

(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2014-29520

(P2014-29520A)

(43) 公開日 平成26年2月13日(2014.2.13)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361	2H500
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	384	4C055
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365	
C07D	213/89	(2006.01)	C07D	213/89		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-135597 (P2013-135597)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-144317 (P2012-144317)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成24年6月27日 (2012.6.27)	(74) 代理人	100126240
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442
			弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	関口 武史
			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	森 省誠
			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】 イエロートナー

(57) 【要約】

【課題】 耐光性の優れたイエロートナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、該着色剤は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするイエロートナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、

該着色剤は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするイエロートナー。

【化 1】



10

(一般式(1)中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、

R^3 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、

R^4 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはカルボン酸アミド基を表し、

20

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアシル基、または、互いに結合して含窒素複素環を形成するのに必要な原子団を表し、

A はカルボニル基またはスルホニル基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)中の R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、または、2-エチルヘキシル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のイエロートナー。

【請求項 3】

前記一般式(1)中の R^3 が、アルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のイエロートナー。

30

【請求項 4】

前記一般式(1)中の R^4 が、シアノ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のイエロートナー。

【請求項 5】

前記一般式(1)中の R^5 及び R^6 が、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキサノイル基、ベンゾイル基または *tert*-ブチノイル基、または、互いに結合してピペリジン環を形成するのに必要な原子団であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のイエロートナー。

【請求項 6】

前記着色剤として、さらに C.I.ピグメントイエロー 185、C.I.ピグメントイエロー 180 または C.I.ピグメントイエロー 155 を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のイエロートナー。

40

【請求項 7】

前記イエロートナーは、重量平均粒径(D_4)と個数平均粒径(D_1)の比(D_4/D_1)が 1.35 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のイエロートナー。

【請求項 8】

前記トナー粒子は、懸濁重合法によって製造されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のイエロートナー。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法の如き記録方法に用いられるイエロートナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、カラー画像の普及が盛んで高画質化への要求が高まっている。デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿をブルー、グリーン、レッドの各色フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した潜像をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色現像剤を用い現像する。そのため、各色の現像剤中の着色剤が持つ着色力が画質に大きな影響を与えることになる。

10

【0003】

また印刷業界におけるジャパンカラー、Desktop Publishing (DTP) における Adobe RGBをはじめとする色空間の再現性が重要となっている。この色空間の再現性を高めるためには、顔料の分散性の改善の他、色域の広い染料を用いる方法が知られている。

【0004】

イエロー着色剤の代表的な例としては、イソインドリノン、キノフタロン、イソインドリン、アントラキノン、アントロン、キサントゲン、ピリドンアゾ骨格を有する化合物が知られている。

20

【0005】

その中でもピリドンアゾ骨格を有するイエロー着色剤は、分光特性が良好であり、カラーフィルターの着色剤に用いた場合、コントラストの高い画像表示が可能となることが報告されている（特許文献1参照）。

【0006】

また、トナー用のイエロー着色剤として、イソインドリノン、キノフタロン、イソインドリン、アントラキノン、アゾ骨格を有する化合物が知られている。

【0007】

その中でも、C・I・ソルベントイエロー162のようなアゾ骨格を有する化合物は、透明性と着色力が高く、且つ、耐光性に優れた特性を有するため、トナー用のイエロー着色剤に適していることが知られている（特許文献2～4参照）。
しかしながら、更に耐光性を向上させたイエロートナーが求められていた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-124634号公報

【特許文献2】特開昭61-112160号公報

【特許文献3】特開平07-140716号公報

【特許文献4】特開平11-282208号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、耐光性の優れたイエロートナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

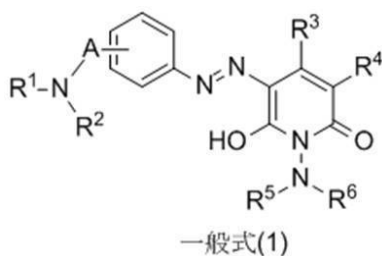
上記課題は、以下の発明によって解決される。

即ち、本発明は、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、該着色剤は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするイエロートナーを提供することである。

