

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-130806
(P2016-130806A)

(43) 公開日 平成28年7月21日(2016.7.21)

(51) Int.Cl.

G03G 9/09 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08
G03G 9/08
G03G 9/083 6 1
3 8 1
3 3 1

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号

特願2015-5416 (P2015-5416)

(22) 出願日

平成27年1月14日 (2015.1.14)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタ株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号

(74) 代理人 110000671

八田国際特許業務法人

(72) 発明者 萱森 隆成

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
ニカミノルタ株式会社内

(72) 発明者 茂木 健太郎

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
ニカミノルタ株式会社内

(72) 発明者 金原 規之

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
ニカミノルタ株式会社内F ターム(参考) 2H500 AA01 AA06 BA11 BA24 CA06
CA29 CA37 EA32B EA39B EA42B

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温定着性を有し、かつ耐久安定性および色再現性に優れる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂、および着色剤と金属含有化合物とが反応した化合物を含有し、前記結晶性ポリエステル樹脂が、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、5～35質量%含まれる、静電荷像現像用トナー。

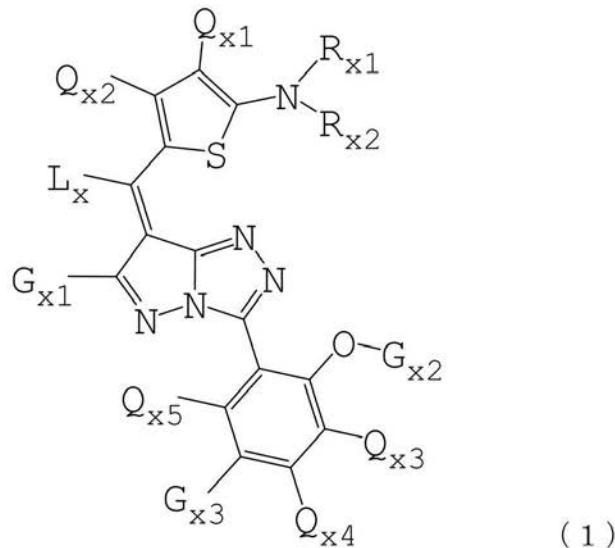
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む接着樹脂、および下記一般式(1)：

【化1】



10

20

式(1)中、

R_{x1} および R_{x2} は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

L_x は、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、

G_{x1} は、置換または非置換の炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

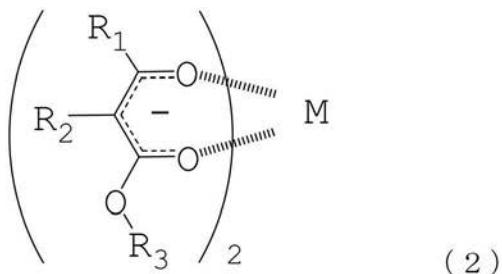
G_{x2} は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、

G_{x3} は水素原子、ハロゲン原子、 G_{x4} - CO - NH - で表される基、または G_{x5} - N(G_{x6}) - CO - で表される基であり、この際、 G_{x4} は置換基であり、 G_{x5} および G_{x6} は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、

Q_{x1} 、 Q_{x2} 、 Q_{x3} 、 Q_{x4} 、および Q_{x5} は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である、

で表される着色剤と、下記一般式(2)：

【化2】



30

40

式(2)中、

R_1 は置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ニトロフェニル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、

R_3 は置換または非置換の炭素数 9 ~ 120 の芳香族炭化水素含有基であり、

50

Mは2価の金属元素である、
で表される金属含有化合物とが反応した化合物を含有し、
前記結晶性ポリエステル樹脂が、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、5～35質量
%含まれる、静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記金属含有化合物の金属が、Cuである、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

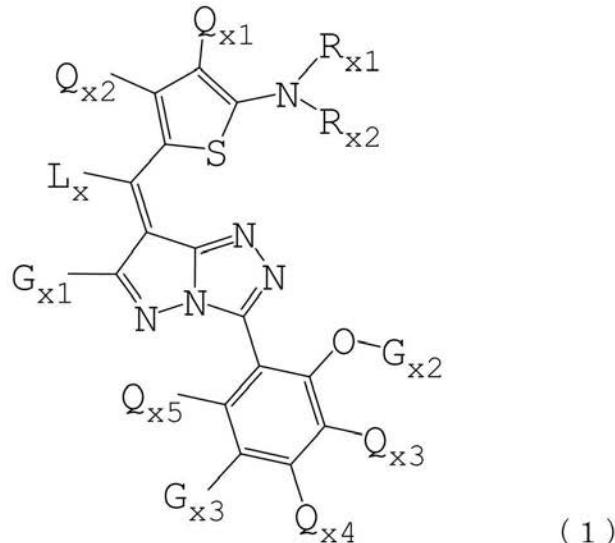
【請求項3】

前記結晶性ポリエステルの酸価が、20～30mg KOH/gである、請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む接着樹脂を含む分散液と、下記一般式(1)

【化 3】



式(1)中、

$R \times_1$ および $R \times_2$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

L_x は、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、

$\text{G} \times_1$ は、置換または非置換の炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

$G \times 2$ は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分枝状のアルキル基であり

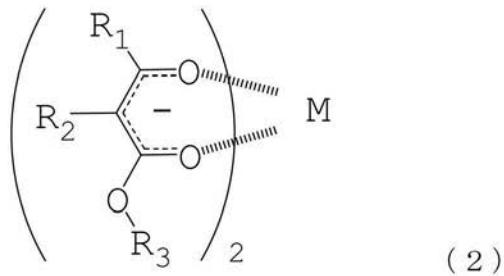
$G \times_3$ は水素原子、ハロゲン原子、 $G \times_4 - CO - NH -$ で表される基、または $G \times_5 - N(G \times_6) - CO -$ で表される基であり、この際、 $G \times_4$ は置換基であり、 $G \times_5$ および $G \times_6$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、

$Q \times_1$ 、 $Q \times_2$ 、 $Q \times_3$ 、 $Q \times_4$ 、および $Q \times_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である。

で表される着色剤を含む分散液とを混合する工程（1）と、

前記工程(1)で得られた分散液に、下記一般式(2)：

【化4】



式(2)中、

10

R_1 は置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ニトロフェニル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、

R_3 は置換または非置換の炭素数 9 ~ 120 の芳香族炭化水素含有基であり、

M は 2 倍の金属元素である、

で表される金属含有化合物を含む分散液を混合する工程(2)と、を含む静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

静電荷像現像用トナーの分野では、省エネルギーの観点から低温定着トナーの開発が盛んに進められている。また、近年のデジタル技術の進展により電子写真方式での用途が軽印刷分野に広がったことにより、Japan Color 認証など、より広い色再現領域の確保や、複数枚の連続印刷においても色再現が安定するようになど、色再現性についての市場要求が高まっている。

30

【0003】

近年では、低温定着を実現するために定着助剤として結晶性ポリエステルなどの結晶性化合物を含有させたトナーが開発されている(特許文献 1 ~ 3)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2002-351137 号公報

【特許文献 2】特開 2006-78707 号公報

【特許文献 3】特開 2013-83979 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、結晶性ポリエステルは電荷保持力が低い。そのため、結晶性ポリエステルを使用したトナーは、帯電量が低く、連続印刷時の定着温度変動による色再現性が低下するという課題があった。また、使用に伴い帯電量が低下するという問題があり、耐久安定性に課題があった。

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、低温定着性を有し、かつ耐久安定性および色再現性に優れる静電荷像現像用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】

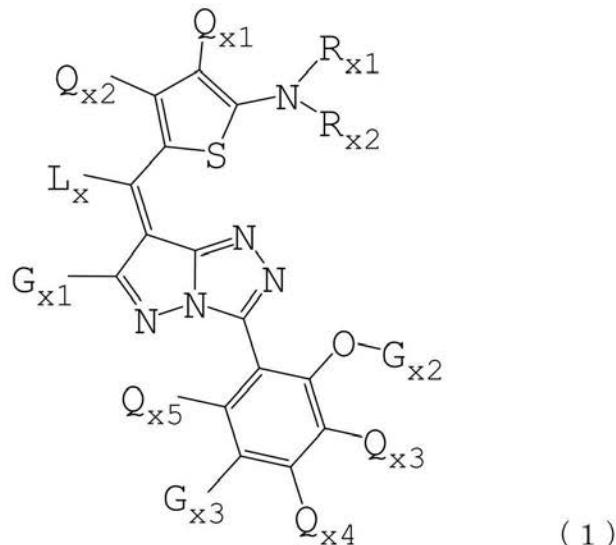
50

【 0 0 0 7 】

本発明者らは上記課題を解決するために銳意研究を重ねた結果、特定の着色剤と特定の金属含有化合物とが反応した化合物を、結晶性ポリエステル樹脂と共にトナー中に存在させることで、低温定着性を有し、かつ耐久安定性および色再現性に優れる静電荷像現像用トナーが得られることを確認し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の上記目的は、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂、および下記一般式(1)：

【 0 0 0 8 】

〔化 1 〕



10

20

【 0 0 0 9 】

式(1)中、

$R_{\times 1}$ および $R_{\times 2}$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

Lxは、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、

G_{x_1} は、置換または非置換の炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

G_{x_2} は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、

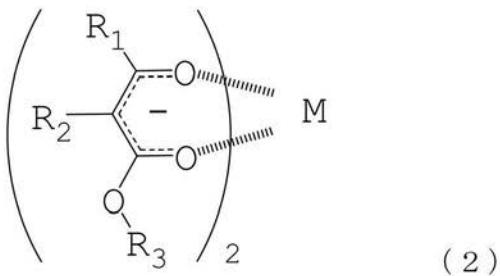
G_x_3 は水素原子、ハロゲン原子、 $G_x_4 - CO - NH -$ で表される基、または $G_x_5 - N(G_x_6) - CO -$ で表される基であり、この際、 G_x_4 は置換基であり、 G_x_5 および G_x_6 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、

$Q \times_1$ 、 $Q \times_2$ 、 $Q \times_3$ 、 $Q \times_4$ 、および $Q \times_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である。

で表される着色剤と、下記一般式(2)：

【 0 0 1 0 】

【化 2】



40

【 0 0 1 1 】

50

式(2)中、

R_1 は置換または非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ニトロフェニル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、

R_3 は置換または非置換の炭素数9～120の芳香族炭化水素含有基であり、

M は2価の金属元素である、

で表される金属含有化合物とが反応した化合物を含有し、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、5～35質量%含まれる、静電荷像現像用トナーによって達成される。 10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低温定着性を有し、かつ耐久安定性および色再現性に優れる静電荷像現像用トナーが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0013】

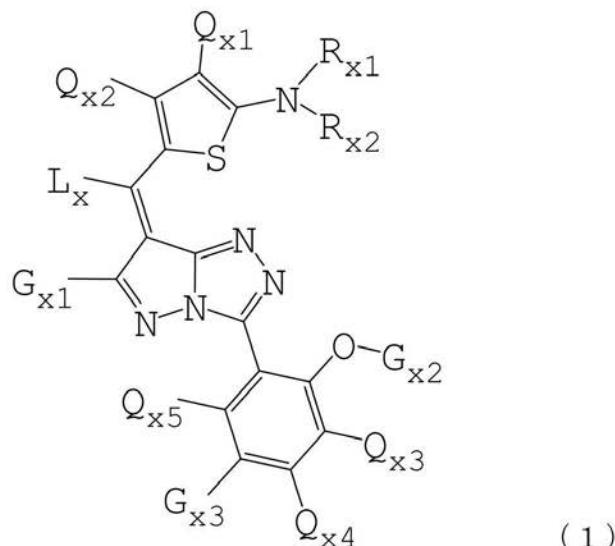
以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「 $X \sim Y$ 」は「 X 以上 Y 以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温(20～25)／相対湿度40～50%の条件で測定する。 20

【0014】

本発明の第1実施形態である静電荷像現像用トナーは、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂、および下記一般式(1)：

【0015】

【化3】



【0016】

式(1)中、

R_{x1} および R_{x2} は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

L_x は、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、

G_{x1} は、置換または非置換の炭素数2～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

G_{x2} は、置換または非置換の炭素数1～5の直鎖状または分枝状のアルキル基であり

50

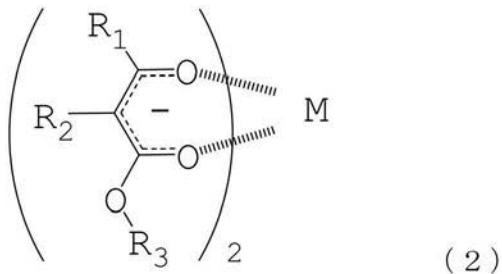
$G \times_3$ は水素原子、ハロゲン原子、 $G \times_4 - CO - NH -$ で表される基、または $G \times_5 - N(G \times_6) - CO -$ で表される基であり、この際、 $G \times_4$ は置換基であり、 $G \times_5$ および $G \times_6$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、

$Q \times_1$ 、 $Q \times_2$ 、 $Q \times_3$ 、 $Q \times_4$ 、および $Q \times_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である。

で表される着色剤と、下記一般式(2)：

【0017】

【化4】



10

【0018】

式(2)中、

R_1 は置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基で 20 あり、

R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ニトロフェニル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、

R_3 は置換または非置換の炭素数 9 ~ 120 の芳香族炭化水素含有基であり、

M は 2 倍の金属元素である、

で表される金属含有化合物とが反応した化合物を含有し、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、5 ~ 35 質量 % 含まれる、静電荷像現像用トナーである。

【0019】

すなわち、本発明の一実施形態は、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂と、式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物とが反応した化合物と、を含有する静電荷像現像用トナー(以下、単に「トナー」と称する場合もある)である。本発明では、結晶性ポリエステルと、式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物とが反応した化合物とがトナー中に共に存在することで、低温定着性を有し、かつ耐久安定性および色再現性に優れる静電荷像現像用トナーとすることができる。本発明において上記利点が達成できるメカニズムは不明であるが、以下のように推察される。なお、本発明は、下記推論によって何ら制限されるものではない。

【0020】

式(1)で表される着色剤と、式(2)で表される金属含有化合物とは、反応してイオン性化合物を形成すると推測される。イオン性化合物がトナー中に存在することにより、荷電制御剤として作用することができ、トナーの帯電量を向上させることができる。また、形成されたイオン性化合物は、結晶性ポリエステルとの相溶性がよいと思われ、結晶性ポリエステルの凝集を抑制し、トナー内部に均一に分散させているものと推測される。これにより、トナーのシャープメント性を向上させることができ、結果として、低温定着性を有し、定着温度が変動した場合であっても安定的に色再現性(以下、「定着温度変動による色再現性の安定化」と称する場合もある)を発揮することができるトナーとすることができる。

【0021】

なお、本発明において、耐久安定性とは、耐久帯電性のことを意味し、帯電量の安定性

20

30

40

50

により評価されるものである。

【0022】

以下、第一実施形態である静電荷像現像用トナーについて説明する。

1. 静電荷像現像用トナー

[結着樹脂]

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは結着樹脂を含む。結着樹脂は、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む。結晶性ポリエステル樹脂は、他の樹脂成分と組み合わせて用いることで、耐熱性、耐久性等を付与することができる。他の樹脂成分としては、非結晶性ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を結晶性ポリエステル樹脂と組み合わせて用いることができる。他の樹脂成分としては、耐久性の観点から、好ましくは非結晶性ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂であり、低温定着性の観点から、より好ましくは非結晶性ポリエステル樹脂である。したがって、第一実施形態の静電荷像現像用トナーとしては、結着樹脂は、好ましくは、結晶性ポリエステル樹脂と、非結晶性ポリエステル樹脂および/またはスチレン-アクリル樹脂と、を含む。より好ましくは、結着樹脂は、好ましくは、結晶性ポリエステル樹脂と、非結晶性ポリエステル樹脂と、を含む。他の樹脂成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。他の樹脂成分(2種以上の他の樹脂成分を含む場合は合計量とする)は、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、好ましくは65~95質量%、より好ましくは70~90質量%含む。

10

20

【0023】

以下、結着樹脂を構成する樹脂成分について述べる。

【0024】

<結晶性ポリエステル樹脂>

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、結晶性ポリエステル樹脂を、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して5~35質量%含む。結晶性ポリエステル樹脂は、結着樹脂を形成する樹脂成分100質量%に対して、5~35質量%、好ましくは10~30質量%、より好ましくは10~20質量%で含有される。

30

【0025】

結晶性ポリエステル樹脂とは、2価以上のカルボン酸(多価カルボン酸)と、2価以上のアルコール(多価アルコール)との重縮合反応によって得られる公知のポリエステル樹脂のうち、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱変化ではなく、明確な吸熱ピーク(吸熱スペクトル曲線が変曲点を経て最高点に至り下降して変曲点に至る形状)を有する樹脂をいう。明確な吸熱ピークとは、具体的には、実施例に記載の示差走査熱量測定(DSC)において、昇温速度10/miⁿで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15以内であるピークのことを意味する。

【0026】

結晶性ポリエステル樹脂は、上記定義したとおりであれば特に限定されず、例えば、結晶性ポリエステル樹脂による主鎖に他成分を共重合させた構造を有する樹脂について、この樹脂が上記のように明確な吸熱ピークを示すものであれば、本発明でいう結晶性ポリエステル樹脂に該当する。

