2 5 に保った。

【 0 2 4 8 】

オートクレーブに、水酸化ナトリウム水溶液 ( 5 0 質量 % ) 4 0 . 0 0 部と、m - ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 4 . 6 0 部を入れ、密封した。

【 0 2 4 9 】

前記混合物を 1 0 分間攪拌し、オートクレーブ内の温度を、昇温速度 4 . 0 / 分で、2 5 から 8 5 まで昇温し、前記混合物を 5 時間反応させた。そして再度 3 0 以下に冷却し、ろ過して、全ての固体を除去した。

【 0 2 5 0 】

残った溶液を、攪拌しながら、4 0 に加熱し、塩酸 ( 3 5 質量 % ) 1 8 . 0 0 部を滴下し、混合物を 3 0 分間この温度で保持した。その後、混合物をろ過し、得られたろ過ケーキを水 / メタノール ( 体積比 1 / 1 ) 混合物と冷水で洗浄し、次いで乾燥して生成物を得た。

【 0 2 5 1 】

次に攪拌容器に、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( 8 5 . 0 質量 % ) を含むポリリン酸 2 5 0 . 0 0 部を投入し、攪拌しながら昇温して 9 0 に保った。そして前記中間体の混合物を 4 5 部加え、混合物を 1 3 0 で 3 時間加熱することで、閉環反応を行った。混合物を 1 1 0 に冷却し、水 6 部を 1 0 分間かけて徐々に加えた。

【 0 2 5 2 】

その後、混合物を 5 0 の水 7 5 0 部の中に注ぎ入れ、6 0 で 1 . 5 時間攪拌した。固体をろ過により収集し、洗浄水が中性になるまで水洗した。

【 0 2 5 3 】

得られたプレスケーキ 1 0 0 部を、メタノール 1 7 0 部の中で再スラリー化し、スラリーを耐圧反応器中、9 0 で 3 時間加熱した。混合物を冷却し、p H を水酸化ナトリウム溶液 ( 5 0 質量 % ) で 9 . 0 ~ 9 . 5 の範囲に調整した。

【 0 2 5 4 】

固体をろ過により収集し、水洗した。湿潤プレスケーキを 8 0 のオープン中で乾燥して着色剤 3 を得た。さらに、化合物の種類を表 1 に示すように変更する以外は同様に製造し、着色剤 4 を得た。

【 0 2 5 5 】

< 着色剤 5 の製造例 >

3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニライド 4 8 部を水 1 0 0 0 部に分散させ、5 以下の温度条件下で 3 5 % - 希塩酸 6 0 部を加えて 2 0 分間攪拌した。その後、3 0 % - 亜硝酸ナトリウム水溶液 5 0 部を加えて 6 0 分間攪拌後、スルファミン酸 2 部を加えて過剰の亜硝酸を消去分解した。更に酢酸ナトリウム 5 0 部と 9 0 % - 酢酸 7 5 部を添加し、ジ

10

20

30

40

50

アゾニウム塩水溶液を調製した。

【0256】

これとは別に、5 以下の温度条件下で、化合物(1)35部と、表1に示す化合物(ナフトール系化合物A)19部とを、水酸化ナトリウム25部と共に水1000質量部に溶解させた後、塩化カルシウム水溶液と、顔料組成物の粒径調整剤としてアニオン性界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸を適量添加し、カップラー水溶液を調製した。

【0257】

次いで、前記カップラー水溶液に前記ジアゾニウム塩水溶液を撹拌しながら一括投入し、5 以下の温度を維持しながらpH5の条件下でカップリング反応を行った。

【0258】

更に、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液200部にアビエチン酸10を溶解したものを加え、十分に撹拌してレーキ化反応を完了させ、90 以上の温度条件下で加熱熟成処理を行い、粗顔料組成物を得た。

【0259】

前記粗顔料組成物を濾別した後、得られた顔料組成物ケーキを水酸化ナトリウム水溶液中に再分散させ、アルカリ洗浄を行った。アルカリ洗浄後、再度、粗顔料組成物を濾別回収し、これを十分に水洗浄した。この操作を数回繰り返した後、高温下で乾燥し、微粉碎を行うことにより、アビエチン酸カルシウムで処理された化合物(1)とナフトール系化合物Aを主成分とする固溶体顔料である着色剤5を得た。

【0260】

<着色剤6の製造例>

表1の着色剤3で示される化合物をリン酸中で環化して2,9-ジメチルキナクリドンを生じた。2,9-ジメチルキナクリドンを有するリン酸を水へ分散し、次いで2,9-ジメチルキナクリドンをろ別し、水に湿潤している粗製の2,9-ジメチルキナクリドン(C.I. Pigment Red 122)を調製した。また、他方で、表1の着色剤4で示される化合物をリン酸中で環化して無置換のキナクリドンを生じた。キナクリドンを有するリン酸を水へ分散し、次いでキナクリドンをろ別し、水に湿潤している粗製の無置換のキナクリドン(C.I. Pigment Violet 19)を調製した。

【0261】

粗製の2,9-ジメチルキナクリドン66部と粗製のキナクリドン34部を、水600部とエタノール300部からなる混合液を有する、コンデンサーを具備した容器に添加し、2,9-ジメチルキナクリドン及びキナクリドンを磨砕しながら混合液を5時間加熱し還流した。冷却後、固溶体顔料をろ別、洗浄した後、再度、水2000部に再分散させ、更にアビエチン酸ナトリウム水溶液を添加した。十分に撹拌した後、塩化カルシウム水溶液を添加し、撹拌しながら90 で加熱処理後、濾別、洗浄を繰り返して行い、これを乾燥後に粉碎してロジン化合物で処理されたキナクリドン固溶体顔料である着色剤6を得た。