50

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



【 0 0 1 2 】

10

(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、 R^3 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、 R^4 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはカルボン酸アミド基を表し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアシル基、または、互いに結合して含窒素複素環を形成するのに必要な原子団を表し、 A はカルボニル基またはスルホニル基を表す。)

【 発明の 効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、耐光性の優れたイエロートナーを提供することができる。

【 図面の 簡単な 説明 】

20

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 実施例 1 で用いた本発明の一般式(1)で表される化合物である化合物(1)の $CDCl_3$ 中、室温、400MHzにおける 1H -NMRスペクトルを表す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

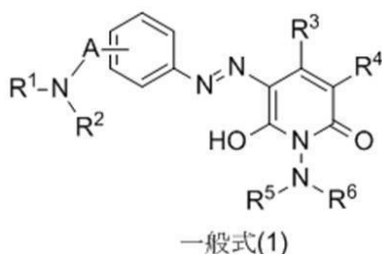
以下に、発明を実施するための形態を挙げて、本発明を説明する。

本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を有するイエロートナーであって、該着色剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることで、耐光性の優れたイエロートナーが得られることを見出し、本発明に至った。

30

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



【 0 0 1 7 】

40

(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表し、 R^3 は、アルキル基、アリール基またはアミノ基を表し、 R^4 は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはカルボン酸アミド基を表し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアシル基、または、互いに結合して含窒素複素環を形成するのに必要な原子団を表し、 A はカルボニル基またはスルホニル基を表す。)

< 着色剤 >

まず、着色剤として用いられる上記一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)で表される化合物は、高い耐光性を有する染料であって、トナーに用いられる結着樹脂との相溶性が高く、高い親和性を有するため好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、2-エチルプロピル、2-エチルヘキシル基、シクロヘキセニル基で置換されたエチル基の如き飽和の直鎖状、分岐状、若しくは、環状の炭素数 1 ~ 20 個の 1 級 ~ 3 級のアルキル基が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

R^1 及び R^2 としては、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、2-エチルプロピル基、または、2-エチルヘキシル基であることが、耐光性に優れるため好ましく、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基または 2-エチルヘキシル基であり、さらに好ましくは *n*-ブチル基または 2-エチルヘキシル基である。また、 R^1 及び R^2 が同一のアルキル基であることが、耐光性に優れるため好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

一般式 (1) 中の R^3 におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

20

【 0 0 2 1 】

R^3 におけるアリール基としては、特に限定されるものではないが、フェニル基が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

R^3 におけるアミノ基としては、特に限定されるものではないが、アミノ基、ジメチルアミノ基が挙げられる。

その中でも、 R^3 がアルキル基であることが、耐光性が優れるため好ましく、より好ましくはメチル基である。

【 0 0 2 3 】

一般式 (1) 中の R^4 におけるアルコキシカルボニル基としては、特に限定されるものではないが、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

一般式 (1) 中の R^4 におけるカルボン酸アミド基としては、カルボン酸ジメチルアミド基、カルボン酸ジエチルアミド基の如きカルボン酸ジアルキルアミド基；カルボン酸メチルアミド基、カルボン酸エチルアミド基の如きカルボン酸モノアルキルアミド基が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

その中でも、 R^4 はシアノ基であることが、耐光性が優れるため好ましい。

一般式 (1) 中の R^5 及び R^6 におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、2-エチルプロピル、2-エチルヘキシル基、シクロヘキセニル基で置換されたエチル基の如き飽和または不飽和の直鎖状、分岐状、若しくは、環状の炭素数 1 ~ 20 個の 1 級 ~ 3 級のアルキル基が挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

一般式 (1) 中の R^5 及び R^6 におけるアシル基としては、特に限定されるものではないが、ホルミル基、アセチル基、エチルヘキサノイル基、ベンゾイル基、*tert*-ブチノイル基が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

50

一般式(1)中の R^5 及び R^6 が互いに結合して形成する含窒素複素環としては、耐光性に影響しないならば、特に限定されるものではないが、ピロリジン環、ピペリジン環、アゼパン環、アゾカン環が挙げられる。