40

【0027】

結晶性ポリエステル樹脂の分子量(重量平均分子量M_w)は、トナーの機械的強度、及び得られた定着画像の画像強度や製造性、また定着性の観点から、8000~40000が好ましく、10000~30000がさらに好ましい。このような範囲であると、後述する凝集・融着工程において非結晶性樹脂を用いた場合に相溶を防止・抑制し、得られるトナー粒子が粒子全体として融点の低いものにならず耐ブロッキング性に優れ、また、低温定着性にも優れる。

【0028】

結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)は、上記と同様の観点から、好ましくは2,000~15,000であり、より好ましくは2,500~10,000である。

50

【0029】

本発明における樹脂分子量測定は、G P C による分子量測定法を用いて測定した。即ち、T H F 可溶物を、G P C · H L C - 8 2 2 0 (東ソー製)、東ソー製カラム「T S K g u a r d c o l u m n S u p e r H Z - L + T S K g e l S u p e r H Z M - M 3 連」を使用し、T H F 溶媒で測定し、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して分子量を算出したものである。

【0030】

結晶性ポリエスチル樹脂の融解温度 (T c) は、50 以上 120 未満であることが好ましく、60 以上 90 未満であることがより好ましい。結晶性ポリエスチル樹脂の融解温度が上記の範囲にあることにより、低温定着性および定着分離性が適切に得られるため好ましい。結晶性ポリエスチル樹脂の融解温度 (T c) の測定には、示差走査熱量計 (D S C) を用い、0 から 150 まで毎分 10 の昇温速度で測定を行った時のJ I S K - 7 1 2 1 : 8 7 に示す入力補償示差走査熱量測定の融解ピーク温度として求めることができる。なお、結晶性の樹脂においては、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明においては、最大のピーク温度をもって融点とみなす。

10

【0031】

結晶性ポリエスチル樹脂の酸価 (酸価 A V) は、好ましくは 5 ~ 7 0 m g K O H / g であり、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 m g K O H / g であり、さらに好ましくは 1 2 ~ 4 0 m g K O H / g であり、特に好ましくは 2 0 ~ 3 0 m g K O H / g である。結晶性ポリエスチル樹脂の酸価が上記範囲内であれば、結晶性ポリエスチルの吸湿性と着色剤の分散性とのバランスが良好であり、帶電性および画像品質の優れたトナーを得ることができる。酸価は、ポリエスチル樹脂 1 g に含まれる酸を中和するのに必要な水酸化カリウム (K O H) の質量を m g で表したものであり、J I S K 0 0 7 0 - 1 9 6 6 に準じて測定される。

20

【0032】

具体的には、以下の手順に従って測定される。

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン 1 . 0 g をエチルアルコール (95 体積 %) 9 0 m l に溶解し、イオン交換水を加えて 1 0 0 m l とし、「フェノールフタレイン溶液」を作製する。

30

【0033】

J I S 特級水酸化カリウム 7 g をイオン交換水 5 m l に溶解し、エチルアルコール (95 体積 %) を加えて 1 リットルとする。炭酸ガスに触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、濾過して、「水酸化カリウム溶液」を作製する。標定は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 6 6 の記載に従う。

40

(2) 操作

(a) 本試験

粉碎した樹脂の試料 2 . 0 g を 2 0 0 m l の三角フラスコに精秤し、トルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液 1 0 0 m l 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 3 0 秒間続いた時とする。

40

(b) 空試験

試料を用いない (即ち、トルエン / エタノール (2 : 1) の混合溶液のみとする以外は、上記操作と同様の操作を行う。

(3) 酸価の算出

得られた結果を下記式 (1) に代入して酸価を算出する。

式 (1)

$$A = [(B - C) \times f \times 5 . 6] / S$$

ここで、

A : 酸価 (m g K O H / g)、

B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m l)、

50

C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (m1) 、

f : 0.1 mol / リットルの水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、

S : 試料 (g) 、

である。

【0034】

結晶性ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分 (酸成分) および多価アルコール成分 (アルコール成分) から生成される。多価カルボン酸成分および多価アルコール成分の価数としては、好ましくはそれぞれ 2 ~ 3 であり、特に好ましくはそれぞれ 2 であるため、特に好ましい形態として価数がそれぞれ 2 である。よって、好ましくは、結晶性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とから合成されるものであり、より好ましくは、脂肪族ジカルボン酸 (酸無水物および酸塩化物を含む) と脂肪族ジオールとを反応させて得られる脂肪族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0035】

なお、本発明において「酸由来構成成分」とは、ポリエステル樹脂において、ポリエステル樹脂の合成前には酸成分であった構成部位を呼称し、「アルコール由来構成成分」とは、ポリエステル樹脂の合成前にはアルコール成分であった構成部位を指す。

【0036】

(酸由来構成成分)

ジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸が用いられ、脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましく、芳香族ジカルボン酸を併用してもよい。脂肪族ジカルボン酸としては、直鎖型のものを用いることが好ましい。直鎖型のものを用いることによって、結晶性が向上するという利点がある。ジカルボン酸成分は、一種類のものに限定されるものではなく、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0037】

脂肪族ジカルボン酸としては、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、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,10-ドデカンジカルボン酸 (1,10-ドデカン二酸)、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステルや酸無水物を用いることもできる。

【0038】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性および乳化容易性の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、t-ブチルイソフタル酸を用いることが好ましい。

【0039】

酸由来構成成分としては、その他として 2 重結合を持つジカルボン酸由来構成成分、スルホン酸基を持つジカルボン酸由来構成成分等の構成成分を含有していてもよい。

【0040】

なお、本明細書において「構成モル %」とは、ポリエステル樹脂における酸由来構成成分全体中の当該酸由来構成成分、または、アルコール由来構成成分全体中の当該アルコール構成成分を、各 1 単位 (モル) としたときの百分率を指す。

【0041】

(アルコール由来構成成分)

アルコール成分としては、脂肪族ジオールを用いることが好ましく、必要に応じて脂肪族ジオール以外のジオールを含有させてもよい。

【0042】

脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,

10

20

30

40

50

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 - ドデカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオールなどが挙げられる。これらの中では、入手容易性やコスト、融点を考慮すると1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールが好ましい。

【0043】

ジオール成分としては、分岐型の脂肪族ジオールを用いることもできるが、この場合、結晶性の確保の観点から、直鎖型の脂肪族ジオールと共に使用し、かつ、当該直鎖型の脂肪族ジオールの割合を高めにして使用することが好ましい。このように直鎖型の脂肪族ジオールの割合を高めにして使用することによって、結晶性が確保されて製造されるトナーに優れた低温定着性が確実に得られ、最終的に形成される画像において融点降下による画像保存性の低下が抑制され、さらには耐ブロッキング性が確実に得られる。

10

【0044】

ジオール成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上用いてもよい。

【0045】

結晶性ポリエステル樹脂を形成するためのジオール成分としては、脂肪族ジオールの含有量が80構成モル%以上とされることが好ましく、より好ましくは90構成モル%以上であり、さらに好ましくは100構成モル%である。ジオール成分における脂肪族ジオールの含有量が80構成モル%以上とされることにより、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性を確保することができて製造されるトナーに優れた低温定着性が得られると共に最終的に形成される画像に光沢性が得られる。

20

【0046】

脂肪族ジオール以外のジオールとしては、二重結合を有するジオール、スルホン酸基を有するジオールなどが挙げられ、具体的には、二重結合を有するジオールとしては、例えば、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、3 - ブテン - 1, 6 - ジオール、4 - ブテン - 1, 8 - ジオールなどが挙げられる。ジオール成分における二重結合を有するジオールの含有量は20構成モル%以下とされることが好ましい。二重結合を有するジオールの含有量が20構成モル%以下であることにより、得られるポリエステル樹脂が融点の大幅に低減されたものとなることがなく、従って、フィルミングが発生する虞が小さい。

30

【0047】

結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分（ジカルボン酸成分）とアルコール成分（ジオール成分）とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば、直接重縮合、エステル交換法等を、モノマーの種類によって使い分けて製造する。酸成分とアルコール成分とを反応させる際のモル比（酸成分 / アルコール成分）としては、反応条件等によっても異なるため、これに制限されないが、アルコール成分（ジオール成分）のヒドロキシル基[OH]と酸成分（ジカルボン酸成分）のカルボキシル基[COOH]との当量比[OH] / [COOH]が、1.5 / 1 ~ 1 / 1.5とされることが好ましく、さらに好ましくは1.2 / 1 ~ 1 / 1.2である。酸成分とアルコール成分との使用比率が上記の範囲にあることにより、所望の分子量を有する結晶性ポリエステル樹脂を確実に得ることができる。

40

【0048】

結晶性ポリエステル樹脂の製造は、重合温度180 ~ 230 の間で行うことができ、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる。

【0049】

モノマーが、反応温度下で溶解または相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させてもよい。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーとそのモノマーと重縮合予定の酸またはアルコールとを縮合させておいてから主成

50

分と共に重縮合させるとよい。

【0050】

ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物；リン酸化合物；及びアミン化合物等が挙げられる。

【0051】

具体的には、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、ギ酸スズ、シユウ酸スズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニール、酢酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、オクチル酸ジルコニール、酸化ゲルマニウム、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等の化合物が挙げられる。

【0052】

ポリエステル樹脂の酸価は、合成時に所望の値になったところで反応を止めることによって制御することができる。

【0053】

結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、トナー全体に対して通常1～40質量%、好ましくは3～35質量%、より好ましくは5～20質量%となる量とすることが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂の添加量が40質量%以下であると、外添剤の埋没やフィルミングなどの発生が少ない。また、1質量%以上であると低温定着性向上の効果が効果的に得られる。

【0054】

本発明において2種以上の結晶性ポリエステル樹脂を使用しても構わない。

【0055】

<非結晶性ポリエステル樹脂>

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、非結晶性ポリエステル樹脂を、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、好ましくは5～95質量%、より好ましくは65～95質量%、さらに好ましくは70～90質量%、特に好ましくは80～90質量%含む。非結晶ポリエステル樹脂を上記範囲の含有量で用いることで、良好な低温定着性が得られる。

【0056】

非結晶性ポリエステル樹脂は、主として多価カルボン酸成分と多価アルコール成分との縮重合により得られる、上記結晶性ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂である。つまり、通常は融点を有さず、比較的高いガラス転移点温度(T_g)を有するものである。より具体的には、ガラス転移点温度(T_g)は、40～90であることが好ましく、特に45～80であることが好ましい。なお、ガラス転移点温度(T_g)は、実施例に記載の方法で測定する。

【0057】

また、非結晶性ポリエステル主鎖に対して他成分を共重合したポリマーの場合、他成分が50質量%以下の場合、この共重合体も本発明における非結晶性ポリエステル樹脂である。

【0058】

非結晶性ポリエステル樹脂における多価カルボン酸成分の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、などの芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル

10

20

30

40

50

無水コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 14-テトラデカンジカルボン酸、1, 18-オクタデカンジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類；およびこれらの酸の低級アルキルエステル、酸無水物などが挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。これら多価カルボン酸の中でも、芳香族カルボン酸を用いることが好ましく、また良好なる定着性を確保するために架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジカルボン酸とともに3価以上のカルボン酸（トリメリット酸やその酸無水物等）を併用することが好ましい。

【0059】

非結晶性ポリエステル樹脂における多価アルコール成分の例としては、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、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, 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-ドデカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 20-エイコサンジオールなどの脂肪族ジオール；シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール類；ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類、およびこれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物などのビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール類が挙げられる。また、3価以上の多価アルコール成分としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。これらの多価アルコール成分は1種単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。これら多価アルコールの中でも、脂環式ジオール類、芳香族ジオール類が好ましく、このうち芳香族ジオールがより好ましい。また、より良好なる定着性を確保するため、架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジオールとともに3価以上の多価アルコール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール）を併用することも好ましい。また、非結晶性ポリエステル樹脂を形成しうる多価アルコール成分としては、2-ブチン-1, 4ジオール、3-ブチン-1, 4ジオール、9-オクタデゼン-7, 12ジオールなどの不飽和多価アルコールなども用いることができる。

【0060】

これらの中でも、帯電性やトナー強度の観点から、多価アルコール成分としてはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物とプロピレンオキサイド付加物を用いることが好ましい。

【0061】

非結晶性ポリエステル樹脂の軟化温度は、70～140が好ましく、更に70～125が好ましい。また、非結晶性ポリエステル樹脂の酸価は5～70mgKOH/gが好ましい。

【0062】

非結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（M_w）は、8000～40000が好ましく、10000～30000がさらに好ましい。また、非結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量（M_n）は、好ましくは3, 000～100, 000、より好ましくは4, 000～70, 000である。非結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（M_w）および数平均分子量（M_n）がかかる範囲である場合、得られるトナーが耐ブロッキング性に優れ、低温定着性も得ることができる。

【0063】

非結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、トナー全体に対して通常50～95質量%、好ましくは55～90質量%となる量とすることが好ましい。かような範囲であると得られるトナーが耐ブロッキング性に優れ、低温定着性も得ることができる。

10

20

30

40

50

【0064】

本発明において2種以上の非結晶性ポリエスチル樹脂を使用しても構わない。

【0065】

<スチレン-アクリル樹脂>

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、スチレン-アクリル樹脂を、結着樹脂を形成する樹脂成分に対して、好ましくは5～90質量%、より好ましくは10～80質量%、さらに好ましくは20～70質量%含む。スチレン-アクリル樹脂を上記範囲の含有量で用いることで、耐久性等の効果が発揮される。

【0066】

スチレン-アクリル樹脂とは芳香族系ビニル単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、ラジカル重合を行うことができるエチレン性不飽和結合を有するものである。

10

【0067】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレンなどおよびその誘導体が挙げられる。

【0068】

これらの芳香族系ビニル単量体は1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0069】

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、-ヒドロキシアクリル酸エチル、-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが挙げられる。

これらの(メタ)アクリル酸エステル系単量体は1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0070】

スチレン-アクリル樹脂の芳香族系ビニル単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、優れた帯電性、画質特性などを得る観点から、スチレンまたはその誘導体を多く用いることが好ましい。具体的には、スチレンまたはその誘導体の使用量が、スチレン-アクリル樹脂を形成するために用いられる全単量体(芳香族系ビニル単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体)中の50質量%以上であることが好ましい。

【0071】

スチレン-アクリル樹脂の分子量(重量平均分子量Mw)は、トナーの機械的強度、及び得られた定着画像の画像強度や製造性、また定着性の観点から、10000～60000が好ましく、15000～55000がさらに好ましい。

40

【0072】

スチレン-アクリル樹脂の数平均分子量(Mn)は、上記と同様の観点から、好ましくは2000～3000であり、より好ましくは3000～2000である。

【0073】

スチレン-アクリル樹脂の重合においては、ラジカル重合開始剤の存在下で重合を行うことが好ましく、ラジカル重合開始剤の添加の時期は特に制限されないが、ラジカル重合の制御が容易であるという点で、当該スチレン-アクリル系重合体セグメントの重合を形成するための芳香族系ビニル単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合した後で添加することが好ましい。

50

【0074】

重合開始剤としては、公知の種々の重合開始剤が好適に用いられる。具体的には、例えば過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化-tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸-tert-ブチル、過安息香酸-tert-ブチル、過フェニル酢酸-tert-ブチル、過メトキシ酢酸-tert-ブチル、過N-(3-トルイル)パルミチン酸-tert-ブチルなどの過酸化物類；2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス-(2-アミノジプロパン)硝酸塩、1,1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、ポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)などのアゾ化合物などが挙げられる。

【0075】

また、スチレン-アクリル樹脂の重合においては、スチレン-アクリル樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されるものではなく、例えばアルキルメルカプタン(好ましくはn-オクチルメルカプタン)、メルカプト脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0076】

連鎖移動剤は、当該スチレン-アクリル樹脂の重合を形成するための芳香族系ビニル単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体の混合工程において樹脂材料と共に混合させておくことが好ましい。

【0077】

連鎖移動剤の添加量は、所望するスチレン-アクリル樹脂の分子量や分子量分布によつて異なるが、具体的には、モノマーに対して0.01~5質量%の範囲で添加することができる。

【0078】

当該スチレン-アクリル樹脂の重合における重合温度は、特に限定されず、適宜選択することができる。重合温度としては、例えば、65以上125以下であることが好ましく、70以上120以下であることがより好ましく、75以上115以下であることがさらに好ましい。

【0079】

本発明において2種以上のスチレン-アクリル樹脂を使用しても構わない。

【0080】

[式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物とが反応した化合物]

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物とが反応した化合物を含む。式(1)で表される着色剤(以下、「着色剤(1)」と称する場合がある)と、式(2)で表される金属含有化合物(以下、「金属含有化合物(2)」と称する場合がある)とは、1:1(モル比)で反応して、イオン性化合物を形成する。着色剤(1)と金属含有化合物(2)とがイオン性化合物を形成することで本発明の技術的効果を発揮するため、着色剤(1)と金属含有化合物(2)とは、着色剤(1):金属含有化合物(2)のモル比が1:0.7~1.2となるように用いるのが好ましい。