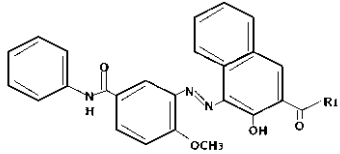
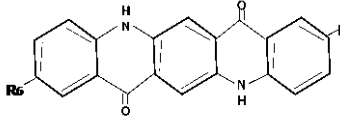
【0262】

10

20

30

【表 1】

着色剤	着色剤の種類	化合物の基本構造	化合物の構成							混合比
			R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	
1	化合物(1)を主成分とする顔料								—	
2	ナフト#系化合物A を主成分とする顔料		NE2	—					—	
3	ナフトン系化合物B を主成分とする顔料		—				—CH3	—CH3	—	
4	ナフトン系化合物C を主成分とする顔料		—				—H	—H	—	
5	化合物(1)とナフト#系化合物Aを主成分とする固溶体顔料								化合物 (1):A= 70:30	
6	ナフトン系化合物Bとナフトン系化合物Cの固溶体顔料								B:C= 80:20	

10

20

## 【0263】

&lt; 非晶性ポリエステル樹脂の製造例 &gt;

&lt; 低分子量の非晶性ポリエステル樹脂 (L) の製造例 &gt;

- ・ポリオキシプロピレン (2.8) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン : 76.6部  
(0.17モル; 多価アルコール総モル数に対して100.0mol%)
  - ・テレフタル酸 : 17.4部  
(0.10モル; 多価カルボン酸総モル数に対して72.0mol%)
  - ・アジピン酸 : 6.0部  
(0.04モル; 多価カルボン酸総モル数に対して28.0mol%)
  - ・チタンテトラブトキシド (エステル化触媒) : 0.5部
- 冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対を備えた反応槽に、上記材料を秤量した。

30

## 【0264】

次に反応槽内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、4時間反応させた。

## 【0265】

さらに、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、1時間維持した後、180 まで冷却し、大気圧に戻した(第1反応工程)。

40

- ・tert - ブチルカテコール (重合禁止剤) : 0.1部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を8.3kPaに下げ、温度180 に維持したまま、1時間反応させ、ASTM D36-86に従って測定した反応物の軟化点が90 に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め(第2反応工程)、非晶性ポリエステル樹脂 (L) を得た。得られた非晶性ポリエステル樹脂 (L) は、ピーク分子量 (Mp) が5000、軟化点 (Tm) が90 、ガラス転移温度 (Tg) が52 であった。

## 【0266】

&lt; 高分子量の非晶性ポリエステル樹脂 (H) の製造例 &gt;

- ・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



： 72.2 部  
 (0.20 モル；多価アルコール総モル数に対して 100.0 mol %)  
 ・テレフタル酸： 13.2 部  
 (0.08 モル；多価カルボン酸総モル数に対して 48.0 mol %)  
 ・アジピン酸： 8.2 部  
 (0.06 モル；多価カルボン酸総モル数に対して 34.0 mol %)  
 ・チタンテトラブトキシド（エステル化触媒）： 0.5 部  
 冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対を備えた反応槽に、上記材料を秤量した。  
 【0267】

次に反応槽内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で 10  
 攪拌しつつ、2 時間反応させた。

【0268】

さらに、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、1 時間維持した後、160 まで冷却  
 し、大気圧に戻した（第 1 反応工程）。

・トリメリット酸： 6.3 部  
 (0.03 モル；多価カルボン酸総モル数に対して 18.0 mol %)  
 ・tert-ブチルカテコール（重合禁止剤）： 0.1 部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、温度 160 に維持  
 したまま、15 時間反応させ、ASTM D36-86 に従って測定した反応物の軟化点  
 が 140 に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め（第 2 反応工程）、非晶性 20  
 ポリエステル樹脂（H）を得た。得られた非晶性ポリエステル樹脂（H）は、ピーク分子  
 量（Mp）が 8700、軟化点（Tm）が 142、ガラス転移温度（Tg）が 57 で  
 あった。

【0269】

< 着色剤マスターバッチ 1 の製造例 >

・結着樹脂：低分子量の非晶性ポリエステル樹脂（L）100.00 部  
 ・着色剤 5 30.00 部  
 ・着色剤 6 70.00 部  
 ・蒸留水 100.00 部

上記の原料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。 30  
 最高温度（ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は 90 ~ 100  
 程度）に達した時点で水相中の原料が熔融樹脂相に移行するのを確認した後、さらに 3  
 0 分間加熱熔融混練させ、ペースト中の顔料を十分に移行させる。その後、一旦、ミキサ  
 ーを停止させ、熱水を排出した後、さらに 110 まで昇温させ、約 30 分間加熱熔融混  
 練を行い、顔料を分散させると共に水分を留去し、前記工程を終了した。その後、冷却さ  
 せ、混練物を取り出し、冷却後にハンマーミルを用いて 1 ~ 2 mm 程度の粒径に粉碎する  
 ことで着色剤マスターバッチ 1 を得た。