【0028】

これらの中でも、耐光性の観点から、 R^5 及び R^6 が、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、エチルヘキサノイル基、ベンゾイル基または*tert*-ブチノイル基、または、互いに結合してピペリジン環を形成するのに必要な原子団であることが好ましく、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、2-エチルヘキサノイル基、ベンゾイル基または*tert*-ブチノイル基、または、互いに結合してピペリジン環を形成するのに必要な原子団である。

10

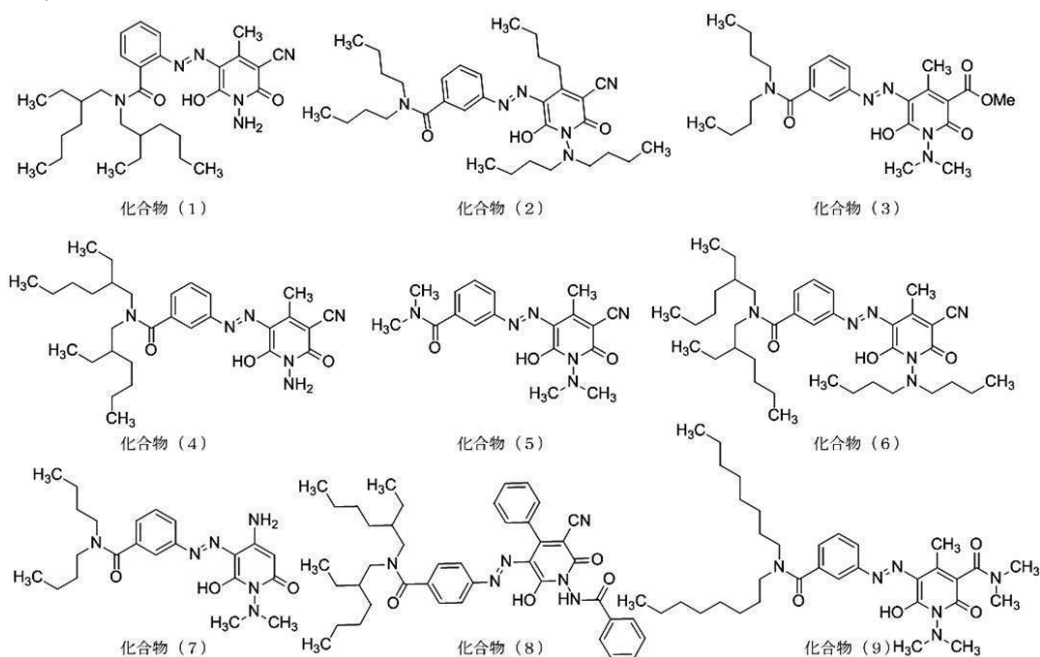
【0029】

本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物は、国際公開第08/114886号に記載されている公知の方法を参考にして合成することが可能である。

一般式(1)で表される化合物の好ましい例として、化合物(1)~(30)を以下に示すが、本発明に用いられる一般式(1)で表わされる化合物は、特に下記の化合物に限定されるものではない。