【0081】

以下、式(1)および式(2)で表される金属含有化合物について述べる。

【0082】

<式(1)で表される着色剤>

10

20

30

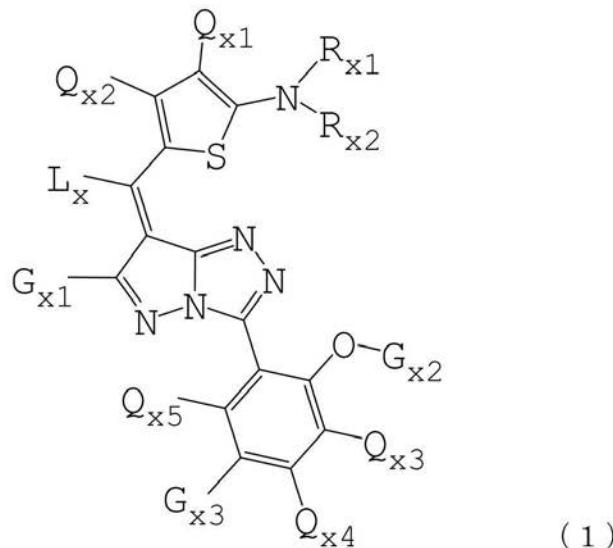
40

50

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、着色剤として下記式(1)で表される着色剤を含む。

【0083】

【化5】



【0084】

上記式(1)中、 R_{x1} および R_{x2} は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-アミル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、3-メチルペンタン-2-イル基、3-メチルペンタン-3-イル基、4-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-(n-プロピル)ブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,3,3-トリメチルブチル基、1-エチル-2,2-ジメチルプロピル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキサン-2-イル基、2,4-ジメチルペンタン-3-イル基、1,1-ジメチルペンタン-1-イル基、2,2-ジメチルヘキサン-3-イル基、2,3-ジメチルヘキサン-2-イル基、2,5-ジメチルヘキサン-2-イル基、2,5-ジメチルヘキサン-3-イル基、3,4-ジメチルヘキサン-3-イル基、3,5-ジメチルヘキサン-3-イル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-メチルヘプタン-2-イル基、3-メチルヘプタン-3-イル基、4-メチルヘプタン-3-イル基、4-メチルヘプタン-4-イル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-プロピルヘンチル基、2-プロピルヘンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、1,1,4-トリメチルペンチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、1-イソプロピル-1,2-ジメチルプロピル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、n-ノニル基、1-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-(n-ブチル)ヘンチル基、4-メチル-1-(n-プロピル)ヘンチル基、1,5,5-トリメチルヘキシル基、1,1,5-トリメチルヘキシル基、2-メチルオクタン-3-イル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、1-エチルオクチル基、1-(n-ブチル)ヘキシル基、1,1-ジメチルオクチル基、3,7-ジメチルオクチル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、1-エチルノニル基、n-ドデシル基、1-メチルウンデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、1-メチル

20

30

40

50

トリデシル基、n-ペントデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基、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、4-tert-ブチル-シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0085】

前記アルキル基の1つ以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。該置換基の例としては、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アルコキシアルキレンエーテル基(例えば、メトキシエチレンエーテル基)、アルキルアミノカルボニル基(例えば、ジエチルアミノカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、ホスホリル基(例えばジメトキシホスホニル、ジフェニルホスホリル)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチル

10

20

30

40

50

スルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ基)、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、ヒドロキシ基などが挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。これら置換基の中でも、芳香族炭化水素基(好ましくは炭素数6~20)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~10)、シクロアルコキシ基(好ましくは炭素数4~10)、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシアルキレンエーテル基(好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基および炭素数1~10のアルキレン基)、またはアルキルアミノカルボニル基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基)が好ましい。

10

【0086】

$R_{\times 1}$ および $R_{\times 2}$ は、それぞれ独立して、非置換のアルキル基、またはアルコキシ基で置換されたアルキル基が好ましく、非置換のアルキル基がより好ましい。

【0087】

また、 $R_{\times 1}$ で用いられるアルキル基に含まれる炭素数と $R_{\times 2}$ で用いられるアルキル基に含まれる炭素数との総和は、2以上であることが好ましい。

20

【0088】

上記式(1)中、 L_{\times} は、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基である。アルキル基の具体例は、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられるアルキル基と同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。また、置換基の具体例は、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられる置換基と同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。 L_{\times} は、好ましくは水素原子、または炭素数1~5のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基またはエチル基であり、さらに好ましくは水素原子である。

【0089】

上記式(1)中、 $G_{\times 1}$ は、置換または非置換の炭素数2~20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基である。アルキル基の具体的な例は、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられるアルキル基のうち、メチル基を除いたものと同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。また、置換基の具体例は、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられる置換基と同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。 $G_{\times 1}$ は、好ましくは分枝状のアルキル基であり、より好ましくは3級のアルキル基であり、さらに好ましくはイソプロピル基またはt-ブチル基であり、特に好ましくはt-ブチル基である。

30

【0090】

上記式(1)中、 $G_{\times 2}$ は、置換または非置換の炭素数1~5の直鎖状または分枝状のアルキル基である。 $G_{\times 2}$ で用いられるアルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-アミル基、tert-ペンチル基、またはネオペンチル基が挙げられる。置換基の具体例は、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられる置換基と同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。本発明の効果をより効果的に得るという観点から、 $G_{\times 2}$ は、好ましくはメチル基またはエチル基である。

40

【0091】

上記式(1)中、 $G_{\times 3}$ は水素原子、ハロゲン原子、 $G_{\times 4}$ -CO-NH-で表される基、または $G_{\times 5}$ -N($G_{\times 6}$)-CO-で表される基であり、この際、 $G_{\times 4}$ は置換基であり、 $G_{\times 5}$ および $G_{\times 6}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である。 $G_{\times 4}$ 、 $G_{\times 5}$ および $G_{\times 6}$ で用いられる置換基の具体例としては、上記 $R_{\times 1}$ 、 $R_{\times 2}$ で用いられる置換基に加えて、炭素数1~20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基が

50

挙げられる。G_x₃は、好ましくは水素原子またはジエチルアミンカルボニル基である。

【0092】

上記式(1)中、Q_x₁、Q_x₂、Q_x₃、Q_x₄、およびQ_x₅は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である。Q_x₁、Q_x₂、Q_x₃、Q_x₄、およびQ_x₅で用いられる置換基の具体例としては、上記R_x₁、R_x₂で用いられる置換基に加えて、炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基が挙げられる。Q_x₁、Q_x₂、Q_x₃、Q_x₄、およびQ_x₅は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～10)、またはアリール基であることが好ましく、全て水素原子であることがより好ましい。

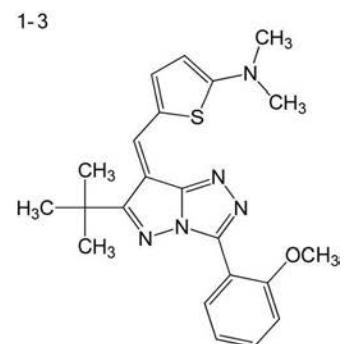
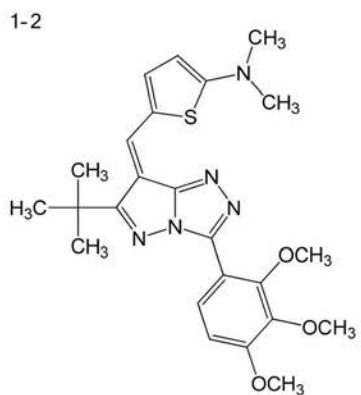
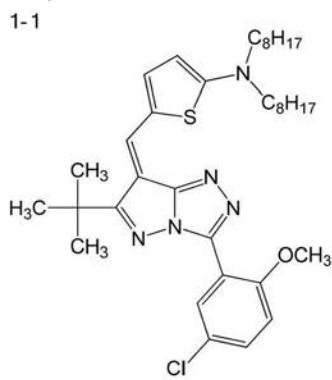
【0093】

10

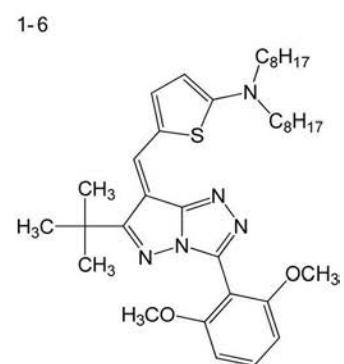
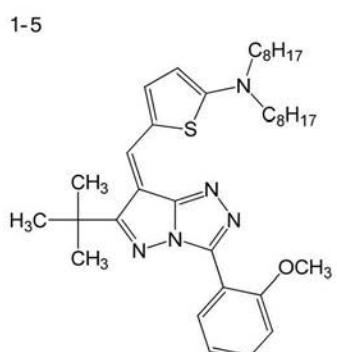
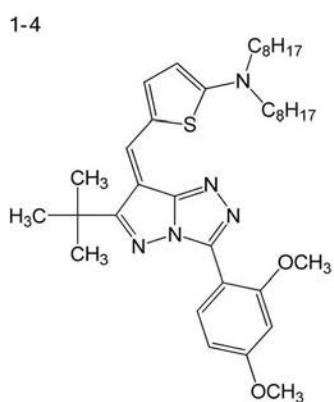
式(1)で表される着色剤としては、下記化合物が例示できる。

【0094】

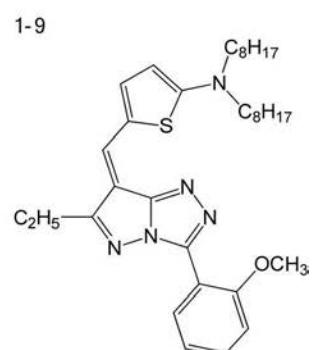
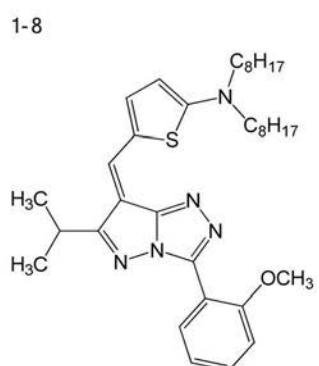
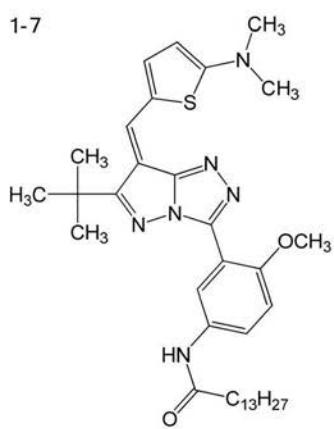
【化 6 - 1】



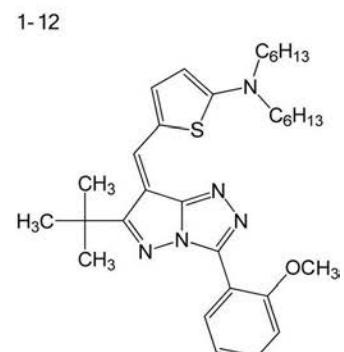
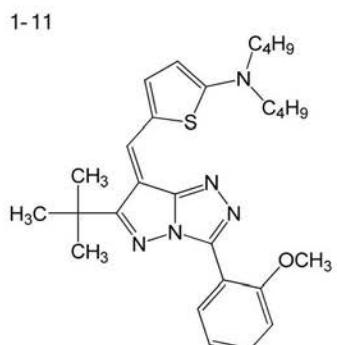
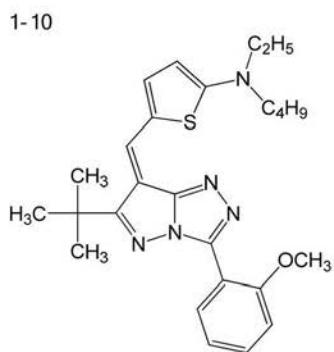
10



20



30

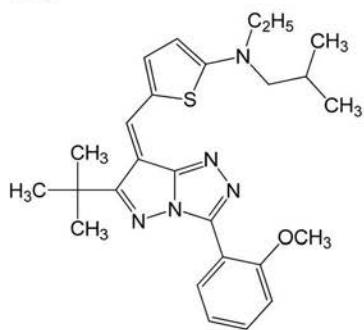


40

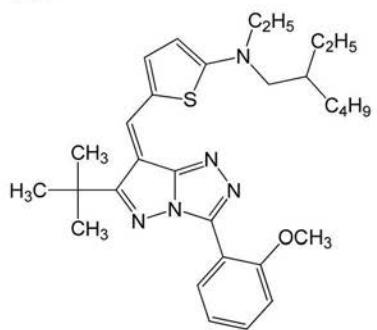
【 0 0 9 5 】

【化6-2】

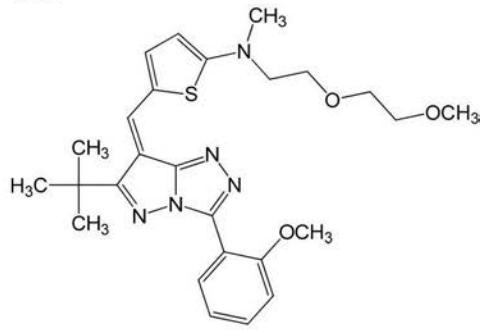
1-13



1-14

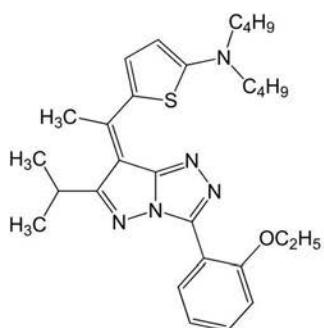


1-15

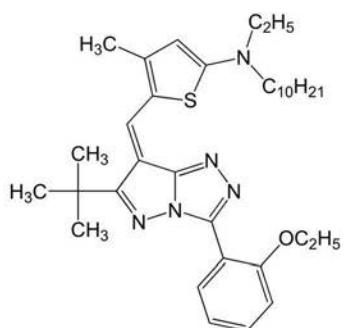


10

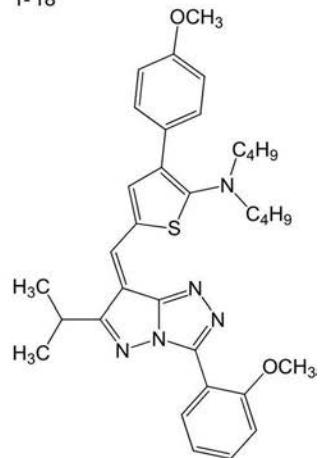
1-16



1-17

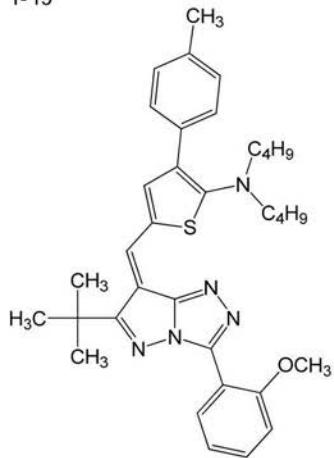


1-18

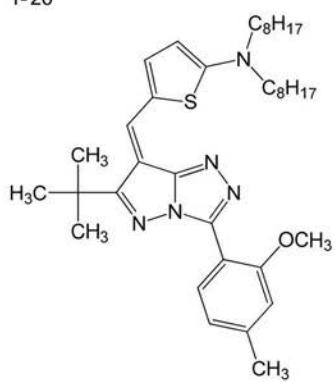


20

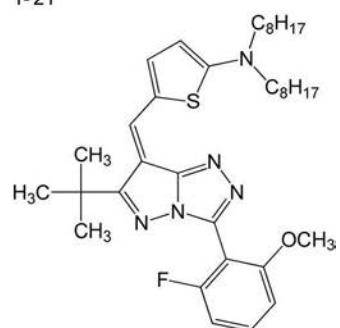
1-19



1-20



1-21



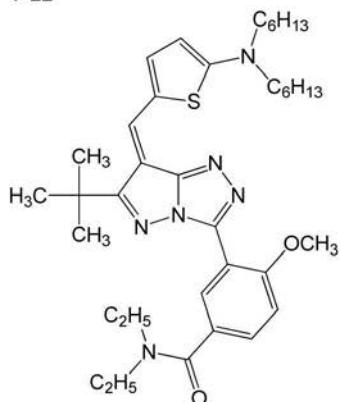
30

【0096】

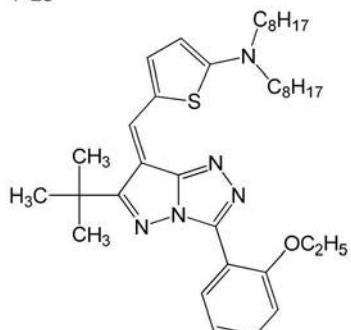
40

【化6-3】

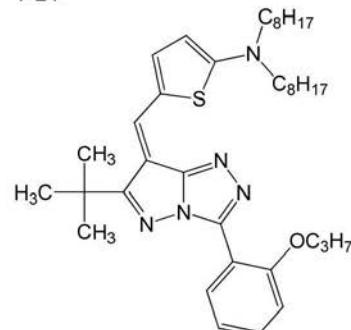
1-22



1-23

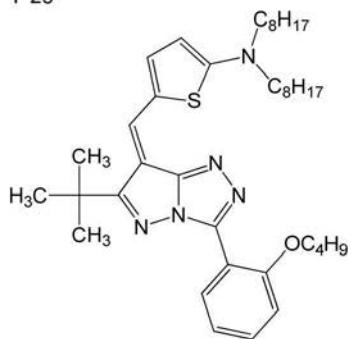


1-24

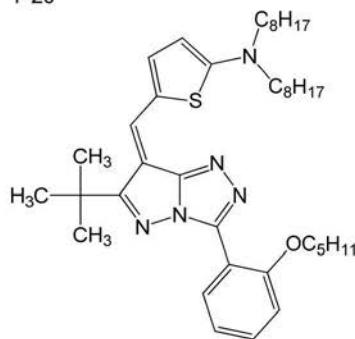


10

1-25



1-26



20

【0097】

本発明に係る上記式(1)で表される着色剤は、例えば、特開昭63-226653号公報、特開平10-193807号公報、同11-78258号公報、同6-250357号公報、同2-155693号公報、同1-110565号公報、同2-668号公報、同2-28264号公報、同2-53865号公報、同2-53866号公報、英國特許1,252,418号明細書、特開昭64-63194号公報、特開平2-208094号公報、同3-205189号公報、同2-265791号公報、同2-310087号公報、同2-53866号公報、特開平4-91987号公報、特開昭63-205288号公報、特開平3-226750号公報、英國特許1,183,515号明細書、特開平4-190348号公報、特開昭63-113077号公報、特開平3-275767号公報、同4-13774号公報、同4-89287号公報、特開平7-175187号公報、同10-60296号公報、同11-78258号公報、特開2004-138834号公報、特開2006-350300号公報等の各公報に記載された従来公知の方法を参考にして合成することができる。