【0270】

< 着色剤マスターバッチ 2 ~ 4 の製造例 >

着色剤マスターバッチ 1 の製造例において、表 2 のように処方を変更して、着色剤マス 40  
 ターバッチ 2 ~ 4 を得た。

【0271】

【表 2】

着色剤 マスターバッチ	着色剤種	添加量 (質量部数)	着色剤種	添加量 (質量部数)	結着樹脂	添加量 (質量部数)
1	着色剤5	30	着色剤6	70	非晶性 ポリエステル樹脂(L)	100
2	着色剤1	85	着色剤6	15	非晶性 ポリエステル樹脂(L)	100
3	着色剤1	100	—	—	非晶性 ポリエステル樹脂(L)	100
4	着色剤2	100	—	—	非晶性 ポリエステル樹脂(L)	100

10

## 【0272】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C 1 の製造例 >

- ・ 1, 6 - ヘキサンジオール : 34.5 部  
(0.29 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 100.0 mol %)
- ・ ドデカン二酸 : 65.5 部  
(0.28 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 100.0 mol %)
- ・ 2 - エチルヘキサン酸錫 : 0.5 部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量した。フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、140 の温度で攪拌しつつ、3 時間反応させた。次に、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、温度 200 に維持したまま、4 時間反応させた。その後、反応槽内を 5 kPa 以下へ減圧して 200 で 3 時間反応させることにより、結晶性ポリエステル樹脂 C 1 を得た。

20

## 【0273】

< 結晶性ポリエステル樹脂 C 2、C 3 の製造例 >

結晶性ポリエステル樹脂 C 1 の製造例において、ジオール及びジカルボン酸が表 3 の記載となるように変更した以外は、結晶性ポリエステル樹脂 C 1 の製造例と同様の操作を行い、結晶性ポリエステル樹脂 C 2、C 3 を得た。

## 【0274】

得られた結晶性ポリエステル樹脂のジオール、ジカルボン酸及び S P 値を表 3 に示した。

30

## 【0275】

【表 3】

結晶性ポリエステル樹脂	ジオール	ジカルボン酸	SP 値 (SP1)
C1	1,6-ヘキサジオール (C6)	ドデカン二酸 (C12)	11.3
C2	1,6-ヘキサジオール (C6)	セバシン酸 (C10)	11.5
C3	1,6-ヘキサジオール (C6)	アマル酸 (C4)	12.7

40

## 【0276】

< ワックス分散剤 A 1 の製造例 >

温度計及び攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン 300.0 部、ポリプロピレン (融点 90 ) 10.0 部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン 68.0 部、メタクリル酸 5.0 部、メタクリル酸シクロヘキシル 5.0 部、ブチルアクリレート 12.0 部、及びキシレン 250.0 部の混合溶液を 180 で 3 時間滴下し重合した。さらにこの温度で 30 分間保持し、脱溶剤を行い、ワックス分散剤 A 1 を得た。得られたワックス分散剤の組成、重量平均分子量、酸価を表 1 に示す。前記ワックス分散剤 A 1 の S P 値は 10.0 となった。

50

## 【 0 2 7 7 】

< ワックス分散剤 A 2、A 3、A 4 の製造例 >

ワックス分散剤 A 1 の製造例において、スチレンアクリル系ポリマーの組成と部数が表 4 となるように適宜条件を変更した以外は、ワックス分散剤 A 1 の製造例と同様の操作を行い、ワックス分散剤 A 2、A 3、A 4 を得た。得られたワックス分散剤の組成、SP 値を表 4 に示す。

## 【 0 2 7 8 】

< ワックス分散剤 A 5 の製造例 >

温度計及び攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン 6 0 0 . 0 部、ポリエチレン（融点 1 2 8 ） 1 2 0 . 0 部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン 1 9 0 0 . 0 部、アクリロニトリル 1 7 0 . 0 部、マレイン酸モノブチル 2 4 0 . 0 部、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 7 8 . 0 部、ブチルアクリレート 2 4 . 0 部、及びキシレン 4 5 5 . 0 部の混合溶液を 1 6 0 で 2 時間滴下し重合する。さらにこの温度で 3 0 分間保持し、脱溶剤を行い、ワックス分散剤 A 5 を得た。前記ワックス分散剤 A 5 の SP 値は 1 0 . 4 となった。

## 【 0 2 7 9 】

【表 4】

ワックス 分散剤	モノレフィン		スチレンアクリル系モノマーの組成と部数								SP値 (SP2)	
			飽和脂環式化合物		スチレン 質量部 数	その他の 化合物1	質量 部数	その他の 化合物2	質量 部数	その他の 化合物3		質量 部数
	種類	質量 部数	種類	質量 部数								
A1	モノリブレン	10	シクロヘキシル メタクリレート	5	63	メタクリル酸	10	ブチル アクリレート	12	ブチルアクリレー ト	12	10.0
A2	モノリブレン	10	シクロヘキシル メタクリレート	5	33	メタクリル酸	40	ブチル アクリレート	12	ブチルアクリレー ト	12	10.0
A3	モノリブレン	10	シクロヘキシル アクリレート	5	33	メタクリル酸	40	ブチル アクリレート	12	ブチルアクリレー ト	12	10.1
A4	モノリブレン	10	シクロヘキシル メタクリレート	5	73	ブチル アクリレート	12	—	—	—	—	9.7
A5	モノリブチレン	4.9	なし	0	77.4	ブチル アクリレート	1.0	アクリロニトリル	6.9	マレイン酸モノ ブチル	9.8	10.4