【0030】

【化3】

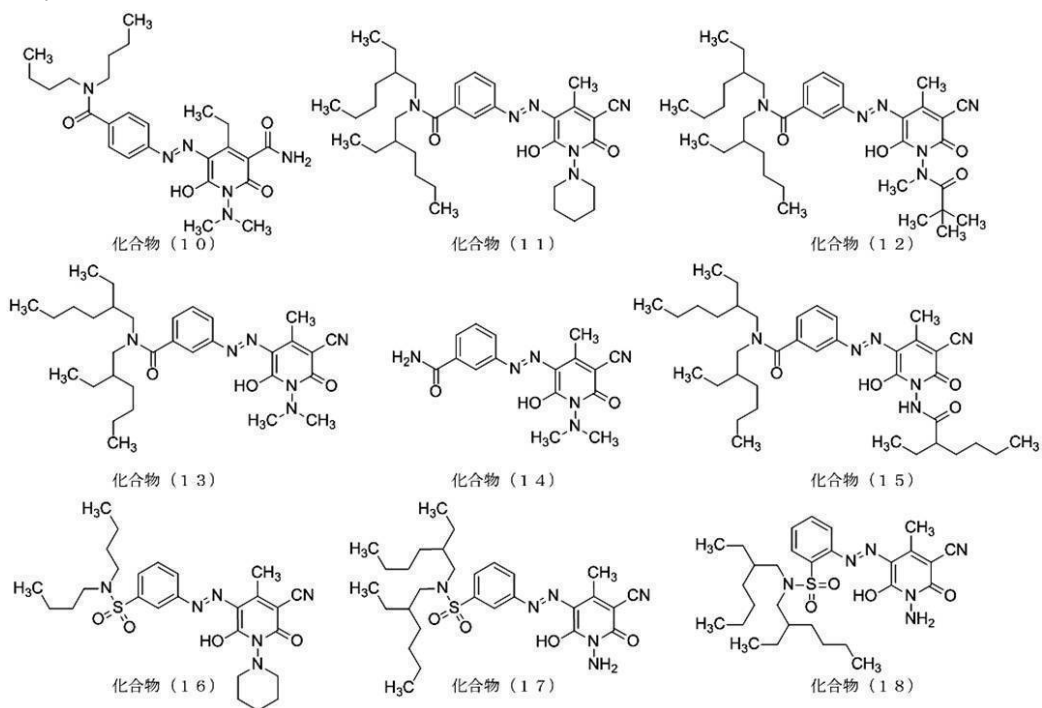


20

30

【0031】

【化 4】

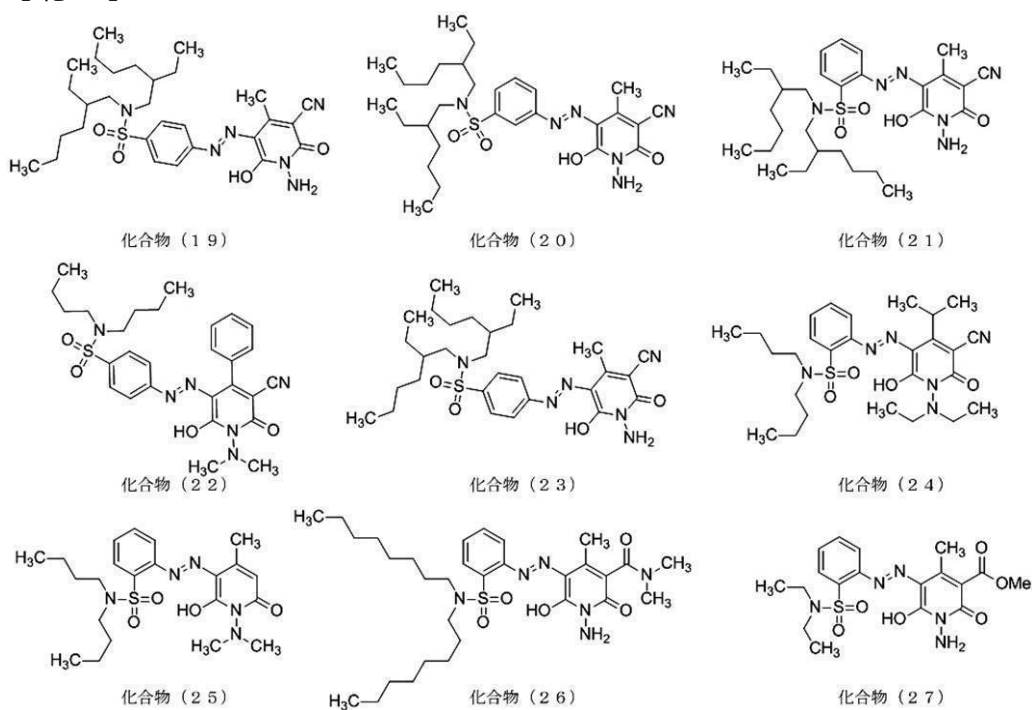


10

20

【 0 0 3 2 】

【化 5】

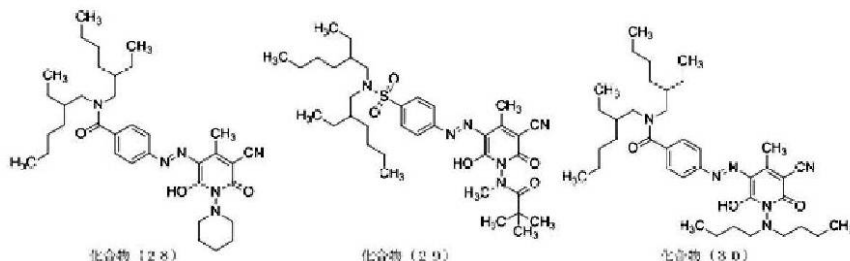


30

40

【 0 0 3 3 】

【化 6】



10

【0034】

一般式(1)で表される化合物の含有量は、結着樹脂100質量部に対し1～20質量部であることが好ましい。

【0035】

また、一般式(1)で表される化合物は、色調を調整するために、これらの化合物を単独で、あるいは公知のイエロー染料を組み合わせることもできる。

【0036】

また、一般式(1)で表される化合物は、一般的なイエロー顔料と組み合わせることも可能である。特に、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー180またはC.I.ピグメントイエロー155と組み合わせることで良好なイエロー色を得る上で効果的である。これらの顔料は、単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

20

【0037】

また、着色剤はトナーを製造する際に、着色剤を分散媒体に分散させた色素分散体として用いてもよい。

【0038】

一般式(1)で表される化合物を着色剤として用いた場合には、分散媒体に分散させた際の粘度の増加を抑制できる。そのため、調製された色素分散体は、混合工程や造粒工程におけるハンドリングが容易であり、着色剤が良好に分散しており、且つ粒度分布がシャープであるトナーを得ることができる。

30

【0039】

色素分散体について説明する。

本発明に用いられる色素分散体は、有機溶剤、又は有機溶剤と水との混合物である分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物を分散処理することで得られる。具体的には、以下の方法が挙げられる。分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物と、必要に応じて樹脂を溶かし込み、攪拌しながら十分に分散媒体になじませる。さらに、ボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミルの如き分散機により機械的せん断力を加えることで、上記化合物を均一な微粒子状に微分散することができる。

40

【0040】

本発明において、色素分散体中の一般式(1)で表される化合物の含有量は、分散媒体100質量部に対して1.0～30.0質量部であることが好ましく、より好ましくは2.0～20.0質量部、特に好ましくは3.0～15.0質量部である。上記一般式(1)で表される化合物の含有量が上記の範囲内であれば、色素分散体としての粘度の上昇を抑制でき、また、一般式(1)で表される化合物の分散媒体中における分散性を更に向上させ、良好な着色力を発揮することができる。

【0041】

分散媒体として用いられる有機溶剤としては、以下のものが挙げられる。メチルアルコール、エチルアルコール、変成エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチル

50

アルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールの如きアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルの如きグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテートの如きエステル類；ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き炭化水素系溶剤；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブロムエタンの如きハロゲン化炭化水素系溶剤；ジエチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフランの如きエーテル類；メチラール、ジエチルアセタールの如きアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸の如き有機酸類；ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドの如き硫黄・窒素含有有機化合物類。