30

【0098】

これら着色剤は、単独でもまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。着色剤の含有量は、トナー全体に対して0.5~1.0質量%が好ましく、1~8質量%がより好ましい。

40

【0099】

また本着色剤以外にも既存の他の着色剤を添加剤として入れても構わない。

【0100】

既存の他の着色剤としては、一般に知られている染料および顔料を用いることができるが、耐光性や耐水性の観点から顔料を用いることが好ましい。式(1)の着色剤以外を用いる場合、他の着色剤は、式(1)の着色剤に対して、0.5~1.5質量倍で用いるのが好ましい。

【0101】

他の着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アニリンブルー、カルコ

50

イルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアンブルー、マラカイトグリーンオキサート、ランプブラック、ローズベンガル、キナクリドン、ベンジシンイエロー、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・レッド185、C.I.ピグメント・レッド238、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー74、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3などの公知の顔料を使用することができる。

【0102】

各色のトナーを得るための着色剤は、各色について、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。 10

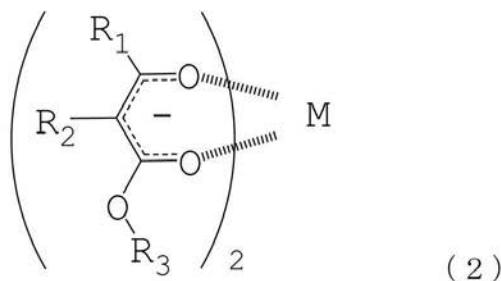
【0103】

<式(2)で表される金属含有化合物>

第一実施形態の静電荷像現像用トナーは、着色剤として下記式(2)で表される金属含有化合物を含む。 20

【0104】

【化7】



【0105】

上記式(2)中、R₁は置換または非置換の炭素数1~20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基である。アルキル基の具体的な例は、上記着色剤の項の式(1)中のR_{x1}、R_{x2}で用いられるアルキル基と同様であるため、ここでは詳細な説明は省略する。 30

【0106】

上記アルキル基の1つ以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。該置換基の例としては、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、4-オクチルオキシベンゼン等)、複素アリール基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基等)。 40

20

30

40

50

スルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシカルボニルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ベンチルウレイド基、シクロヘキシカルボニルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシカルボニルスルフィニル基、2-エチルヘキシカルボニルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシカルボニルスルホニル基、2-エチルヘキシカルボニルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等)などが挙げられ、これらの基はさらに同様の基で置換されていてもよい。

【0107】

R_1 として、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~4の直鎖状のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基またはエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0108】

上記式(2)中、 R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ニトロフェニル基、ハロゲン原子、またはシアノ基である。

【0109】

さらに具体的には、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェニルカルボニル基などのアリールカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシカルボニルスルホニル基、シクロヘキシカルボニルスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基等のアルキルスルホニルアミノ基、およびフェニルアミノスルホニル基、3-メチル-4-ドデシルオキシ-5-t-ブチルフェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等のアリールスルホニルアミノ基のスルファモイル基；メチルスルフィニル基、

10

20

30

40

50

エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等のスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等のアリールスルホニル基；アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジカルボニル基等のアシル基；ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等）、シアノ基などが挙げられる。

10

【0110】

R_2 として好ましくはアルコキカルボニル基（好ましくは炭素数2～10）、アリールカルボニル基（好ましくは炭素数2～10）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数7～10）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～10）、シアノ基であり、より好ましくはアルコキカルボニル基（好ましくは炭素数2～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～10、シアノ基であり、さらに好ましくはシアノ基である。

20

【0111】

上記式(2)中、 R_3 は置換または非置換の炭素数9～120の芳香族炭化水素含有基である。

【0112】

ここで、炭素数9～120の芳香族炭化水素含有基とは、 R_3 中の炭素数の合計が9～120であり、かつ、 R_3 の中の任意の位置に芳香族炭化水素構造を含有している基を指す。芳香族炭化水素構造の例としては、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）であり、例えば、芳香族炭化水素構造がフェニル基の場合、さらに、炭素数が3以上の任意の置換基とともに R_3 を形成することになる。この場合、炭素数が1の置換基を3つ以上有してもよく、炭素数が1の置換基と炭素数が2の置換基をそれぞれ1つ以上有していてもよい。 R_3 中の炭素数の合計は、9～40であることが好ましく、12～40であることがより好ましく、14～30であることがさらに好ましい。

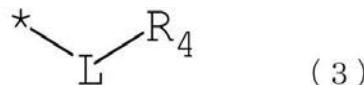
30

【0113】

R_3 として好ましくは、下記式(3)で表される基である。

【0114】

【化8】



【0115】

上記式(3)中、Lは、炭素数1～15の直鎖状または分枝状のアルキレン基、-SO₂O-、-OSO₂-、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂NH-、-NH₂SO₂-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、および-OOC-から選択される2価の連結基を単独または複数組み合わせてできる基を表し、*において、一般式(2)の R_3 に隣接する酸素原子と結合する。

40

【0116】

炭素数1～15の直鎖状または分枝状のアルキレン基の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカ

50

メチレン基等が挙げられる。

【0117】

Lは、置換基を有してもよく、置換基としては上記一般式(2)のR₁で用いられる置換基と同様の基をあげることができる。

【0118】

Lで表される2価の連結基として、好ましくはアルキレン基、またはアルキレン基を含む基である。アルキレン基を含む基とは、Lで表される2価の連結基中に任意の位置にアルキレン基を含んでいればよく、具体的にはアルキレン基と、-SO₂O-、-OSO₂-、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂NH-、-NHSO₂-、-CO-NH-、-NHCO-、-COO-、および-OOC-から選択される2価の連結基を1つ、または複数組み合わせてできる基のことである。

【0119】

Lは、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、-R₆-O-基、-R₆-CO-基、-R₆-NHCO-基、-R₆-SO₂-基、-R₆-COS-基、-NH-SO₂-基、-NH-SO₂-R₆-基、または-R₆-O-R₆-O-R₆-基であり、この際、-R₆-は炭素数1～10のアルキレン基である。

【0120】

R₄は、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)を表す。以下に、Lで表される2価の連結基の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。Lは、*において、上記一般式(2)のR₃に隣接する酸素原子、またはR₄と結合する。

【0121】

R₃およびR₄は、置換基を有してもよく、置換基の例としては、上記一般式(2)のR₁で用いられる置換基と同様の基を挙げることができる。

【0122】

L、R₃およびR₄に置換する好ましい置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20)、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20)、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルキルアミノカルボニル基(好ましくは炭素数2～20)、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミド基である。

【0123】

R₄として、好ましくはフェニル基であり、より好ましくは置換基を有するフェニル基であり、さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、またはアミド基を有するフェニル基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基を有するフェニル基である。

【0124】

R₃としてより好ましくは、下記一般式(3-1)または(3-2)で表される基である。

【0125】

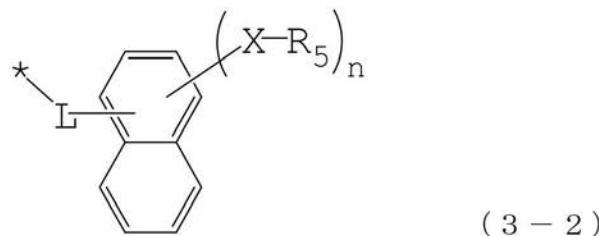
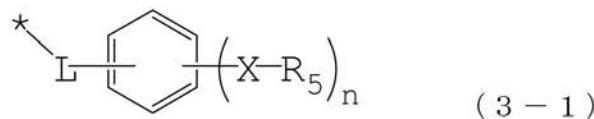
10

20

30

40

【化9】



10

【0126】

上記一般式(3-1)および(3-2)において、Lおよび*は、上記一般式(3)中のLと*と同義の基を表し、Xは、それぞれ独立して、-O-、-NHCO-、または-COO-であり、R₅は炭素数1~30の直鎖状または分枝状のアルキル基を表し、nは0~3の整数を表す。

【0127】

R₅は、好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。R₅は置換基を有してもよく、置換基としては上記一般式(2)のR₁で用いられる置換基と同義の基をあげることができる。R₅は直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子および水素原子のみからなることがより好ましい。

20

【0128】

nは、好ましくは0または1である。

【0129】

Lは、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基、-R₆-O-基、-R₆-CO-基、-R₆-NHCO-基、-R₆-SO₂-基、-R₆-COS-基、-NH-SO₂-基、-NH-SO₂-R₆-基、または-R₆-O-R₆-O-R₆-基であり、この際、-R₆は炭素数1~10のアルキレン基である。より好ましくは、Lは、炭素数1~6のアルキレン基、または-R₆-O-基(この際、R₆は好ましくは炭素数1~5である)である。

30

【0130】

上記式(2)中、Mは2価の金属元素である。2価の金属としては、鉄、マグネシウム、ニッケル、コバルト、銅、パラジウム、亜鉛、バナジウム、チタン、インジウム、錫等が挙げられる。式(1)で表される着色剤との反応性の観点から、Mは、好ましくは、マグネシウム、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、鉄、バナジル、チタニル、塩化錫(II)であり、より好ましくはマグネシウム、銅であり、さらに好ましくは銅(Cu)である。

【0131】

また、本発明に用いられる金属含有化合物は中心金属に応じて中性の配位子を有してもよく、代表的な配位子としては、H₂OまたはNH₃が挙げられる。

40

【0132】

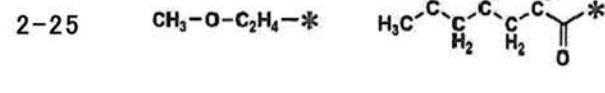
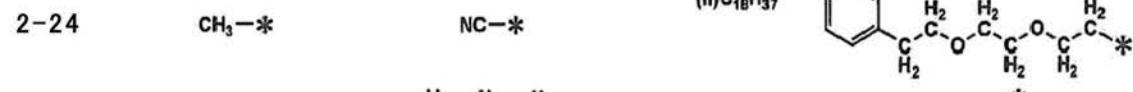
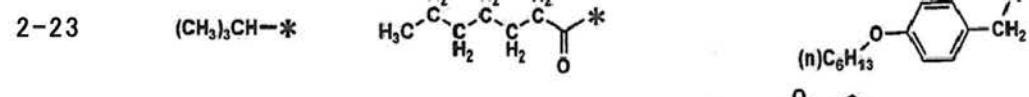
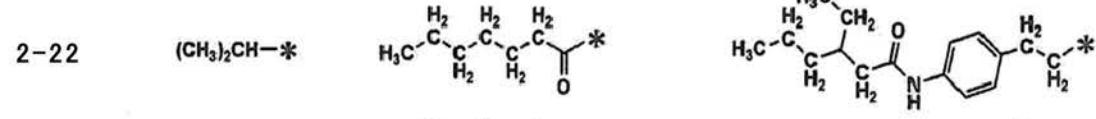
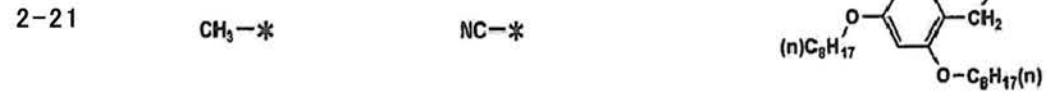
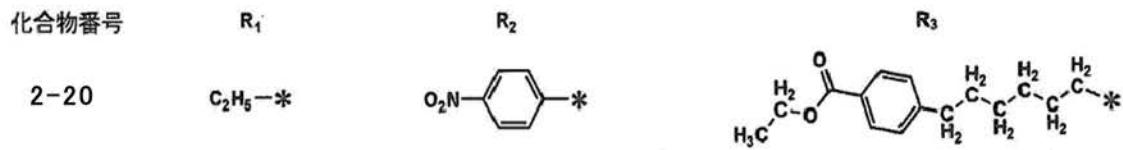
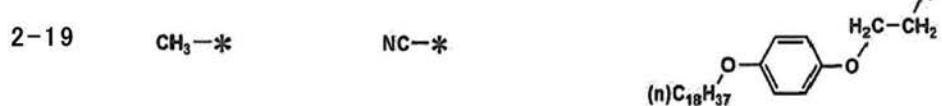
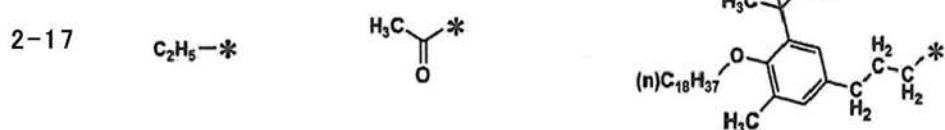
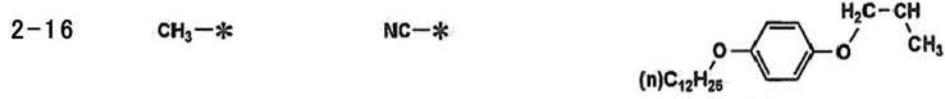
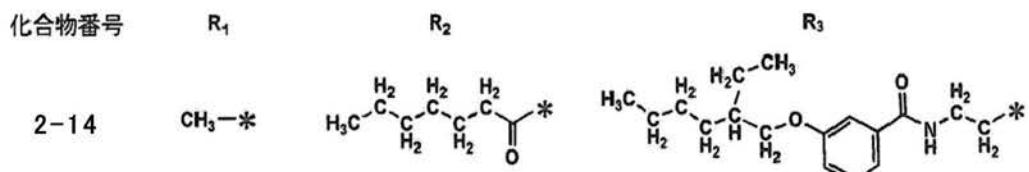
金属含有化合物(2)としては、下記の構造が例示される。

【0133】

【化10-1】

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	
2-1	CH ₃ -*	H ₃ C-S(=O)(=O)-*		
2-2	CH ₃ -*	NC-*		
2-3	CH ₃ -*	NC-*		10
2-4	CH ₃ -*	H ₃ C-C(H ₂)(H ₃ C)-O-C(=O)-*		
2-5	CH ₃ -*	NC-*		20
2-6	CH ₃ -*	O ₂ N-C ₆ H ₄ -*		
化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	
2-7	CH ₃ -*	NC-*		
2-8	CH ₃ -*	NC-*		30
2-9	CH ₃ -*	H ₃ C-C(H ₂)(H ₃ C)-O-C(=O)-*		
2-10	CH ₃ -*	H ₃ C-C(H ₂)(H ₃ C)-O-C(=O)-*		
2-11	CH ₃ -*	NC-*		40
2-12	CH ₃ -*	NC-*		
2-13	CH ₃ -*	NC-*		

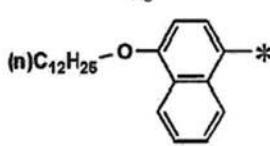
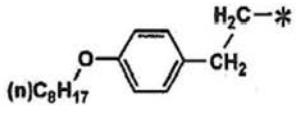
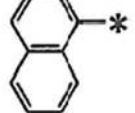
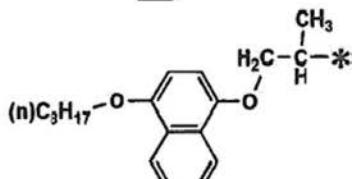
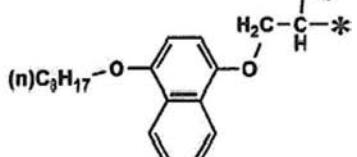
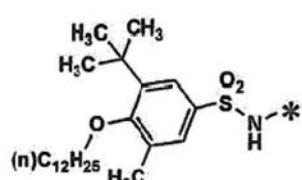
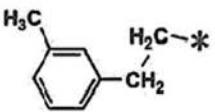
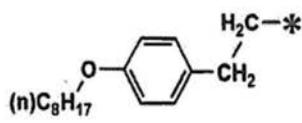
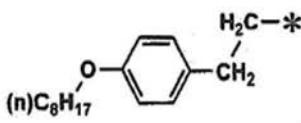
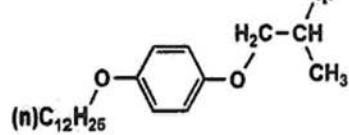
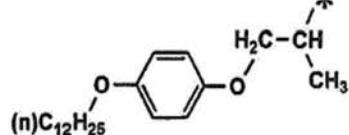
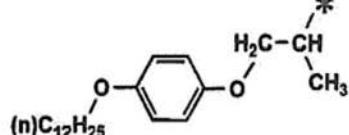
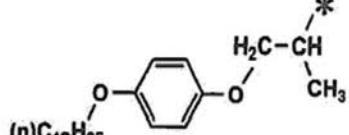
【化10-2】