## 【 0 2 8 0 】

< マゼンタトナー M 1 の製造例 >

- ・低分子量の非晶性ポリエステル樹脂（L） 7 3 . 0 部
- ・高分子量の非晶性ポリエステル樹脂（H） 2 7 . 0 部
- ・結晶性ポリエステル樹脂 C 1 7 . 5 部
- ・ワックス分散剤 A 1 5 . 0 部
- ・着色剤マスターバッチ 1（着色剤の総含有量 5 0 質量％） 1 5 . 0 部
- ・フィッシュアトロブシュワックス 5 . 0 部
- （炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 9 0 ）
- ・3, 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0 . 3 部

上記材料をヘンシェルミキサー（FM - 7 5 型、三井鉱山（株）製）を用いて、回転数 2 0 s<sup>-1</sup>、回転時間 5 m i n で混合した後、温度 1 5 0 に設定した二軸混練機（PCM - 3 0 型、株式会社池貝製）にて溶融及び混練した。得られた溶融混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 m m 以下に粗粉碎し、粗砕物を得た。得られた粗砕物を、機械式粉碎機（T - 2 5 0、ターボ工業（株）製）にて微粉碎した。さらにファカルティ F - 3 0 0（ホソカワミクロン社製）を用い、分級を行い、樹脂粒子 1 を得た。ファカルティ F - 3 0 0 の運転条件は、分級ローター回転数を 1 3 0 s<sup>-1</sup>、分散ローター回転数を 1 2 0 s<sup>-1</sup>とした。

## 【 0 2 8 1 】

得られた樹脂粒子 1 を用い、図 1 で示す熱処理装置によって熱処理を行い、トナー粒子

1を得た。運転条件は、フィード量を5 kg/h r、熱風温度を150℃、熱風流量を6 m<sup>3</sup>/min、冷風温度を-5℃、冷風流量を4 m<sup>3</sup>/min、ブロー風量を20 m<sup>3</sup>/min、インジェクションエア流量を1 m<sup>3</sup>/minとした。

【0282】

100部のトナー粒子1に、疎水性シリカ(BET: 200 m<sup>2</sup>/g)1.0部、及び、イソブチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタン微粒子(BET: 80 m<sup>2</sup>/g)1.0部を、ヘンシェルミキサー(FM-75型、三井鉱山(株)製)で回転数30 s<sup>-1</sup>、回転時間10 minで混合して、マゼンタトナーM1を得た。

【0283】

得られたマゼンタトナーM1のDSC測定において、結晶性ポリエステル樹脂に由来する吸熱ピークが観察された。

【0284】

<マゼンタトナーM2～M15の製造例>

マゼンタトナーM1の製造例において、着色剤マスターバッチの種類と部数、着色剤の含有量、化合物(1)の含有量、結晶性ポリエステル樹脂、ワックス分散剤の種類を表5の記載となるように変更した以外はマゼンタトナーM1の製造例と同様の操作を行い、マゼンタトナーM2～M15を得た。

【0285】

得られたマゼンタトナーM2～M15のDSC測定において、結晶性ポリエステル樹脂に由来する吸熱ピークが観察された。

【0286】

また、表5に結晶性ポリエステル樹脂の結晶の長さの個数平均径(nm)とSP2-SP1を示した。

【0287】

【表5】

トナー	着色剤マスターバッチ		着色剤含有量	化合物(1)の含有量	結晶性ポリエステル樹脂	ワックス分散剤	結晶性ポリエステルの結晶の長さの個数平均径	SP2-SP1
	種類	(質量部数)	(質量部数)	(質量部数)			(nm)	
マゼンタトナーM1	1	15.0	7.0	1.4	C1	A1	22	1.3
マゼンタトナーM2	1	15.0	7.0	1.4	C1	A2	31	1.3
マゼンタトナーM3	1	15.0	7.0	1.4	C1	A3	32	1.2
マゼンタトナーM4	1	15.0	7.0	1.4	C1	A4	35	1.6
マゼンタトナーM5	1	50.0	20.0	4.2	C1	A4	38	1.6
マゼンタトナーM6	1	11.0	5.2	1.1	C1	A4	33	1.6
マゼンタトナーM7	1	60.0	23.1	4.8	C1	A4	40	1.6
マゼンタトナーM8	1	8.0	3.8	0.8	C1	A4	27	1.6
マゼンタトナーM9	1	8.0	3.8	0.8	C2	A4	43	1.8
マゼンタトナーM10	1	8.0	3.8	0.8	C3	A4	45	3.0
マゼンタトナーM11	1	6.0	2.9	0.6	C3	A4	48	3.0
マゼンタトナーM12	2	60.0	23.1	19.6	C3	A4	50	3.0
マゼンタトナーM13	3	60.0	23.1	23.1	C3	A4	72	3.0
マゼンタトナーM14	4	8.0	3.8	0.0	C3	A4	102	3.0
マゼンタトナーM15	4	8.0	3.8	0.0	C3	A5	180	2.3

【0288】

<シアントナーC1の製造例>

- ・低分子量の非晶性ポリエステル樹脂(L) 70.0部
- ・高分子量の非晶性ポリエステル樹脂(H) 30.0部
- ・結晶性ポリエステルC1 7.5部
- ・ワックス分散剤A1 5.0部
- ・フィッシャートロブシュワックス

(炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度が90 ) 5.0部  
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 7.0部  
 ・3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.3部  
 上記材料をマゼンタトナーM1の製造例と同様の製造方法でシアントナーC1を得た。