【0042】

また、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する場合、分散媒体として用いられる有機溶剤として、重合性単量体を用いることが好ましい。重合性単量体は、付加重合性単量体であることが好ましい。具体的にはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きアクリレート系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、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、メタクリロニトリル、メタクリル酸アミドの如きメタクリレート系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレン、シクロヘキセンの如きオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン化合物を挙げることができる。これらは使用用途に応じて、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。特に、上記重合性単量体の中でも、スチレン、アクリレート系単量体、又は、メタクリレート系単量体であることが好ましく、これらを単独もしくは併用することが好ましい。特に扱い易さから、分散媒体として、スチレンが好ましい。

【0043】

前記色素分散体には、上述の通り、樹脂を加えてもよい。色素分散体に含有させる樹脂としては目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されないが、懸濁造粒法にてトナーを製造する場合には、結着樹脂となる樹脂を溶解させればよい。用いられる樹脂としては、具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレンアクリル系共重合体（例えば、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体）、ポリエステル樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルメチルエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0044】

色素分散体は乳化剤を用いて水に分散させることが出来る。例えば、樹脂を含有する色素分散体を水に分散させた場合には、懸濁造粒法でトナーを製造することができる。この

10

20

30

40

50

場合に用いられる乳化剤としては、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、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ブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイドが挙げられる。アニオン界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウムの脂肪酸石鹸、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムが挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、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、ノニ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、モノデカノイルショ糖が挙げられる。