【化 1 0 - 3】

【 0 1 3 6 】

【化10-4】

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃
2-38	(n)C ₄ H ₉ —*	NC—*	
2-39		NC—*	
2-40	CH ₃ —*	NC—*	
2-41	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —*	H—*	
2-42	CH ₃ —*		
化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃
2-43		Cl—*	
2-44	CH ₃ —*	Br—*	
2-45	CH ₃ —*	CH ₃ —O—C(=O)—*	
2-46	CH ₃ —*	CH ₃ —S(=O)—*	
2-47	CH ₃ —*	C ₆ H ₅ —O—C(=O)—*	

【0137】

これら金属含有化合物は、単独でもまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。金属含有化合物の含有量は、トナー全体に対して0.5~10質量%が好ましく、1~8質量%がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0138】

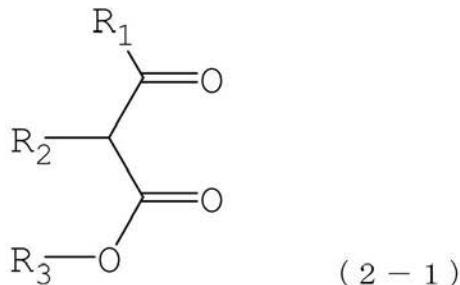
金属含有化合物(2)は、下記式(2-1)で表される原料化合物に対して、2価の金属化合物を反応させることにより合成したものであることが好ましい。使用される2価の金属化合物としては、塩化金属(II)、酢酸金属(II)、過塩素酸金属などが挙げられる。下記式(2-1)におけるR₁、R₂およびR₃は、式(2)におけるR₁、R₂およびR₃と同様である。

【0139】

このような特定の金属含有化合物の合成方法は、「キレート化学(5)錯体化学実験法[I](南江堂編)」などに記載の方法に準じて合成することができる。

【0140】

【化11】



【0141】

ここで、本発明の第1実施形態の静電荷像現像用トナーにおいては、式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物とが反応した化合物が含有される。

【0142】

式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物との反応条件としては、特に制限されず、式(1)で表される着色剤および式(2)で表される金属含有化合物を溶媒中で混合し、例えば、好ましくは50～95、より好ましくは60～90で、さらに好ましくは75～87、好ましくは5～250分、より好ましくは10～60分、さらに好ましくは15～30分の間、搅拌することで反応化合物を得ることができる。具体的には、例えば、着色剤の分散液(着色剤微粒子分散液)、または着色剤を含む樹脂微粒子分散液もしくはワックス含有樹脂微粒子分散液等の着色剤を含む分散液に金属含有化合物の分散液(金属含有化合物微粒子分散液)を添加することで分散液はいったん白濁するが、搅拌により分散液(上澄み液)が透明になる。これにより、式(1)で表される着色剤と式(2)で表される金属含有化合物との反応が終了し、反応化合物が形成されたとみなされる。当該反応において用いられる溶媒としては、トナーを調製するときに用いられる溶媒を用いることが好ましく、具体的な溶媒としてはトナーの調製方法の項で述べられるものである。

【0143】

[その他の添加剤]

本実施形態におけるトナーには、上記したような成分以外にも、さらに必要に応じて離型剤、外添加剤として無機微粒子(無機粉体)、有機微粒子等の種々の成分を添加することができる。

【0144】

<離型剤(ワックス)>

トナーを構成する離型剤としては、特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどの低分子量ポリオレフィン類；合成エステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木口ウ、ホホバ油などの植物系ワックス；モンantanワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックスなどの鉱物、石油系ワックス；これらの変性物などが挙げられる。

【0145】

10

20

30

40

50

離型剤の添加量は、トナー全体に対して通常0.5～25質量%、好ましくは2～15質量%となる量とされる。かような範囲であるとホットオフセット防止や分離性確保の効果がある。

【0146】

また、離型剤の大きさとしては、体積平均粒子径で、10～1000nm、50～500nmが好ましく、さらには80～300nmが特に好ましい。

【0147】

<荷電制御剤>

荷電制御剤としては、公知の種々の化合物を用いることができる。

【0148】

荷電制御剤の添加量は、最終的に得られるトナー粒子中における結着樹脂100質量%に対して通常0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%となる量とされる。

10

【0149】

荷電制御剤粒子の大きさとしては、数平均一次粒子径で10～1000nm、50～500nmが好ましく、さらには80～300nmが特に好ましい。

【0150】

<外添剤>

トナーとしての帯電性能や流動性、あるいはクリーニング性を向上させる観点から、トナー粒子の表面に公知の無機微粒子や有機微粒子などの粒子、滑材を外添剤として添加することできる。

20

【0151】

無機微粒子は、種々の目的のために添加できるが、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、チタン酸ストロンチウム微粒子などによる無機微粒子が好ましいものとして挙げられる。必要に応じてこれらの無機微粒子は疎水化処理されていてもよい。これらの公知の無機微粒子を単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、シリカ微粒子は種々の表面処理を施されてもよく、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコーンオイル等で表面処理したものが好ましく用いられる。

【0152】

有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。具体的には、ステレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体による有機微粒子を使用することができる。

30

【0153】

滑材は、クリーニング性や転写性をさらに向上させる目的で使用されるものであって、滑材としては、例えば、ステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウムなどの塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウムなどの塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウムなどの塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩などの高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これらの外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

40

【0154】

外添剤の添加量は、トナー粒子に対して0.1～10.0質量%であることが好ましい。

【0155】

外添剤の添加方法としては、ターピュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの公知の種々の混合装置を使用して添加する方法が挙げられる。

【0156】

[静電荷像現像用トナーについて]

本発明の第一実施形態である静電荷像現像用トナーの軟化点は、当該トナーに低温定着性を得る観点から、70～120であることが好ましく、より好ましくは80～110である。

50

【0157】

トナーの軟化点は、下記に示すフローテスターによって測定されるものである。

【0158】

具体的には、まず、20%、50%RHの環境下において、試料(トナー)1.1gをシャーレに入れ平らにならし、12時間以上放置した後、成型器「SSP-10A」(島津製作所社製)によって3820kg/cm²の力で30秒間加圧し、直径1cmの円柱型の成型サンプルを作成し、次いで、この成型サンプルを、24%、50%RHの環境下において、フローテスター「CFT-500D」(島津製作所社製)により、荷重196N(20kgf)、開始温度60%、予熱時間300秒間、昇温速度6%/分の条件で、円柱型ダイの穴(1mm径×1mm)より、直径1cmのピストンを用いて予熱終了時から押し出し、昇温法の溶融温度測定方法でオフセット値5mmの設定で測定したオフセット法温度T_{offset}が、軟化点とされる。

10

【0159】

本発明の静電荷像現像用トナーの平均粒径は、例えば体積基準のメジアン径で3~9μmであることが好ましく、更に好ましくは3~8μmとされる。この粒径は、例えば後述する乳化凝集法を採用して製造する場合には、使用する凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成などによって制御することができる。

20

【0160】

体積基準のメジアン径が上記の範囲にあることにより、転写効率が高くなつてハーフトーンの画質が向上し、細線やドットなどの画質が向上する。

20

【0161】

トナー粒子の体積基準のメジアン径は「マルチサイザー3」(ベックマン・コールター社製)に、データ処理用ソフト「Software V3.51」を搭載したコンピューターシステムを接続した測定装置を用いて測定・算出されるものである。具体的には、トナー0.02gを、界面活性剤溶液20mL(トナー粒子の分散を目的として、例えば界面活性剤成分を含む中性洗剤を純水で10倍希釈した界面活性剤溶液)に添加して馴染ませた後、超音波分散を1分間行い、トナー分散液を調製し、このトナー分散液を、サンプルスタンド内の「ISOTONII」(ベックマン・コールター社製)の入ったビーカーに、測定装置の表示濃度が8%になるまでピペットにて注入する。ここで、この濃度範囲にすることにより、再現性のある測定値を得ることができる。そして、測定装置において、測定粒子カウント数を25000個、アーチャ径を50μmにし、測定範囲である1~30μmの範囲を256分割しての頻度値を算出し、体積積算分率の大きい方から50%の粒子径が体積基準のメジアン径とされる。

30

【0162】

本発明の第一実施形態である静電荷像現像用トナーは、このトナーを構成する個々のトナー粒子について、転写効率の向上の観点から、平均円形度が0.930~1.000であることが好ましく、より好ましくは0.940~0.995である。

30

【0163】

本発明において、トナー粒子の平均円形度は、「FPIA-2100」(Sysmex社製)を用いて測定されるものである。

40

【0164】

具体的には、試料(トナー粒子)を界面活性剤入り水溶液にてなじませ、超音波分散処理を1分間行って分散させた後、「FPIA-2100」(Sysmex社製)により、測定条件HPF(高倍率撮像)モードにて、HPF検出数3,000~10,000個の適正濃度で撮影を行い、個々のトナー粒子について下記式(T)に従って円形度を算出し、各トナー粒子の円形度を加算し、全トナー粒子数で除することにより算出される。

【0165】

【数1】

式(T):円形度=(粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長)/(粒子投影像の周囲長)

【0166】

50

2. 静電荷像現像用トナーの製造方法

本発明のトナーを製造する方法としては、特に限定されず、混練粉碎法、懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法、ポリエステル伸長法、分散重合法など公知の方法が挙げられる。

【0167】

これらの中でも、高画質化、帯電の高安定化に有利となる粒径の均一性、形状の制御性、コア-シェル構造形成の容易性の観点から、乳化凝集法を採用することが好ましい。

【0168】

乳化凝集法は、界面活性剤や分散安定剤によって分散された樹脂の微粒子（以下、「樹脂微粒子」ともいう。）の分散液を、必要に応じて着色剤の微粒子などのトナー粒子構成成分の分散液と混合し、凝集剤を添加することによって所望のトナーの粒径となるまで凝集させ、その後または凝集と同時に、樹脂微粒子間の融着を行い、形状制御を行うことにより、トナー粒子を形成する方法である。

【0169】

ここで、樹脂微粒子は、組成の異なる樹脂よりなる2層以上の構成とする複数層で形成された複合粒子とすることもできる。

【0170】

樹脂微粒子は、例えば、乳化重合法、ミニエマルション重合法、転相乳化法などにより製造、またはいくつかの製法を組み合わせて製造することができる。樹脂微粒子に内添剤を含有させる場合には、ミニエマルション重合法を用いることが好ましい。

【0171】

トナー粒子中に内添剤を含有させる場合は、樹脂微粒子を内添剤を含有したものとしてもよく、また、別途内添剤のみによる内添剤微粒子の分散液を調製し、当該内添剤微粒子を樹脂微粒子を凝集させる際に共に凝集させてもよい。

【0172】

本発明に係るトナー粒子は、例えばコア樹脂からなるコア粒子の表面がシェル樹脂からなるシェル層によって被覆されてなるコア-シェル構造を有するものであってもよく、単層構造を有するものであってもよい。

【0173】

トナー粒子をコア-シェル構造を有するものとして構成する場合は、凝集時に組成の異なる樹脂微粒子を時間差で添加して凝集させればよい。

【0174】

本発明の第1実施形態である静電荷像現像用トナーとしては、単層構造である場合は乳化凝集法が好ましく、コア-シェル構造を有する場合は乳化重合法によって製造するのが好ましい。

【0175】

以下に、本発明のトナーの製造方法の好ましい実施形態を具体的に示す。

【0176】

本発明の第1実施形態である静電荷像現像用トナーの製造方法としては、以下から選択される工程を有するものが好ましい。

【0177】

(1) 各微粒子分散液の調製工程

(1M-1) 水系媒体中において、第1の樹脂およびワックスが含有されたワックス含有第1の樹脂微粒子が分散されてなる分散液を調製するワックス含有第1の樹脂微粒子分散液調製工程

(1M-2) 水系媒体中において、第2の樹脂による第2の樹脂微粒子を形成して当該第2の樹脂微粒子が分散されてなる分散液を調製する第2の樹脂微粒子分散液調製工程

(1U) 水系媒体中において、第1の樹脂、第2の樹脂、およびワックスが含有されたワックス含有第1および第2の樹脂微粒子が分散されてなるワックス含有第1および第2の樹脂微粒子分散液を調製するワックス含有第1および第2の樹脂微粒子分散液調製工程

10

20

30

40

50

(1A) 水系媒体中に、着色剤による着色剤微粒子が分散されてなる分散液を調製する着色剤微粒子分散液(着色剤の分散液)調製工程

(1B) 水系媒体中に、金属含有化合物による金属含有化合物微粒子が分散されてなる分散液を調製する金属含有化合物微粒子分散液(金属含有化合物の分散液)調製工程

(1C) 水系媒体中において、シェル樹脂によるシェル樹脂微粒子を形成して当該シェル樹脂微粒子が分散されてなるシェル樹脂微粒子分散液を調製するシェル樹脂微粒子分散液調製工程

(2) 着色剤微粒子分散液と樹脂微粒子分散液との混合工程(第1の粒子(コア粒子)形成工程)

(2M-1) 水系媒体中において、ワックス含有第1の樹脂微粒子分散液、第2の樹脂微粒子分散液、および着色剤微粒子分散液を混合して、ワックス含有第1の樹脂微粒子、第2の樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集させて、第1の粒子(コア粒子)を形成する第1の粒子形成工程

(2U) 水系媒体中でワックス含有第1および第2の樹脂微粒子分散液ならびに着色剤微粒子分散液を混合して、ワックス含有第1および第2の樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集させて第1の粒子(コア粒子)を形成する第1の粒子形成工程

(3) 第1の粒子を被覆化してコア-シェル構造を形成する工程

(3M) 第1の粒子(コア粒子)が分散されてなる水系媒体中に、シェル樹脂微粒子分散液を添加して第1の粒子(コア粒子)の表面にシェル樹脂微粒子を凝集、融着させてコア-シェル構造を有する第2の粒子を形成するシェル化工程

(4) 第1の粒子または第2の粒子を含む分散液に金属化合物微粒子分散液を混合して、第1の粒子または第2の粒子および金属含有化合物微粒子を凝集させてトナー母体粒子を形成する工程

(5) 熱エネルギーにより熟成させて、トナー母体粒子の形状を調整する熟成工程

(6) トナー母体粒子の分散系(水系媒体)から第1の粒子または第2の粒子(トナー母体粒子)を濾別し、当該トナー母体粒子から界面活性剤などを除去する洗浄工程

(7) 洗浄処理されたトナー母体粒子を乾燥する乾燥工程

(8) 乾燥処理されたトナー母体粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程。

【0178】

本発明の第1実施形態の静電荷像現像用トナーとしては、第1の樹脂として結晶性ポリエステル樹脂、第2の樹脂として非結晶性ポリエステル樹脂を用いるのが好ましい。この場合、静電荷像現像用トナーとしては単層構造でよいため、上記工程(1)~(4)において、(1A)、(1B)、(2U)および(4)の工程を有するのが好ましい。

【0179】

すなわち、静電荷像現像用トナーの製造方法としては、

少なくとも結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂を含む分散液と、下記一般式(1)

:

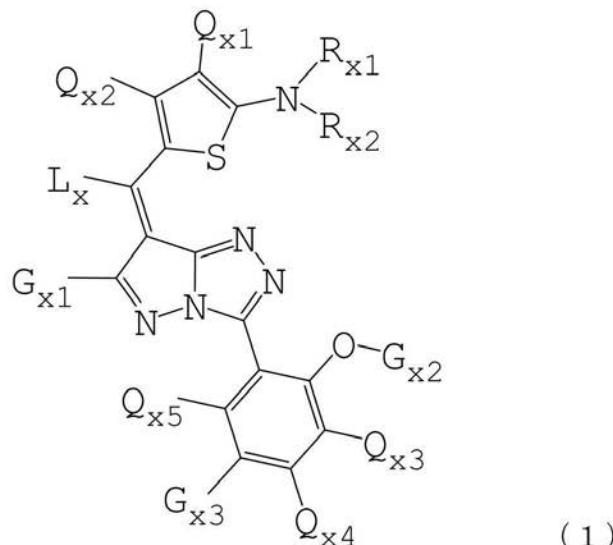
【0180】

10

20

30

【化12】



【0181】

式(1)中、

R_{x1} および R_{x2} は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

L_x は、水素原子、または置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、

G_{x1} は、置換または非置換の炭素数2～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

G_{x2} は、置換または非置換の炭素数1～5の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、

G_{x3} は水素原子、ハロゲン原子、 G_{x4} - CO - NH - で表される基、または G_{x5} - N(G_{x6}) - CO - で表される基であり、この際、 G_{x4} は置換基であり、 G_{x5} および G_{x6} は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、

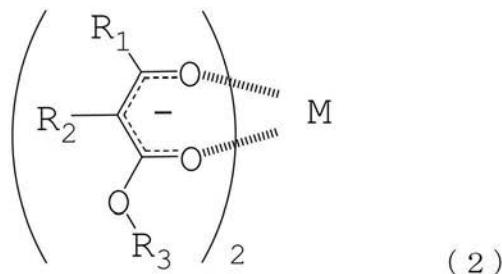
Q_{x1} 、 Q_{x2} 、 Q_{x3} 、 Q_{x4} 、および Q_{x5} は、それぞれ独立して、水素原子または置換基である、