## 【0289】

<シアントナーC2～C7の製造例>

シアントナーC1の製造例において、結晶性ポリエステル、ワックス分散剤の種類を表6の記載となるように変更した以外はシアントナーC1の製造例と同様の操作を行い、シアントナーC2～C7を得た。

## 【0290】

10

得られたシアントナーC2～C7のDSC測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、表6に結晶性ポリエステルの結晶の長さの個数平均径(nm)とSP2-SP1を示した。

## 【0291】

<イエロートナーY1の製造例>

・低分子量の非晶性ポリエステル樹脂(L) 70.0部  
 ・高分子量の非晶性ポリエステル樹脂(H) 30.0部  
 ・結晶性ポリエステルC1 7.5部  
 ・ワックス分散剤A1 5.0部

・フィッシュアトロプシュワックス

20

(炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度が90 ) 5.0部

・C.I.ピグメントイエロー180 10.0部

・3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.3部

上記材料をマゼンタトナーM1の製造例と同様の製造方法でイエロートナーY1を得た。

。

## 【0292】

<イエロートナーY2～Y7の製造例>

イエロートナーY1の製造例において、結晶性ポリエステル、ワックス分散剤の種類を表6の記載となるように変更した以外はイエロートナーY1の製造例と同様の操作を行い、イエロートナーY2～Y7を得た。

30

## 【0293】

得られたイエロートナーY2～Y7のDSC測定において、結晶性ポリエステルに由来する吸熱ピークが観察された。また、表6に結晶性ポリエステルの結晶の長さの個数平均径(nm)とSP2-SP1を示した。

## 【0294】

<ブラクトナーK1の製造例>

・低分子量の非晶性ポリエステル樹脂(L) 70.0部  
 ・高分子量の非晶性ポリエステル樹脂(H) 30.0部  
 ・結晶性ポリエステルC1 7.5部  
 ・ワックス分散剤A1 5.0部

・フィッシュアトロプシュワックス 5.0部

40

(炭化水素ワックス、最大吸熱ピークのピーク温度が90 )

・カーボンブラックNipex60 10.0部

(エポニックデグサジャパン製：平均一次粒子径21nm、DBP吸油量114ml/100g)

・3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 0.3部

上記材料をマゼンタトナーM1の製造例と同様の製造方法でブラクトナーK1を得た。

。

## 【0295】

<ブラクトナーK2～K7の製造例>

50

ブラクトナー K 1 の製造例において、結晶性ポリエステル、ワックス分散剤の種類を表 6 の記載となるように変更した以外はブラクトナー K 1 の製造例と同様の操作を行い、ブラクトナー K 2 ~ K 7 を得た。

【 0 2 9 6 】

得られたブラクトナー K 2 ~ K 7 の D S C 測定において、結晶性ポリエステル樹脂に由来する吸熱ピークが観察された。また、表 6 に結晶性ポリエステル樹脂の結晶の長さの個数平均径 ( nm ) と S P 2 - S P 1 を示した。

【 0 2 9 7 】

【表 6】

トナー	結晶性 ポリエステル	ワックス 分散剤	結晶性ポリエステル樹脂の 結晶の長さの個数平均径	SP2-SP1
			(nm)	
シフトナー-C1	C1	A1	81	1.3
シフトナー-C2	C1	A2	103	1.0
シフトナー-C3	C1	A3	105	1.2
シフトナー-C4	C1	A4	122	1.6
シフトナー-C5	C2	A4	248	1.8
シフトナー-C6	C3	A4	278	3.0
シフトナー-C7	C3	A5	350	2.3
イエローナー-Y1	C1	A1	84	1.3
イエローナー-Y2	C1	A2	106	1.0
イエローナー-Y3	C1	A3	107	1.2
イエローナー-Y4	C1	A4	120	1.6
イエローナー-Y5	C2	A4	251	1.8
イエローナー-Y6	C3	A4	290	3.0
イエローナー-Y7	C3	A5	344	2.3
ブラックトナー-K1	C1	A1	87	1.3
ブラックトナー-K2	C1	A2	105	1.0
ブラックトナー-K3	C1	A3	106	1.2
ブラックトナー-K4	C1	A4	118	1.6
ブラックトナー-K5	C2	A4	256	1.8
ブラックトナー-K6	C3	A4	288	3.0
ブラックトナー-K7	C3	A5	349	2.3

【 0 2 9 8 】

< 磁性コア粒子 1 の製造例 >

・工程 1 ( 秤量及び混合工程 ) :

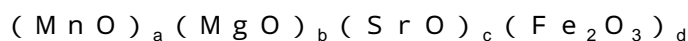
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	62.7 部
$\text{MnCO}_3$	29.5 部
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.8 部
$\text{SrCO}_3$	1.0 部

上記材料を上記組成比となるようにフェライト原材料を秤量した。その後、直径 1 / 8 インチのステンレスビーズを用いた乾式振動ミルで 5 時間粉碎及び混合した。

【 0 2 9 9 】

・工程 2 ( 仮焼成工程 ) :

得られた粉碎物をローラーコンパクターにて、約 1 mm 角のペレットにした。このペレットを目開き 3 mm の振動篩にて粗粉を除去し、次いで目開き 0.5 mm の振動篩にて微粉を除去した後、バーナー式焼成炉を用いて、窒素雰囲気下 ( 酸素濃度 0.01 体積 % ) で、温度 1000 で 4 時間焼成し、仮焼フェライトを作製した。得られた仮焼フェライトの組成は、下記の通りである。