10

【0045】

< 結着樹脂 >

本発明に用いる結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0046】

具体的には、以下の重合性単量体の単独重合体或いは共重合体であるビニル系樹脂が挙げられる。重合性単量体としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレンの如きスチレン或いはスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシルの如きメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如きビニルニトリル類；ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトンの如きケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレンの如きオレフィン類を例示できる。その他、ビニル系樹脂以外の樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂の如き非ビニル縮合系樹脂、及び、これら非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体が挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0047】

また、ポリエステル樹脂は、酸由来の構成成分（ジカルボン酸）とアルコール由来の構成成分（ジオール）とから合成されるものであり、本発明において、「酸由来の構成成分」とは、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指し、「アルコール由来の構成成分」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。

【0048】

本発明の酸由来の構成成分は、特に限定されるものではないが、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分、2重結合を持つジカルボン酸由来の構成成分、スルホン酸基を持つジカルボン酸由来の構成成分が挙げられる。具体的には、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、スベリン酸、アゼリン酸、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、1,11-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、それらの低級アルキルエステルや酸無水物が挙げられる。特に、脂肪族ジカルボン酸由来の構成成分が好ましく、さらに、脂肪族ジカルボン酸における脂肪族部位が飽和カルボン酸である事が好ましい。

40

【0049】

アルコール由来の構成成分としては、特に限定されるものではないが、脂肪族ジオールが望ましい。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

50

ジオール、1, 5ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、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-ドデカンジオール、1, 12-ウンデカンジオール、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が挙げられる。

【0050】

ポリエステル樹脂は、特に制限はされないが、特に全成分中、アルコール成分/酸成分が45/55~55/45のmol比であるものが好ましい。

【0051】

また、ポリエステル樹脂は、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帯電特性において環境依存性が大きくなりやすくなる。そのため、酸価は90mg KOH/g以下であることが好ましく、50mg KOH/g以下であることがより好ましい。また、水酸基価は50mg KOH/g以下であることが好ましく、30mg KOH/g以下であることがより好ましい。但し、トナーの摩擦帯電特性を考慮すると、3mg KOH/g以上であることが好ましい。

10

【0052】

本発明において、トナーの機械的強度を高めると共に、トナー分子の分子量を制御するために、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることもできる。

【0053】

本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、特に限定されるものではないが、二官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート、および上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたものが挙げられる。

20

【0054】

多官能の架橋剤としては、特に限定されるものではないが、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびそのメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルトリメリテートが挙げられる。

30

【0055】

これらの架橋剤は、前記結着樹脂を得るために用いられる重合性単量体100質量部に対して、0.05~10質量部用いることが好ましく、さらには0.1~5質量部用いることがより好ましい。

40

【0056】

結着樹脂のガラス転移温度は、好ましくは45~80 であり、より好ましくは55~70 である。また、結着樹脂の数平均分子量(Mn)は2,500~50,000であることが好ましい。また、結着樹脂の重量平均分子量(Mw)は10,000~1,000,000であることが好ましい。

【0057】

<ワックス>

本発明において用いられるワックスとしては、特に限定されるものではないが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャー・トロブシュ法による

50

炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックスおよびそれらの誘導体等が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコール等のアルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸あるいはその化合物、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併せて用いることができる。

【0058】

ワックスの添加量としては、結着樹脂100質量部に対して2.5～15.0質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは3.0～10.0質量部の範囲である。ワックスの添加量を上記の範囲に調整することによって、オイルレス定着を容易にすると共に、帯電特性への影響もより低く抑えることが可能となる。

10

【0059】

本発明に用いられるワックスは、50以上200以下の融点のものが好ましく、55以上150以下の融点のものがさらに好ましい。なお、ワックスの融点が50以上200以下である場合、トナーの耐ブロッキング性が更に向上し、さらに、定着時のワックスの染み出しも向上し、オイルレス定着における剥離性も向上させることができる。