で表される着色剤を含む分散液とを混合する工程(a)と、

前記工程(1)で得られた分散液に、下記一般式(2)：

【0182】

【化13】



【0183】

式(2)中、

R_1 は置換または非置換の炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、

R_2 は水素原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、

10

20

30

40

50

R_3 は置換または非置換の炭素数 9 ~ 120 の芳香族炭化水素含有基であり、
M は 2 値の金属元素である。

で表される金属含有化合物を含む分散液を混合する工程 (b) と、を含むのが好ましい。

【0184】

なお、必要な場合にはさらに第 3 の樹脂微粒子 (非結晶性ポリエステル樹脂またはスチレン - アクリル樹脂) をシェルとして被覆させることも可能である。

【0185】

また、静電荷像現像用トナーとしては、第 1 の樹脂としてスチレン - アクリル樹脂、第 2 の樹脂として結晶性ポリエステル樹脂を用いる場合は、コア - シェル構造を有するのが好ましく、この場合は、(1M-1)、(1M-2)、(1A)、(1B)、(1C)、(2M)、(3) および (4) の工程を有するのが好ましい。

【0186】

本発明においては、着色剤と金属含有化合物とが、トナー粒子形成の際に同時に分散液に添加されず、着色剤を含む粒子を凝集させて成長させた後に、金属含有化合物が添加されるのが好ましい。こうすることで、電荷が分散し、電荷制御剤としての効果がより発揮される。

【0187】

以下、各工程について詳述する。

【0188】

(1) 各微粒子分散液の調製

(樹脂微粒子分散液)

第 1 の樹脂、第 2 の樹脂、シェル樹脂等の樹脂微粒子分散液は、樹脂を水系媒体中に分散することにより調製することができる。樹脂の分散処理は、樹脂が均一に分散されることから、水系媒体中において界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) 以上にした状態で行われることが好ましい。

【0189】

樹脂の分散処理は、例えば、機械的エネルギーを利用して行うことができ、公知の種々の分散機を用いることができる。このような分散機としては、特に限定されるものではなく、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、高圧衝撃式分散機アルティマイザーなどが挙げられ、具体的には例えば、HJP30006 (株式会社スギノマシン製)、クレアミックス W モーション CLM-0.8 (エム・テクニック株式会社製)、超音波ホモジナイザー U S - 150 T (日本精機製作所製)などを挙げることができる。

【0190】

樹脂微粒子分散液調製工程において得られる樹脂微粒子の平均粒子径は、体積基準のメジアン径で例えば 50 ~ 500 nm の範囲にあることが好ましい。

【0191】

なお、本明細書中、樹脂微粒子、着色剤微粒子および金属含有化合物微粒子の体積基準のメジアン径は、「MICROTRAC UPA-150」(HONEYWELL 社製)を用い、サンプル屈折率 1.59、サンプル比重 1.05 (球状粒子換算)、溶媒屈折率 1.33、溶媒粘度 0.797 (30) および 1.002 (20) の測定条件により、測定セルにイオン交換水を投入することによって 0 点調整を行なうことによって測定した値である。

【0192】

本明細書中、「水系媒体」とは、水 50 ~ 100 質量 % と、水溶性の有機溶媒 0 ~ 50 質量 % とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、テトラヒドロフランを例示することができる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶剤、酢酸エチル、またはメチルエチルケトンを使用

10

20

30

40

50

することが好ましい。好ましくは、水系媒体として水のみを使用する。

【0193】

水系媒体中には、分散させた液滴の凝集を防ぐために、分散安定剤が添加されていることが好ましい。

【0194】

分散安定剤としては、公知の種々のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などの界面活性剤を使用することができる。

【0195】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムプロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンオニウムプロマイドなどが挙げられる。

10

【0196】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノリルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、スチリルフェニルポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖などが挙げられる。

【0197】

アニオン性界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪族石鹼や、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げることができる。

20

【0198】

界面活性剤は、所望に応じて、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0199】

水系媒体中には、乳化・凝集を促進させるために凝集剤を用いてもよい。凝集剤としては、特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。金属塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の塩などの一価の金属塩；カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅などの二価の金属塩；鉄、アルミニウムなどの三価の金属塩などが挙げられる。具体的な金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなどを挙げることができる。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0200】

また、樹脂を水系媒体に分散させる際には、樹脂を上記の水溶性の有機溶媒に溶解させた後に、水系媒体を添加していき、樹脂微粒子分散液を調製してもよい。

【0201】

(着色剤微粒子分散液)

40

着色剤微粒子分散液は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、着色剤が均一に分散されることから、水系媒体中において界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行われることが好ましい。着色剤の分散処理に使用する分散機としては、公知の種々の分散機を用いることができ、上記樹脂微粒子分散液の項で述べたものと同様のものが用いられる。

【0202】

着色剤微粒子分散液調製工程において得られる着色剤微粒子の平均粒子径は、体積基準のメジアン径で例えば10~300nmの範囲にあることが好ましい。

【0203】

着色剤微粒子分散液で用いられる水系媒体、界面活性剤等は上記樹脂微粒子分散液と同

50

様のものが用いられる。

【0204】

また、着色剤微粒子分散液における着色剤微粒子の含有量は、10～50質量%の範囲とすることが望ましく、より望ましくは15～40質量%の範囲である。このような範囲であると、色再現性確保の効果がある。

【0205】

着色剤は、例えば、ワックス含有コア樹脂微粒子分散液調製工程において、予めコア樹脂を形成するための単量体溶液に溶解または分散させておくことによって、トナー粒子中に導入してもよい。

【0206】

(金属含有化合物微粒子分散液)

金属含有化合物微粒子分散液は、金属含有化合物を水系媒体中に分散することにより調製することができる。金属含有化合物の分散処理は、着色剤が均一に分散されることから、水系媒体中において界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行われることが好ましい。金属含有化合物の分散処理に使用する分散機としては、公知の種々の分散機を用いることができ、上記樹脂微粒子分散液の項で述べたものと同様のものが用いられる。

【0207】

金属含有化合物微粒子分散液調製工程において得られる金属含有化合物微粒子の平均粒子径は、体積基準のメジアン径で例えば50～500nmの範囲にあることが好ましい。

【0208】

金属含有化合物微粒子分散液で用いられる水系媒体、界面活性剤等は上記樹脂微粒子分散液と同様のものが用いられる。

【0209】

(ワックス含有の樹脂微粒子分散液)

ワックス含有の樹脂微粒子分散液としては、ワックスを含有する樹脂微粒子分散液のことを意味し、樹脂は、第1の樹脂または/および第2の樹脂である。

【0210】

ワックス含有の樹脂微粒子分散液調製工程においては、ワックスおよび樹脂が含有された樹脂微粒子が形成されて、これが第1の粒子(コア粒子)形成工程に供される。

【0211】

具体的には、ワックス含有の樹脂微粒子は、臨界ミセル濃度(CMC)以下の界面活性剤を含有した水系媒体中に、樹脂または樹脂を形成するための重合性単量体に、ワックスおよび必要に応じて荷電制御剤などの他のトナー構成成分を溶解あるいは分散させた溶液を添加し、ワックスの融点以上の温度において機械的エネルギーを加えて液滴を形成させる。樹脂として重合性単量体を用いた場合は、水溶性のラジカル重合開始剤を添加して、液滴中において重合反応を進行させる。なお、液滴中に油溶性の重合開始剤が含有されているてもよい。このようなワックス含有の樹脂微粒子分散液調製工程においては、機械的エネルギーを付与して強制的に乳化(液滴の形成)処理が必須となる。かかる機械的エネルギーの付与手段としては、ホモミキサー、超音波、マントンゴーリンなどの強い攪拌または超音波振動エネルギーの付与手段を挙げることができる。

【0212】

また場合によっては酢酸エチル等の有機溶媒に樹脂とワックスを溶解した後、界面活性剤水溶液に該溶解液を加え、機械的手段により微分散した後、溶媒を除去する方法を用いることができる。

【0213】

ワックス含有の樹脂微粒子分散液調製工程において形成させるワックス含有の樹脂微粒子は、組成の異なる樹脂よりなる2層以上の構成のものとすることもでき、この場合、常法に従った乳化重合処理(第1段重合)により調製した樹脂微粒子の分散液に、重合開始剤と重合性単量体とを添加し、この系を重合処理(第2段重合)する方法を採用すること

10

20

30

40

50

ができる、この場合、ワックスはいずれの層に含有されていてもよいが、特に、3層構成のものである場合は中間層に含有されることが好ましい。

【0214】

ワックス含有の樹脂微粒子分散液調製工程において界面活性剤を使用する場合は、界面活性剤として、例えば上述の樹脂微粒子分散液調製工程において使用することのできる界面活性剤として挙げたものと同じものを使用することができる。

【0215】

ワックス含有の樹脂微粒子分散液調製工程において得られる樹脂微粒子の平均粒子径は、体積基準のメジアン径で例えば50～500nmの範囲にあることが好ましい。

【0216】

(2) 着色剤微粒子分散液と樹脂微粒子分散液との混合工程(第1の粒子(コア粒子)形成工程)

第1の粒子(コア粒子)形成工程としては、具体的には、上記(2M-1)および(2U)が例示される。

【0217】

第1の粒子(コア粒子)形成工程においては、必要に応じて、第1の粒子(コア粒子)となる樹脂微粒子および着色剤微粒子と共に、荷電制御剤などのその他のトナー構成成分の微粒子を凝集させることもできる。

【0218】

第1の粒子(コア粒子)となる樹脂微粒子および着色剤微粒子を凝集、融着する具体的な方法としては、水系媒体中に凝集剤を臨界凝集濃度以上となるよう添加し、次いで、コア樹脂微粒子のガラス転移点以上であって、かつ、これら混合物の融解ピーク温度()以上の温度に加熱することによって、第1の粒子(コア粒子)となる樹脂微粒子および着色剤微粒子などの微粒子の塩析を進行させると同時に融着を並行して進め、所望の粒子径まで成長したところで、凝集停止剤を添加して粒子成長を停止させ、さらに、必要に応じて粒子形状を制御するために加熱を継続して行う方法である。

【0219】

[凝集剤]

このコア粒子形成工程において使用する凝集剤としては、特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。金属塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の塩などの一価の金属塩；カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅などの二価の金属塩；鉄、アルミニウムなどの三価の金属塩などが挙げられる。具体的な金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなどを挙げることができ、これらの中で、より少量で凝集を進めることができることから、二価の金属塩を用いることが特に好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0220】

第1の粒子(コア粒子)形成工程において界面活性剤を使用する場合は、界面活性剤として、例えば上述の樹脂微粒子分散液調製工程において使用することのできる界面活性剤として挙げたものと同じものを使用することができる。

【0221】

この第1の粒子(コア粒子)形成工程において得られる第1の粒子(コア粒子)の粒径は、例えば体積基準のメジアン径(D_{50})が2～9μmであることが好ましく、より好ましくは4～7μmである。第1の粒子(コア粒子)の体積基準のメジアン径は、「コールターマルチサイザ-3」(コールター・ベックマン社製)によって測定されるものである。

【0222】

(3) 第1の粒子を被覆化してコア-シェル構造を形成するシェル化工程
シェル化工程としては、具体的には、上記(3M)が例示される。

10

20

30

40

50

【0223】

シェル化工程においては、第1の粒子（コア粒子）の分散液中にシェル樹脂微粒子を添加して第1の粒子（コア粒子）の表面にシェル樹脂微粒子を凝集、融着させ、第1の粒子（コア粒子）の表面にシェル層を被覆させて第2の粒子を形成する。

【0224】

具体的には、第1の粒子（コア粒子）の分散液は第1の粒子（コア粒子）形成工程における温度を維持した状態でシェル樹脂微粒子の分散液を添加し、加熱搅拌を継続しながら数時間かけてゆっくりとシェル樹脂微粒子を第1の粒子（コア粒子）の表面に凝集、融着させることによって第1の粒子（コア粒子）の表面に厚さ100～300nmのシェル層を被覆させて第2の粒子を形成する。加熱搅拌時間は、1～7時間が好ましく、3～5時間が特に好ましい。

10

【0225】

なお、コア-シェル構造ではなく単層構造のトナーとする場合は、当該シェル化工程は省略することができる。

【0226】

(4) 金属含有化合物微粒子の添加およびトナー母体粒子を形成する工程

上記の工程で得られた第1の粒子または第2の粒子を含む分散液に、金属化合物微粒子分散液を混合して、第1の粒子または第2の粒子および金属含有化合物微粒子を凝集させてトナー母体粒子を形成する。金属含有化合物微粒子分散液を添加する温度および時間は特に制限されず、例えば、トナー母体粒子の円形度を所望の範囲にするとの観点から、好ましくは70～95、より好ましくは75～90、さらに好ましくは80～87で、好ましくは60～300分、より好ましくは120～250分の間、搅拌する。これにより、式(1)で表される着色剤と、式(2)で表される金属含有化合物とが十分に反応し、反応化合物を得ることができる。

20

【0227】

(5) 熟成工程

上記の第1の粒子（コア粒子）形成工程およびシェル化工程における加熱温度の制御によりある程度トナーにおけるトナー粒子の形状の均一化を図ることができるが、さらなる形状の均一化を図るために、熟成工程を経る。

30

【0228】

この熟成工程は、加熱温度と時間の制御を行うことにより、粒径が一定で分布が狭く形成したトナー母体粒子表面が平滑だが均一な形状を有するものとなるよう制御する。具体的には、第1の粒子（コア粒子）形成工程およびシェル化工程において加熱温度を低めにして樹脂微粒子同士の融着の進行を抑制させて均一化を促進させ、この熟成工程においても加熱温度を低めに、かつ、時間を長くしてトナー母体粒子を所望の平均円形度となる、すなわち表面が均一な形状のものとなるよう制御する。

【0229】

(6) 洗浄工程～(7) 乾燥工程

洗浄工程および乾燥工程は、公知の種々の方法を採用して行うことができる。

40

【0230】

(8) 外添剤添加工程

この外添剤添加工程は、乾燥処理したトナー母体粒子に必要に応じて外添剤を添加、混合する工程である。

【0231】

乾燥工程までの工程を経て作製されたトナー母体粒子は、そのままトナー粒子として使用することが可能であるが、トナーとしての帶電性能や流動性、あるいはクリーニング性を向上させる観点から、その表面に公知の無機微粒子や有機微粒子などの粒子、滑材を外添剤として添加することが好ましい。

【0232】

外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。これらの外添剤の添加量は

50

、トナー母体粒子100質量部に対して0.05～5質量部、好ましくは0.1～3質量部とされる。

【0233】

外添剤の添加方法としては、乾燥されたトナー母体粒子に外添剤を粉体で添加する乾式法が挙げられ、混合装置としては、ヘンシェルミキサー、コーヒーミルなどの機械式の混合装置が挙げられる。

【0234】

また例えば、ワックスは、上記のようにコア樹脂を構成するスチレン・アクリル系樹脂の重合時に含有させるミニエマルション法によってコア粒子に導入する方法に限定されず、着色剤微粒子と同様にして別途ワックスのみとなるワックス微粒子の分散液を調製し、これをコア粒子形成工程においてワックスを含有しないコア樹脂微粒子および着色剤微粒子と共に凝集させてコア粒子を形成することにより、コア粒子に導入する方法を採用することもできる。

【0235】

本発明のトナーの製造方法においては、ワックスは、ミニエマルション法によって第1の粒子（コア粒子）に導入する方法を採用することが好ましい。

【0236】

<現像剤>

本発明の現像剤は、第1実施形態のトナーを含有することを特徴とするが、静電荷像現像用トナーをそのまま一成分を含む一成分現像剤としても、あるいは二成分現像剤としても用いることができる。二成分現像剤として用いる場合にはキャリアと混合して使用されることが好ましい。

【0237】

二成分現像剤に使用し得るキャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアを用いることができる。例えば酸化鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物や、これらを芯材として用いて、該芯材表面に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリア、磁性分散型キャリア等を挙げることができる。またマトリックス樹脂に導電材料などが分散された樹脂分散型キャリアであってもよい。

【0238】

キャリアとしては、その体積平均粒径としては15～100μmのものが好ましく、25～60μmのものがより好ましい。キャリアの体積平均粒径（体積基準メジアン径）は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0239】

キャリアに使用される前記被覆樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、スチレン・アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0240】

またキャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、キャリアを磁気ブラシ法に用いるためには、磁性材料であることが好ましい。キャリアの芯材の体積平均粒径としては、一般的には10～200μmの範囲にあり、好ましくは25～100μmの範囲にある。

【0241】

またキャリアの芯材の表面に樹脂被覆するには、前記被覆樹脂、および必要に応じて各種添加剤を適当な溶媒に溶解した被覆層形成用溶液により被覆する方法等が挙げられる。溶媒としては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂、塗布適性等を勘案して適宜選択すればよい。

10

20

30

40

50

【0242】

前記二成分現像剤における本発明の前記トナーと上記キャリアとの混合比（質量比）としては、特に限定されないが、帯電性、保存性の観点から、トナー：キャリア = 1 : 100 ~ 300 : 100 の範囲であることが好ましく、3 : 100 ~ 200 : 100 の範囲がより好ましい。