上記式において、 $a = 0.257$ 、 $b = 0.117$ 、 $c = 0.007$ 、 $d = 0.393$

【 0 3 0 0 】

・工程 3（粉碎工程）：

クラッシャーで 0.3 mm 程度に粉碎した後に、直径 1 / 8 インチのジルコニアビーズを用い、仮焼フェライト 100 部に対し、水を 30 部加え、湿式ボールミルで 1 時間粉碎した。そのスラリーを、直径 1 / 16 インチのアルミナビーズを用いた湿式ボールミルで 4 時間粉碎し、フェライトスラリー（仮焼フェライトの微粉碎品）を得た。

【0301】

・工程 4（造粒工程）：

フェライトスラリーに、仮焼フェライト 100 部に対して分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム 1.0 部、バインダーとしてポリビニルアルコール 2.0 部を添加し、スプレードライヤー（製造元：大川原化工機）で、球状粒子に造粒した。得られた粒子を粒度調整した後、ロータリーキルンを用いて、650 で 2 時間加熱し、分散剤やバインダーの有機成分を除去した。

【0302】

・工程 5（焼成工程）：

焼成雰囲気をコントロールするために、電気炉にて窒素雰囲気下（酸素濃度 1.00 体積％）で、室温から温度 1300 まで 2 時間で昇温し、その後、温度 1150 で 4 時間焼成した。その後、4 時間をかけて、温度 60 まで降温し、窒素雰囲気から大気に戻し、温度 40 以下で取り出した。

【0303】

・工程 6（選別工程）：

凝集した粒子を解砕した後に、磁力選鉱により低磁力品をカットし、目開き 250 μm の篩で篩分して粗大粒子を除去し、体積分布基準の 50％粒径（D50）37.0 μm の磁性コア粒子 1 を得た。

【0304】

<被覆樹脂 1 の調製>

シクロヘキシルメタクリレートモノマー	26.8 質量％
メチルメタクリレートモノマー	0.2 質量％
メチルメタクリレートマクロモノマー	8.4 質量％
（片末端にメタクリロイル基を有する重量平均分子量 5000 のマクロモノマー）	
トルエン	31.3 質量％
メチルエチルケトン	31.3 質量％
アゾビスイソブチロニトリル	2.0 質量％

上記材料のうち、シクロヘキシルメタクリレートモノマー、メチルメタクリレートモノマー、メチルメタクリレートマクロモノマー、トルエン、及びメチルエチルケトンと、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口のセパラブルフラスコに入れ、窒素ガスを導入して十分に窒素雰囲気にした後、80 まで加温した。その後、アゾビスイソブチロニトリルを添加して 5 時間還流し重合した。得られた反応物にヘキサンを注入して共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別後、真空乾燥して被覆樹脂 1 を得た。

【0305】

得られた 30 部の被覆樹脂 1 を、トルエン 40 部、及びメチルエチルケトン 30 部に溶解して、重合体溶液 1（固形分 30 質量％）を得た。

【0306】

<被覆樹脂溶液 1 の調製>

重合体溶液 1（樹脂固形分濃度 30％）	33.3 質量％
トルエン	66.4 質量％
カーボンブラック（Regal 330；キャボット社製）	0.3 質量％
（一次粒径 25 nm、窒素吸着比表面積 94 m <sup>2</sup> /g、DBP 吸油量 75 ml/100 g）	

を、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカーで 1 時間分散をおこなった。得られた分散液を、5.0 μm のメンブランフィルターで濾過をおこない、被

10

20

30

40

50

覆樹脂溶液 1 を得た。

【 0 3 0 7 】

< 磁性キャリア 1 の製造例 >

( 樹脂被覆工程 ) :

常温で維持されている真空脱気型ニーダーに被覆樹脂溶液 1 を、 1 0 0 部の磁性コア粒子 1 に対して、樹脂成分として 2 . 5 部になるように投入した。投入後、回転速度 3 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、溶媒が一定以上 ( 8 0 質量 % ) 揮発した後、減圧混合しながら 8 0 まで昇温し、 2 時間かけてトルエンを留去した後冷却した。

【 0 3 0 8 】

得られた磁性キャリアを、磁力選鉱により低磁力品を分別し、開口 7 0  $\mu$  m の篩を通した後、風力分級器で分級し、体積分布基準の 5 0 % 粒径 ( D 5 0 ) 3 8 . 2  $\mu$  m の磁性キャリア 1 を得た。

【 0 3 0 9 】

磁性キャリア 1 に対し、各トナーを、トナー濃度が 8 . 0 質量 % になるように添加し、V 型混合機 ( V - 1 0 型 : 株式会社徳寿製作所 ) を用い 0 . 5 s<sup>-1</sup>、回転時間 5 m i n の条件で混合し、二成分系現像剤を得た。

【 0 3 1 0 】

[ 実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 3 ]

表 7 に示す組合せでトナーキットとして評価を行った。

【 0 3 1 1 】

【表 7】

実施例	マゼンタ	シアン	ブラック	イエロー
実施例 1	M1	C1	K1	Y1
実施例 2	M2	C2	K2	Y2
実施例 3	M3	C3	K3	Y3
実施例 4	M4	C4	K4	Y4
実施例 5	M5	C4	K4	Y4
実施例 6	M6	C4	K4	Y4
実施例 7	M7	C4	K4	Y4
実施例 8	M8	C4	K4	Y4
実施例 9	M9	C5	K5	Y5
実施例 10	M10	C6	K6	Y6
実施例 11	M11	C6	K6	Y6
実施例 12	M12	C6	K6	Y6
比較例 1	M13	C6	K6	Y6
比較例 2	M14	C6	K6	Y6
比較例 3	M15	C7	K7	Y7