【0060】

なお、本発明における融点とは、ASTM D3418-82に準じて測定された示差走査熱量(DSC)曲線における主体吸熱ピーク温度を示す。具体的には、ワックスの融点は、示差走査熱量計(メトラートレード社製：DSC822)を用い、測定温度範囲を30～200、昇温速度を5/minとし、常温常湿環境下における2回目の昇温過程によって温度30～200の範囲におけるDSC曲線を得、得られたDSC曲線における主体吸熱ピーク温度である。

20

【0061】

<その他のトナー構成材料>

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤を含有していても良い。これにより、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールを容易に行うことが可能となる。

30

【0062】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0063】

荷電制御剤は、トナーを負荷電性に制御するものとして、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはアルコキシスルホニル基を有する重合体または共重合体、サリチル酸誘導体およびその金属錯体、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸や、その金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

40

【0064】

また、トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシンおよび脂肪酸金属塩によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩およびこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシア

50

ン化物)、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。これらを単独であるいは2種類以上組み合わせる用いることができる。

【0065】

本発明のイエロートナーは、無機微粉体や樹脂粒子がトナー粒子に対して外部添加されていてもよい。無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物や、これらを表面処理したものの微粉体が挙げられ、樹脂粒子としては、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂の如き樹脂粒子が挙げられる。これらの無機微粉体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤の機能を有する外添剤である。

10

【0066】

以下にトナー粒子の製造方法について説明するが、本発明はこれらの製造方法に限定されるものではない。

【0067】

トナー粒子を製造するための方法としては、例えば、粉碎法、懸濁重合法、懸濁造粒法、乳化重合法、乳化凝集法、エステル伸張重合法が挙げられる。

【0068】

< 懸濁重合法によるトナー粒子の製造 >

懸濁重合法では、着色剤、重合性単量体、ワックスおよび重合開始剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に加え、前記水系媒体中で前記重合性単量体組成物の粒子を造粒して前記重合性単量体組成物の粒子を形成する造粒工程と、前記重合性単量体組成物の粒子に含まれる前記重合性単量体を重合させる工程とを経てトナー粒子が製造される。

20

【0069】

上記トナーの製造方法における重合性単量体組成物は、前記着色剤を第1の重合性単量体に分散させた分散液(色素分散体)を、第2の重合性単量体と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、着色剤を第1の重合性単量体中に十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の重合性単量体と混合することにより、着色剤がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。なお、第1の重合性単量体と第2の重合性単量体は、同一の重合性単量体であっても異なる重合性単量体であってもよい。

30

【0070】

前記懸濁重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤が挙げられる。より具体的には、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(イソブチレート)の如きアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ジtert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエートの如き有機過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き無機過酸化物系重合開始剤、過酸化水素-第1鉄系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレドックス開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインメチルケタールが挙げられる。これらの方法は、単独または2つ以上組み合わせて使用することができる。

40

【0071】

前記重合開始剤の添加量は、重合性単量体100質量部に対して0.1~20質量部の範囲である場合が好ましく、より好ましくは0.1~10質量部の範囲である場合である。前記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、単独または混合して使用される。

50

【 0 0 7 2 】

前記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、公知の無機系および有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。具体的には、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが挙げられる。

10

20

【 0 0 7 3 】

前記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性の無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性の無機分散安定化剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの難水溶性の無機分散安定化剤が重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 ~ 2 . 0 質量部の範囲となるような割合で使用する。ことが該重合性単量体組成物の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物 1 0 0 質量部に対して 3 0 0 ~ 3 0 0 0 質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明において、前記の難水溶性の無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤の粒子を得るために、水中にて高速攪拌下に、前記難水溶性の無機分散安定化剤の粒子を生成させて調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

【 0 0 7 5 】

< 懸濁造粒法によるトナー粒子の製造 >

本発明のトナーに含有されるトナー粒子は、懸濁造粒法により製造された粒子であっても良い。懸濁造粒法においては、加熱工程を有さないため、低融点ワックスを用いた場合に起こる樹脂とワックスの相溶化を抑制し、相溶化に起因するトナーのガラス転移温度の低下を抑制することができる。また、懸濁造粒法は、結着樹脂となるトナー材料の選択肢が広く、一般的に定着性に有利とされるポリエステル樹脂を主成分にすることが容易である。そのため、懸濁重合法を適用しにくい樹脂組成のトナーを製造する場合に有利な製造方法である。