【0243】**<画像形成方法>**

以上のトナーは、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法に好適に用いることができる。画像形成方法としては、具体的には、以上のようなトナーを使用して、例えば像担持体上に静電的に形成された静電潜像を、現像装置において現像剤を摩擦帯電部材によって帯電させることにより顕在化させてトナー像を得、このトナー像を記録材に転写し、その後、記録材上に転写されたトナー像を接触加熱方式の定着処理によって記録材に定着させることにより、可視画像が得られる。つまり、本発明のトナーは静電荷像現像用に用いられる。

10

【0244】**<定着方法>**

本発明のトナーを使用する好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式のものを挙げることができる。接触加熱方式としては、特に熱圧定着方式、さらには熱ロール定着方式および固定配置された加熱体を内包した回動する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式を挙げることができる。

20

【0245】

熱ロール定着方式の定着方法においては、通常、表面にフッ素樹脂などが被覆された鉄やアルミニウムなどよりなる金属シリンダー内部に熱源が備えられた上ローラと、シリコーンゴムなどで形成された下ローラとから構成された定着装置が用いられる。

【0246】

熱源としては、線状のヒータが用いられ、このヒータによって上ローラの表面温度が120 ~ 200 程度に加熱される。上ローラおよび下ローラ間には圧力が加えられており、この圧力によって下ローラが変形されることにより、この変形部にいわゆるニップが形成される。ニップの幅は1 ~ 10 mm、好ましくは1.5 ~ 7 mmとされる。定着線速は40 mm / sec ~ 600 mm / sec とされることが好ましい。ニップの幅が過小である場合には、熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着ムラが発生する虞があり、一方、ニップ幅が過大である場合には、トナー粒子に含有されるポリエステル樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが発生する虞がある。

30

【0247】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は上記の態様に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

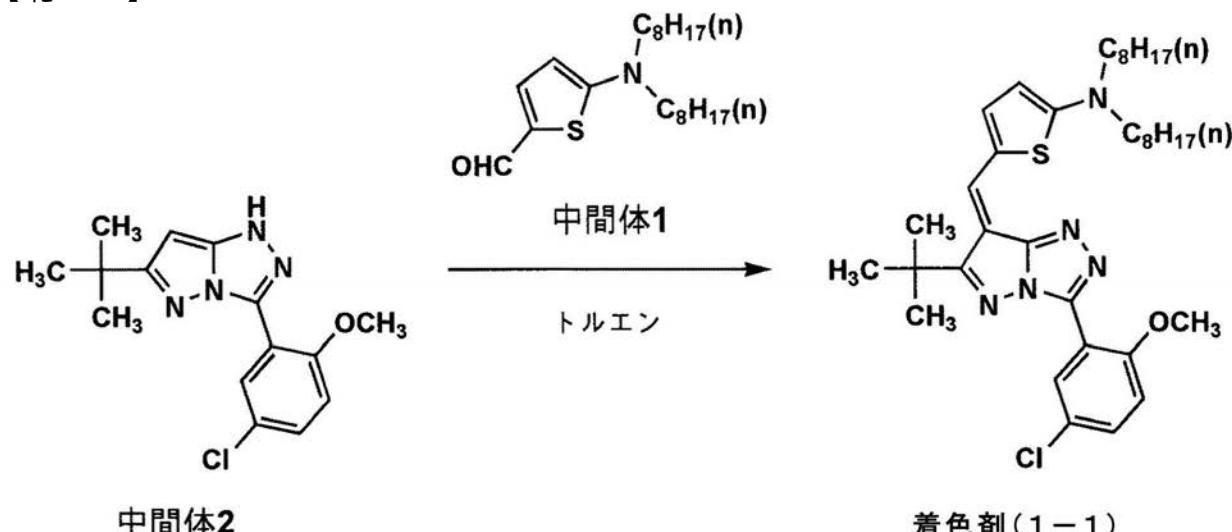
【実施例】**【0248】**

以下、本発明の代表的な実施形態を示し、本発明につきさらに説明するが、無論、本発明がこれらの実施形態に限定されるものではない。なお、実施例中において特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

40

【0249】**<着色剤(1-1)の合成>****【0250】**

【化14】



10

【0251】

中間体1：1.93g、中間体2：1.53gにトルエン：50mlとモルホリン：0.53gを攪拌しながら加え、加熱還流し、エステル管により脱水しながら8時間反応させる。反応終了後、反応液を濃縮し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒から再結晶し、DX-1：2.71gを得た。MASS、¹H-NMR、IRスペクトルによって同定し、目的物であることを確認した。得られた着色剤(1-1)の純度は、¹H-NMRにより分析した結果、98%であった。着色剤(1-1)の可視吸光スペクトル測定(溶媒：酢酸エチル)を行ったところ、極大吸収波長：535nm、モル吸光係数：71000(L/mol·cm)であった。

20

【0252】

以下、実施例で用いた式(1)で表される着色剤については、それぞれ対応する原料を用いて(対応する置換基を変更することで)、上記の方法と同様にして合成を行った。それぞれの純度は¹H-NMRにより分析し、95%以上であることを確認した。

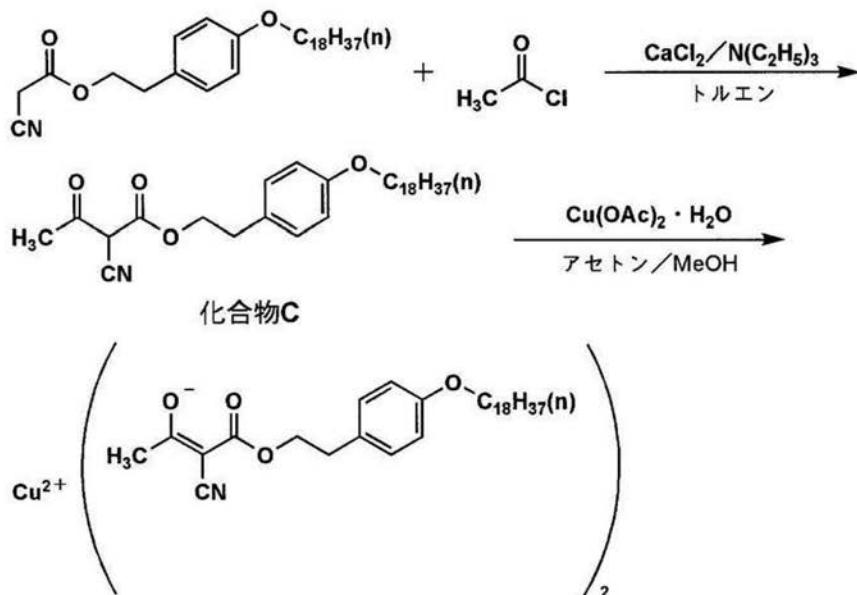
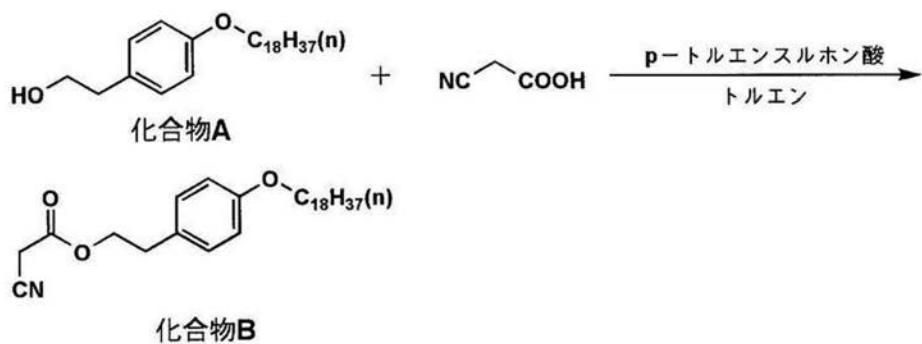
30

【0253】

<金属含有化合物(化合物番号2-8(金属：Cu))の合成>

【0254】

【化15】



金属含有化合物 2-8 (金属: Cu)

【0255】

(化合物Bの合成)

500m1の3つ口フラスコに化合物Aを90g、シアノ酢酸を21.5g、p-トルエンスルホン酸一水和物を1.31g、トルエン300m1を加えてエスセル管を用いて脱水しながら2h加熱・還流し、溶媒を減圧留去後にアセトンを500m1加えて再結晶することにより化合物Bを94.4g得た。

【0256】

(化合物Cの合成)

100m1の3つ口フラスコに化合物Bを5g、トルエン25m1、トリエチルアミン3.3g、塩化カルシウム2.42gを加えて80まで加熱、攪拌した。内温が80に達した後に、アセチルクロライド2.1gを1hかけて滴下した。滴下終了後、冷却し、希塩酸で分液後に純水でpHを中性にして溶媒を留去した。トルエン50m1、酢酸乙チル50m1を加えて再結晶することで化合物Cを4.3g得た。

【0257】

(金属含有化合物2-8の合成)

200m1の3つ口フラスコに化合物Cを2g、アセトンを80m1加えて内温が55になるまで加熱、攪拌した。その後MeOH/水=5/1の溶媒5m1に酢酸銅1水和物を0.55g溶解し、30分かけて滴下した。滴下終了後、析出している固体をろ過することで金属含有化合物2-8(金属: Cu)を1.4g得た。得られた金属化合物2-8(金属: Cu)は、500nmの透過率が98%(溶媒: THF)であり、純度は98%であった。

【0258】

30

40

50

以下、実施例で用いた式(2)で表される金属含有化合物については、それぞれ対応する原料を用いて(対応する置換基を変更することで)、上記の方法と同様にして合成を行った。それぞれの金属含有化合物の純度は、500 nmの透過率を測定することで、純度が90%以上であることを確認した。

【0259】

<トナー1の作製>

結晶性ポリエステル樹脂[C-P Es 1]の合成

フラスコに、1,9-ノナンジオール10質量部および1,10-ドデカン二酸10質量部と、触媒Ti(OBu)₄(多価カルボン酸成分に対し、0.014質量%)とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を減圧し、さらに、窒素ガスにより不活性雰囲気下として、機械攪拌にて180で6時間還流を行った。その後、減圧蒸留にて未反応のモノマー成分を除去し、220まで徐々に昇温を行って12時間攪拌し、粘稠な状態となったところでサンプリングし、結晶性ポリエステル樹脂[C-P Es 1]を得た。結晶性ポリエステル樹脂[C-P Es 1]の酸価は23mgKOH/gであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂[C-P Es 1]の融解温度(Tc)は78であり、重量平均分子量は12000であり、数平均分子量は4000であった。

10

【0260】

非結晶性ポリエステル樹脂[A-P Es 1]の合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物316質量部、テレフタル酸80質量部、フマル酸34質量部および重縮合触媒としてチタンテトライソプロポキシド2質量部を10回に分割して入れ、200で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで、13.3kPa(100mmHg)の減圧下に反応させ、軟化点が104になった時点で取り出し、非結晶性ポリエステル樹脂[A-P Es 1]を得た。得られた非結晶性ポリエステル樹脂[A-P Es 1]のガラス転移点温度(Tg)は60であり、重量平均分子量は15000であり、数平均分子量は10000であった。

20

【0261】

ワックス含有樹脂微粒子分散液(1)の調製[(1U)の工程]

結晶性ポリエステル樹脂[C-P Es 1]90質量部と非結晶性ポリエステル樹脂[A-P Es 1]510質量部を、2400質量部の酢酸エチル(関東化学社製)に攪拌しながら添加して溶解させた後、離型剤としてパラフィンワックス(融点:73)30質量部を添加し加熱溶解させた。次いで、予め作製した0.26質量%濃度のラウリル硫酸ナトリウム溶液2400質量部と混合し、攪拌しながら超音波ホモジナイザー「US-150T」(日本精機製作所製)でV-LEVEL 300μAで30分間超音波分散した後、50に加温した状態でダイヤフラム真空ポンプ「V-700」(BUCHI社製)を使用し、減圧下で6時間攪拌しながら酢酸エチルを完全に除去することにより、体積基準のメジアン径(D₅₀)が250nm、固形分量が20質量%であるワックス含有樹脂微粒子分散液(1)を調製した。

30

【0262】

着色剤分散液(1)の調製[(1A)の工程]

n-ドデシル硫酸ナトリウム63質量部をイオン交換水880質量部に攪拌溶解することによって界面活性剤水溶液を調製した。この界面活性剤水溶液に、着色剤として(1-1)で表される化合物80質量部とキナクリドン100質量部を徐々に添加し、次いで、「クレアミックス(登録商標)WモーションCLM-0.8」(エム・テクニック株式会社製)を用いて分散処理することにより、着色剤(1-1)の粒子が分散された固形分16質量%の着色剤分散液(1)を調製した。

40

【0263】

この着色剤分散液(1)における着色剤の粒子の粒子径について、体積基準のメジアン径を測定したところ、260nmであった。

【0264】

50

なお、体積基準のメジアン径は、「MICROTRAC UPA-150」(HONEYWELL社製)を用い、サンプル屈折率1.59、サンプル比重1.05(球状粒子換算)、溶媒屈折率1.33、溶媒粘度0.797(30)および1.002(20)の測定条件により、測定セルにイオン交換水を投入することによって0点調整を行なうことによって測定した。

【0265】

金属含有化合物の分散液(1)の調製[(1B)の工程]

表1で示される金属含有化合物(化合物番号2-3(金属:Cu))89質量部を、ドデシル硫酸ナトリウム16質量部をイオン交換水530質量部中に溶解した溶液中に添加し、攪拌および超音波を付与することにより、固形分14質量%の金属含有化合物(1)の分散液を調製した。なお、体積基準のメジアン径は、270nmであった。

10

【0266】

トナー母体粒子(1)の作製[(2U)、(4)および(5)の工程]

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた5Lのステンレス製反応器に、ワックス含有樹脂微粒子分散液(1)2250質量部、イオン交換水1400質量部、着色剤分散液(1)138質量部を投入し、攪拌しながら5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを10に調整した。次いで、攪拌下、塩化マグネシウム・六水和物60質量部をイオン交換水60質量部に溶解した塩化マグネシウム水溶液を10分間かけて滴下し、内温を75まで昇温させ、「マルチサイザー3」(ベックマン・コールター社製、アパー・チャーチ径;50μm)を用いて粒径を測定し、平均粒径が6.5μmに到達した時点で、金属含有化合物分散液(1)125質量部を滴下した。その後、反応液の上澄みが透明になった時点(着色剤と金属含有化合物との反応が終了し反応化合物を形成)で、塩化ナトリウム50質量部をイオン交換水200質量部に溶解させた塩化ナトリウム水溶液を加え、さらに加熱攪拌を続けてフロー式粒子像測定装置「FPIA-2100」(Symex社製)を用い、平均円形度が0.960になった時点で内温を25まで冷却した。この得られたトナー母体粒子(1)の体積基準のメジアン径(D₅₀)は6.1μmであった。

20

【0267】

洗浄工程および乾燥工程[(6)および(7)の工程]

トナー母体粒子(1)の分散液を遠心分離機で固液分離し、トナー母体粒子(1)のウェットケーキを形成した。該ウェットケーキを、遠心分離機で滴液の電気伝導度が5μS/cmになるまで35のイオン交換水で洗浄した。その後、「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業社製)に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥することにより、トナー母体粒子(1)を得た。

30

【0268】

外添剤処理工程[(8)の工程]

トナー母体粒子(1)に、数平均一次粒子径が12nmの疎水性シリカを1質量%と、数平均一次粒子径が80nmの疎水性シリカを0.3質量%と、疎水性チタニア(数平均一次粒子径=20nm)0.3質量%とを添加し、ヘンシェルミキサーにより混合して、トナー1を作製した。この得られたトナー1の体積基準のメジアン径(D₅₀)は6.1μm、軟化点は99であった。

40

【0269】

<トナー2の作製>

ワックス含有樹脂微粒子分散液(1)の調製時の結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂の質量部数を結晶性ポリエステル樹脂[C-PES1]30質量部、非結晶性ポリエステル樹脂[A-PES1]570質量部に変更した以外はトナー1と同様に作製した。

【0270】

<トナー3の作製>

ワックス含有樹脂微粒子分散液(1)の調製時の結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポ

50

リエスル樹脂の質量部数を結晶性ポリエスル樹脂〔C-P E s 1〕210質量部、非結晶性ポリエスル樹脂〔A-P E s 1〕390質量部に変更した以外はトナー1と同様に作製した。

【0271】

＜トナー4の作製＞

コア：結晶性ポリエスル／スチレン・アクリル樹脂

シェル：非結晶性ポリエスル樹脂

シェル用樹脂粒子の分散液1の調製〔(1C)の工程〕

シェル用樹脂として非結晶性ポリエスル樹脂〔A-P E s 1〕100質量部を、酢酸エチル400質量部に溶解させた。

10

【0272】

次いで、5.0質量%の水酸化ナトリウム水溶液25質量部を添加して、樹脂溶液を形成した。この樹脂溶液を、攪拌装置を有する容器へ投入し、樹脂溶液を攪拌しながら、0.26質量%のラウリル硫酸ナトリウム水溶液400質量部を30分かけて滴下混合した。上記ラウリル硫酸ナトリウム水溶液を滴下途中、反応容器内の液が白濁し、さらに、上記ラウリル硫酸ナトリウム水溶液を全量滴下後、樹脂溶液粒子を均一に分散させた乳化液が形成された。

【0273】

次いで、上記乳化液を40に加熱し、ダイヤフラム式真空ポンプ「V-700」(B U C H I社製)を使用して、150hPaの減圧下で酢酸エチルを蒸留除去することにより、固体分20質量%の「シェル用樹脂粒子の分散液1」を得た。このシェル用樹脂粒子の分散液1におけるシェル用樹脂粒子の粒子径について、体積基準のメジアン径を測定したところ、245nmであった。