【 0 3 1 2 】

画像形成装置として、キヤノン製デジタル商業印刷用プリンター i m a g e R U N N E R A D V A N C E C 9 0 7 5 P R O 改造機を用い、各現像器に各二成分系現像剤を入れ、静電潜像担持体又は紙上のトナーの載り量が所望になるように現像剤担持体の直流電圧 V<sub>DC</sub>、静電潜像担持体の帯電電圧 V<sub>D</sub>、レーザーパワーを調整し、後述の評価を行った。改造点としては、定着温度、及びプロセススピードを自由に設定できるように変更したことである。

【 0 3 1 3 】

以下の評価方法に基づいて評価し、その結果を表 8 に示す。

【 0 3 1 4 】

< 評価 1 : 低温定着性 >

紙 : C S - 6 8 0 ( 6 8 . 0 g / m<sup>2</sup> )

( キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売 )

トナーの載り量 : 1 . 2 0 m g / c m<sup>2</sup>



評価画像：上記 A 4 用紙の中心に Y M C K の単色の F F h 画像 ( 2 c m × 2 c m ) を配置

定着試験環境：低温低湿環境、15 / 10 % R H ( 以下「L / L」)

プロセススピード：450 mm / s e c

定着温度：130

【0315】

上記画像形成装置を用い、上記条件で出力した定着画像の低温定着性を評価した。

【0316】

低温定着性の評価は、下記画像濃度低下率の値を指標とした。

【0317】

画像濃度低下率は、X - R i t e カラー反射濃度計 ( 500 シリーズ：X - R i t e 社 10  
製 ) を用い、まず、中心部の定着画像の濃度を測定する。次に、定着画像の濃度を測定し  
た部分に対し、4 . 9 k P a ( 50 g / c m<sup>2</sup> ) の荷重をかけて、シルボン紙により定着  
画像を摺擦 ( 5 往復 ) し、定着画像の濃度を再度測定する。そして、摺擦前後での定着画  
像の濃度の低下率 ( % ) を以下の式で測定した。

各画像濃度の低下率 = ( 摩擦後の各色画像濃度 - 摩擦前の各色画像濃度 ) / 摩擦前の各色  
画像濃度

【0318】

( 評価基準 )

A : 濃度低下率が 1 . 0 % 未満 ( 非常に優れている )

B : 濃度低下率が 1 . 0 % 以上、5 . 0 % 未満 ( 良好である ) 20

C : 濃度低下率が 5 . 0 % 以上、10 . 0 % 未満 ( 本発明では問題ないレベルである )

D : 濃度低下率が 10 . 0 % 以上 ( 本発明では許容できない )

【0319】

< 評価 2 : 耐ホットオフセット性 >

紙 : C S - 680 ( 68 . 0 g / m<sup>2</sup> )

( キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売 )

トナーの載り量 : 0 . 08 mg / c m<sup>2</sup>

評価画像：上記 A 4 用紙の中心に Y M C K の単色のハーフトーン画像 ( 2 c m × 2 c m )  
を配置

定着試験環境：常温低湿環境：温度 23 / 湿度 5 % R H ( 以下「N / L」) 30

プロセススピード：321 mm / s e c

定着温度：200

【0320】

上記未定着画像を作製した後、耐ホットオフセット性を評価した。手順としては、まず  
、定着ベルトの中心位置に無地のはがきを 10 枚通紙した後に、上記未定着画像を通紙し  
た。カブリの値をホットオフセットの評価指標とした。カブリは、リフレクトメータ ( 東  
京電色株式会社製の「R E F L E C T O M E T E R M O D E L T C - 6 D S」) によ  
って画出し前の評価紙の平均反射率 D r ( % ) と定着試験後の白地部の反射率 D s ( % )  
を測定し、下記式を用いて算出した。得られたカブリを下記の評価基準に従って評価した  
。 40

カブリ ( % ) = D r ( % ) - D s ( % )

【0321】

( 評価基準 )

A : 0 . 2 % 未満 ( 非常に優れている )

B : 0 . 2 % 以上、0 . 5 % 未満 ( 良好である )

C : 0 . 5 % 以上、1 . 0 % 未満 ( 本発明では問題ないレベルである )

D : 1 . 0 % 以上 ( 本発明では許容できない )

【0322】

< 評価 3 : 着色力の評価 >

紙 : C S - 680 ( 68 . 0 g / m<sup>2</sup> ) 50

(キヤノンマーケティングジャパン株式会社より販売)

トナーの載り量：0.35 mg/cm<sup>2</sup>

評価画像：上記A4用紙の中心にY M C Kの単色のF F h画像(2 cm×2 cm)を配置

定着試験環境：常温低湿環境：温度23 / 湿度50% RH(以下「N/N」)

プロセススピード：321 mm/sec

定着温度：170

【0323】

上記画像を作製した後、現像バイアスが一定の状態画像出力を行い、出力画像の画像濃度を調べた。画像濃度は、X-Riteカラー反射濃度計(500シリーズ：X-Rite社製)を使用して測定した。

【0324】

X-Riteカラー反射濃度計の結果から、下記の基準でトナーの着色力を評価した。

【0325】

(評価基準)

A：1.30以上 (非常に優れている)

B：1.25以上、1.30未満(良好である)

C：1.20以上、1.25未満(本発明では問題ないレベルである)

D：1.20未満 (本発明では許容できない)

以上の評価結果を表8に示す。

【0326】

【表8】

実施例	低温定着性				評価	耐ホットオフセット性				評価	着色力				評価
	マゼンタ	シアン	ブラック	イエロー		マゼンタ	シアン	ブラック	イエロー		マゼンタ	シアン	ブラック	イエロー	
実施例1	0.7	0.7	0.7	0.7	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.34	1.34	1.33	1.35	A
実施例2	0.8	0.8	0.8	0.8	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.34	1.34	1.33	1.35	A
実施例3	0.8	0.8	0.8	0.8	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.34	1.34	1.33	1.35	A
実施例4	0.9	0.9	0.9	0.9	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.34	1.34	1.33	1.35	A
実施例5	1.5	0.9	0.9	0.9	B	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.35	1.34	1.33	1.35	A
実施例6	0.9	0.9	0.9	0.9	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.32	1.34	1.33	1.35	A
実施例7	2.8	0.9	0.9	0.9	B	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.35	1.34	1.33	1.35	A
実施例8	0.9	0.9	0.9	0.9	A	0.1	0.1	0.1	0.1	A	1.27	1.34	1.33	1.35	B
実施例9	2.1	2.5	2.4	2.4	B	0.3	0.2	0.3	0.3	B	1.26	1.28	1.27	1.29	B
実施例10	5.8	4.2	4.8	4.7	C	0.4	0.4	0.4	0.4	B	1.25	1.27	1.26	1.27	B
実施例11	5.5	4.2	4.8	4.7	C	0.6	0.4	0.4	0.4	C	1.23	1.27	1.26	1.27	C
実施例12	7.8	4.2	4.8	4.7	C	0.7	0.4	0.4	0.4	C	1.24	1.27	1.26	1.27	C
比較例1	10.8	4.2	4.8	4.7	D	1.0	0.4	0.4	0.4	D	1.19	1.27	1.26	1.27	D
比較例2	11.0	4.2	4.8	4.7	D	1.2	0.4	0.4	0.4	D	1.18	1.27	1.26	1.27	D
比較例3	13.0	10.5	10.6	11.0	D	1.3	1.0	1.1	1.2	D	1.17	1.19	1.18	1.19	D

【0327】

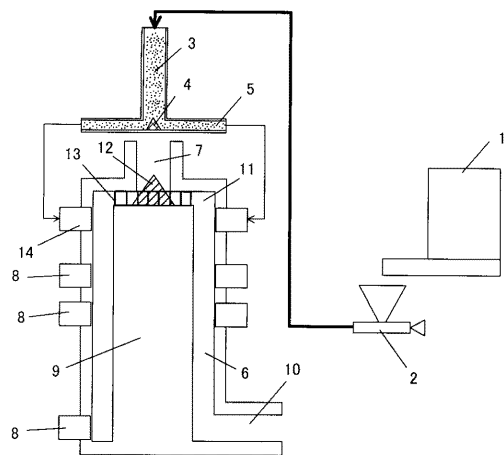
以上の結果で示されるように、結晶性ポリエステルを含有するマゼンタトナーにおいて、ワックス分散剤が、シクロヘキシル(メタ)アクリレート由来の構造部位を有しており、着色剤が、0.5質量部以上20.0質量部以下の化合物(1)を含有し、さらにナフトール系化合物、キナクリドン系化合物、及びそれらのレーキ化合物の群から選ばれる1種類以上の化合物を含有することで、結晶性ポリエステルの結晶が50 nm以下に分散し、定着性と耐ホットオフセット性、着色力に優れたトナーを得ることができる。

【符号の説明】

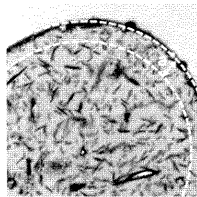
【0328】

1.原料定量供給手段、2.圧縮気体流量調整手段、3.導入管、4.突起状部材、5.供給管、6.処理室、7.熱風供給手段、8.冷風供給手段、9.規制手段、10.回収手段、11.熱風供給手段出口、12.分配部材、13.旋回部材、14.粉体粒子供給口

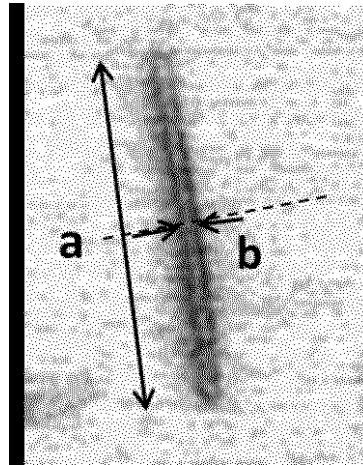
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 勝間田 和起子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 石上 恒  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 三浦 正治  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 釜江 健太郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 満生 健太  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松尾 龍一郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 溝尾 祐一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開2017-045048(JP,A)  
特開2017-167343(JP,A)  
特開2000-248191(JP,A)  
特開2017-003857(JP,A)  
特開2016-061875(JP,A)  
特開2003-084485(JP,A)  
特開2015-121577(JP,A)

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