20

【0274】

ワックス含有スチレン・アクリル樹脂微粒子分散液1の調製〔(1M-1)の工程〕

(第1段重合)

攪拌装置、温度センサー、温度制御装置、冷却管及び窒素導入装置を取り付けた反応容器に予めアニオン性界面活性剤「ラウリル硫酸ナトリウム」2.0質量部をイオン交換水2900質量部に溶解させたアニオン性界面活性剤溶液を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80に昇温させた。

30

【0275】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤「過硫酸カリウム：KPS」9.0質量部を添加し、内温を78とさせた後、

溶液(1)

スチレン	540質量部
n-ブチルアクリレート	270質量部
メタクリル酸	65質量部
n-オクチルメルカプタン	17質量部

からなる溶液(1)を3時間かけて滴下し、滴下終了後、78において1時間にわたって加熱・攪拌することで重合(第1段重合)を行い「スチレン・アクリル樹脂の分散液1a」を調製した。

40

【0276】

(第2段重合：中間層の形成)

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、

溶液(2)

スチレン	94質量部
n-ブチルアクリレート	60質量部
メタクリル酸	11質量部
n-オクチルメルカプタン	5質量部

からなる溶液(2)に、離型剤としてパラフィンワックス(融点：73)51質量部を

50

添加し、85に加温して溶解させて单量体溶液〔2〕を调製した。

【0277】

一方、アニオン性界面活性剤「ラウリル硫酸ナトリウム」2质量部をイオン交換水1100质量部に溶解させた界面活性剤溶液を90に加温した。この界面活性剤溶液に「スチレン-アクリル樹脂の分散液1a」を、スチレン-アクリル樹脂の固形分換算で28质量部添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」(エム・テクニック社製)により、前記单量体溶液〔2〕を4時間、混合・分散させ、分散粒子径350nmの乳化粒子を含有する分散液を调製した。この分散液に、重合開始剤「KPS」2.5质量部をイオン交換水110质量部に溶解させた開始剤水溶液を添加し、この系を90において2時間にわたって加熱・搅拌することによって重合(第2段重合)を行って「スチレン-アクリル樹脂の分散液1b」を调製した。

10

【0278】

(第3段重合:外層の形成)

上記の「スチレン-アクリル樹脂の分散液1b」に、重合開始剤「KPS」2.5质量部をイオン交換水110质量部に溶解させた開始剤水溶液を添加し、80の温度条件下において、

溶液(3)

スチレン	230质量部
n-ブチルアクリレート	100质量部
n-オクチルメルカプタン	5.2质量部

20

からなる溶液(3)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間にわたって加熱・搅拌することによって重合(第3段重合)を行った。その後、28まで冷却し、固形分30质量%の「ワックス含有スチレン-アクリル樹脂微粒子分散液1」の调製をした。このワックス含有スチレン-アクリル樹脂微粒子分散液1におけるワックス含有スチレン-アクリル樹脂微粒子の粒子径について、体積基準のメジアン径を測定したところ、220nmであった。

【0279】

结晶性ポリエステル樹脂〔C-PES1〕分散液1の调製〔(1M-2)の工程〕

上記シェル用樹脂微粒子の分散液1の调製工程において、非结晶性ポリエステル樹脂〔A-PES1〕の代わりに结晶性ポリエステル樹脂〔C-PES1〕を用いたこと以外は同様にして、结晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液〔C-PES1〕を调製した。この结晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液1における结晶性ポリエステル樹脂微粒子の粒子径について、体積基準のメジアン径を測定したところ、250nmであった。

30

【0280】

トナー母体粒子(4)の作製〔(2M-1)、(3M)、(4)および(5)の工程〕

搅拌装置、温度センサー、冷却管を取り付けた反応容器に、「ワックス含有スチレン-アクリル樹脂微粒子分散液1」を1125质量部、「结晶性ポリエステル樹脂〔C-PES1〕分散液1」を337.5质量部、イオン交換水1380质量部を投入後、5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを2.5において、1.0に調整した。その後、「着色剤粒子分散液1」を140质量部投入した。

40

【0281】

次いで、塩化マグネシウム60质量部をイオン交換水60质量部に溶解した水溶液を、搅拌下、30において10分間かけて添加した。

【0282】

その後、3分間放置した後に昇温を开始し、この系を60分間かけて80まで昇温し、80を保持したまま粒子成長反応を继续した。この状態で「コールターマルチサイザ-3」(コールターベックマン社製)にて会合粒子の粒径を測定し、体積基準におけるメジアン径(D₅₀)が6.0μmになった時点で、「非结晶ポリエステル樹脂〔A-PES1〕の分散液1」225质量部を30分間かけて投入し、反応液の上澄みが透明になった時点で、金属含有化合物1の分散液を120质量部滴下した。反応液の上澄みが透明に

50

なった時点（着色剤と金属含有化合物との反応が終了し反応化合物を形成）で、塩化ナトリウム53質量部をイオン交換水210質量部に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。

【0283】

さらに、昇温を行い、90の状態で加熱搅拌することにより、粒子の融着を進行させ、トナーの平均円形度の測定装置「FPIA-2100」（Sysmex社製）を用いて（HPF検出数を4000個）平均円形度が0.945になった時点で30に冷却し、「トナー母体粒子4の分散液」を調製した。この得られたトナー母体粒子（4）の体積基準のメジアン径（D₅₀）は6.2μmであった。

【0284】

洗浄工程、乾燥工程および外添剤処理工程【（6）、（7）および（8）の工程】トナー1と同様に行い「トナー4」を作製した。この得られたトナー4の体積基準のメジアン径（D₅₀）は6.2μm、軟化点は104であった。

【0285】

<トナー5の作製>

着色剤を1-2に変更した以外はトナー1の作製と同様に行った。

【0286】

<トナー6の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表1のように変更した以外はトナー1の作製と同様に行い、トナー6を得た。

20

【0287】

<トナー7～11の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表1のように変更した以外はトナー1の作製と同様に行い、トナー7～11を得た。

【0288】

<トナー12～15の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表1のように変更した以外はトナー4の作製と同様に行い、トナー12～15を得た。

【0289】

<トナー16の作製>

金属含有化合物の金属MをMgに変更した以外はトナー1の作製と同様に行い、トナー16を得た。

30

【0290】

<トナー17の作製>

結晶性ポリエステル樹脂【C-Pes1】の合成時の機械搅拌時間を12時間に変更した以外は同様に行い、結晶性ポリエステル樹脂【C-Pes2】を得た。またそれ以降の工程もトナー1の作製方法と同様に行い、トナー17を得た。

【0291】

<トナー18の作製>

結晶性ポリエステル樹脂【C-Pes1】の合成時の機械搅拌時間を3.5時間に変更した以外は同様に行い、結晶性ポリエステル樹脂【C-Pes3】を得た。またそれ以降の工程もトナー1の作製方法と同様に行い、トナー18を得た。

40

【0292】

<トナー19～20の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表3のように変更した以外はトナー16の作製と同様に行い、トナー19～20を得た。

【0293】

<トナー21～22の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表3のように変更した以外はトナー17の作製と同様に行い、トナー21～22を得た。

50

【0294】

<トナー23の作製>

着色剤、金属含有化合物の置換基を表3のように変更した以外はトナー18の作製と同様に行い、トナー23を得た。

【0295】

<トナー24～26の作製>

トナー1の作製時の結晶性ポリエステル[C-PES1]の分散液1の質量部数を表5のように調製した以外はトナー1と同様に行い、それぞれトナー24～26を得た。

【0296】

<トナー27の作製>

10

金属含有化合物を含有していない以外はトナー1と同様に行い、トナー27を得た。

【0297】

[トナーの性能評価]

上記で得られたトナー1～27について、帯電量、かぶり、定着性、色再現性を下記のように評価し、総合判定を行った。

【0298】

(帯電量)

市販の複写機「bizhub PRO C6501」(コニカミノルタ社製)を準備し、プリントは、印字率5%の文字画像をA4判の転写紙に50万枚行い、初期と50万枚プリント後の帯電量の変動(50万枚プリント後-初期)を評価した。

20

-評価基準-

: 10 μ C/g未満(良好): 10 μ C/g以上15 μ C/g未満(実用可)x: 15 μ C/g以上(実用不可)。

【0299】

(かぶり)

かぶりは、帯電量と同様、印字率5%の文字画像を50万枚プリント後、白紙をプリントし、転写材の白紙濃度で評価した。転写材の白紙濃度はA4判の20力所を測定し、その平均値を白紙濃度とする。濃度測定は反射濃度計「RD-918」(マクベス社製)を用いて行った。

30

-評価基準-

: かぶり濃度が、0.003未満で良好なレベル

: かぶり濃度が、0.003以上、0.010未満で実用上問題ないレベル

x: かぶり濃度が、0.010以上で実用上問題となるレベル。

【0300】

(定着性)

市販の複写機「bizhub PRO C6501」(コニカミノルタ社製)において、定着装置における加熱ローラーの表面温度を140～200の範囲で5刻みで変更することができるよう改造し、常温常湿(温度20、湿度55%RH)環境下においてA4サイズの上質紙(64g/m²)に1.5cm×1.5cmのベタ画像(トナー付着量3.0mg/cm²)を定着させる定着実験を、設定される定着温度(加熱ローラーの表面温度)を120、135...と5刻みで上昇させるよう変更しながら繰り返し行った。各定着実験において得られたベタ画像を真中から2つに折り曲げて、その画像の剥離性を目視にて観察し、全く画像の剥離のない定着実験のうち、最低の定着温度を定着下限温度とした。

40

-評価基準-

: 定着下限温度が、140以下で良好なレベル

: 定着下限温度が、140を超えて160以下で良好なレベル

x: 定着下限温度が、160を超えて170より大きいと実用上問題となるレベル

50

【0301】

(色再現性)

「bizhub PRO C6500 (コニカミノルタ社製)」を用いて、デフォルトモードで色域測定用のテストチャートを出力し、出力した色域測定用のテストチャートを「Spectrolina/Scan Bundle (Gretag Macbeth社製)」で測定した。

【0302】

なお、色域測定の評価は、マゼンタ単色 (M) の各ベタ画像 (2 cm × 2 cm) を作製する。このベタ画像を上記測定条件で測定し、L - a* - b* 座標に表し、その値より彩度を求める。定着温度を上記定着性評価での下限温度の彩度と下限温度 + 20 における彩度を引いた値を、彩度の変化幅とした。彩度の変化幅は 1.5 以下を合格とし、その中でも 1.0 以下を良好とした。

- 評価基準 -

：彩度の変化幅が 1.0 以下で良好なレベル

：彩度の変化幅が 1.0 を超えて 1.5 以下で良好なレベル

×：かぶり濃度が、1.5 より大きいと実用上問題となるレベル。

【0303】

(総合判定)

総合判定は全て評価項目に対して、以下のように判定した。

- 評価基準 -

：評価項目で 2 つ以上の があり、かつ × が無い場合

：評価項目で 3 つ以上の があり、かつ × が無い場合

×：評価項目で 1 つでも × が有る場合。

【0304】

各トナーの構成および評価結果を表 1 ~ 6 に示す。

【0305】

10

20

【表1】

	結晶性PES		他の樹脂成分	着色剤	金属含有化合物	
	含有量* (wt%)	酸価 (mgKOH/g)			化合物番号	金属M
トナー1	15	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー2	5	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー3	35	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー4	15	23	スチレン-アクリル /非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー5	15	23	非結晶PES	1-2	2-3	Cu
トナー6	15	23	非結晶PES	1-3	2-9	Cu
トナー7	15	23	非結晶PES	1-5	2-15	Cu
トナー8	15	23	非結晶PES	1-10	2-8	Cu
トナー9	15	23	非結晶PES	1-12	2-8	Cu
トナー10	15	23	非結晶PES	1-18	2-20	Cu
トナー11	15	23	非結晶PES	1-25	2-40	Cu
トナー12	15	23	スチレン-アクリル /非結晶PES	1-1	2-8	Cu
トナー13	15	23	スチレン-アクリル /非結晶PES	1-10	2-8	Cu
トナー14	15	23	スチレン-アクリル /非結晶PES	1-12	2-8	Cu
トナー15	15	23	スチレン-アクリル /非結晶PES	1-21	2-22	Cu

結晶性PES:結晶性ポリエチル樹脂

非結晶PES:非結晶性ポリエチル樹脂

スチレン-アクリル:スチレン-アクリル樹脂

含有量*:結着樹脂を形成する樹脂成分に対する含有量

10

20

30

【0306】

【表2】

	トナー	帯電量	かぶり	定着性	色再現性	総合判定
実施例1	トナー1	◎(5 μ C/g)	◎(0.003)	◎(130°C)	◎(0.4)	◎
実施例2	トナー2	◎(8 μ C/g)	◎(0.002)	○(145°C)	○(1.1)	◎
実施例3	トナー3	○(13 μ C/g)	○(0.005)	◎(125°C)	◎(0.2)	◎
実施例4	トナー4	◎(4 μ C/g)	◎(0.002)	○(150°C)	○(1.4)	◎
実施例5	トナー5	◎(5 μ C/g)	◎(0.003)	◎(130°C)	◎(0.5)	◎
実施例6	トナー6	◎(5 μ C/g)	○(0.004)	◎(130°C)	◎(0.6)	◎
実施例7	トナー7	◎(5 μ C/g)	○(0.004)	◎(131°C)	◎(0.4)	◎
実施例8	トナー8	◎(6 μ C/g)	○(0.004)	◎(136°C)	◎(0.6)	◎
実施例9	トナー9	◎(5 μ C/g)	○(0.004)	◎(132°C)	◎(0.9)	◎
実施例10	トナー10	◎(8 μ C/g)	○(0.008)	◎(137°C)	◎(0.8)	◎
実施例11	トナー11	◎(5 μ C/g)	○(0.004)	◎(130°C)	◎(0.6)	◎
実施例12	トナー12	◎(4 μ C/g)	◎(0.003)	◎(133°C)	◎(0.3)	◎
実施例13	トナー13	◎(5 μ C/g)	○(0.004)	○(150°C)	○(1.0)	◎
実施例14	トナー14	◎(6 μ C/g)	○(0.004)	◎(140°C)	◎(0.8)	◎
実施例15	トナー15	◎(7 μ C/g)	○(0.007)	○(148°C)	○(1.0)	◎

10

20

【0307】

【表3】

	結晶性PES		他の樹脂成分	着色剤	金属含有化合物	
	含有量* (wt%)	酸価 (mgKOH/g)			化合物番号	金属M
トナー16	15	23	非結晶PES	1-1	2-3	Mg
トナー17	15	15	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー18	15	35	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー19	15	23	非結晶PES	1-7	2-41	Mg
トナー20	15	23	非結晶PES	1-13	2-19	Mg
トナー21	15	15	非結晶PES	1-16	2-28	Cu
トナー22	15	15	非結晶PES	1-20	2-6	Cu
トナー23	15	35	非結晶PES	1-9	2-37	Cu

30

結晶性PES:結晶性ポリエチル樹脂

非結晶PES:非結晶性ポリエチル樹脂

スチレン-アクリル:スチレン-アクリル樹脂

含有量*:結着樹脂を形成する樹脂成分に対する含有量

40

【0308】

【表4】

	トナー	帯電量	かぶり	定着性	色再現性	総合判定
実施例16	トナー16	○(14 μ c/g)	○(0.007)	○(143°C)	○(1.4)	○
実施例17	トナー17	○(13 μ c/g)	○(0.006)	◎(132°C)	○(1.2)	○
実施例18	トナー18	○(11 μ c/g)	○(0.005)	◎(139°C)	○(1.3)	○
実施例19	トナー19	○(12 μ c/g)	○(0.007)	◎(139°C)	○(1.1)	○
実施例20	トナー20	○(14 μ c/g)	○(0.008)	◎(134°C)	○(1.4)	○
実施例21	トナー21	○(11 μ c/g)	○(0.005)	○(142°C)	○(1.3)	○
実施例22	トナー22	◎(10 μ c/g)	○(0.004)	◎(137°C)	◎(0.9)	◎
実施例23	トナー23	○(11 μ c/g)	○(0.006)	◎(134°C)	○(1.0)	○

【0309】

【表5】

	結晶性PES		他の樹脂成分	着色剤	金属含有化合物	
	含有量* (wt%)	酸価 (mgKOH/g)			化合物番号	金属M
トナー24	-	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー25	3	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー26	38	23	非結晶PES	1-1	2-3	Cu
トナー27	15	23	非結晶PES	1-1	-	-

結晶性PES:結晶性ポリエチル樹脂

非結晶PES:非結晶性ポリエチル樹脂

スチレン-アクリル:スチレン-アクリル樹脂

含有量*:結着樹脂を形成する樹脂成分に対する含有量

【0310】

【表6】

	トナー	帯電量	かぶり	定着性	色再現性	総合判定
比較例24	トナー24	◎(6 μ c/g)	○(0.004)	×(180°C)	×(2.5)	×
比較例25	トナー25	◎(9 μ c/g)	○(0.008)	×(172°C)	×(3.0)	×
比較例26	トナー26	×(18 μ c/g)	×(0.025)	◎(130°C)	×(1.7)	×
比較例27	トナー27	×(25 μ c/g)	×(0.020)	×(175°C)	×(2.0)	×