【 0 0 7 6 】

例えば下記のようにして懸濁造粒法によってトナー粒子を製造することができる。まず、着色剤、結着樹脂及びワックスを、溶剤中で混合して溶剤組成物（色素分散体）を調製する。次に、該溶剤組成物を液体媒体中に分散して溶剤組成物の粒子を造粒してトナー粒子懸濁液を得る。そして、得られた懸濁液を加熱したり、反応容器内を減圧したりして溶剤を除去することでトナー粒子を得ることができる。

30

40

【 0 0 7 7 】

前記溶剤組成物は、着色剤を第 1 の溶剤に分散させて得られた分散液を、さらに他のトナー材料と共に第 2 の溶剤と混合して調製されたものであることが、好ましい。これによって、着色剤がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できるものとなる。

【 0 0 7 8 】

前記懸濁造粒法に用いることができる溶剤としては、トルエン、キシレン、ヘキサン等

50

の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素の如き含ハロゲン炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールの如きアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの如き多価アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブの如きセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、ベンジルアルコールエチルエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル類が挙げられる。これらを単独または２種類以上混合して用いることができる。これらのうち、前記トナー粒子懸濁液中の溶剤を容易に除去するため、沸点が低く、且つ前記結着樹脂を十分に溶解できる溶剤を用いることが好ましい。

10

【００７９】

前記溶剤の使用量としては、結着樹脂１００質量部に対して、５０～５０００質量部の範囲である場合が好ましく、１２０～１０００質量部の範囲である場合がより好ましい。

【００８０】

前記懸濁造粒法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、懸濁重合法で用いられるものを同じく用いることができる。前記分散安定剤の使用量としては、結着樹脂１００質量部に対して、０．０１～２０質量部の範囲である場合が、該溶剤組成物の水系媒体中での液滴安定性の点で好ましい。

【００８１】

< 粉砕法によるトナー粒子の製造 >

20

粉砕法によってトナー粒子を製造する場合には、着色剤及び結着樹脂を含有する着色樹脂粉体に必要に応じてワックス、荷電制御剤、その他の添加剤が用いられる。

【００８２】

粉砕法トナーは、混合機、熱混練機、分級機の如き公知の製造装置を用いて製造することができる。

【００８３】

まず、結着樹脂、着色剤、ワックス及び荷電制御剤、必要に応じてその他の材料をヘンシェルミキサー又はボールミルの如き混合機により十分混合する。次に、ロール、ニーダー又はエクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融させる。さらに、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、ワックスを分散させる。冷却固化の後、粉砕及び分級を行ってトナーを得ることができる。

30

【００８４】

結着樹脂は１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上の樹脂を混合して用いる場合、トナーの粘弾性特性を制御するために、分子量の異なる樹脂を混合することが好ましい。

【００８５】

< 乳化凝集法によるトナー粒子の製造 >

次に、乳化凝集法によるトナー粒子の製造方法について説明する。

まず、ワックス分散液、樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、その他必要なトナー成分の分散液を用意する。それぞれの分散液には、分散質と水系媒体とが含まれており、水系媒体は、水を主要成分としている媒体を意味する。水系媒体の具体例としては、水そのもの、水にｐＨ調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。

40

【００８６】

各分散液の混合液に含有される粒子を凝集し凝集体粒子を形成する工程（凝集工程）、並びに、該凝集体粒子を加熱し融合する工程（融合工程）、洗浄工程、乾燥工程を経て、トナー粒子を得る。

【００８７】

各粒子の分散液には、界面活性剤等の分散剤を添加する事が出来る。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

50

【 0 0 8 8 】

本発明の界面活性剤としては、水溶性高分子、無機化合物、及び、イオン性または非イオン性の界面活性剤が挙げられる。特に、分散性の問題から分散性が高いイオン性が好ましく、特に、アニオン性界面活性剤が好ましく使われる。

【 0 0 8 9 】

また、洗浄性と界面活性の観点から、界面活性剤の分子量は、100～10,000であることが好ましく、より好ましくは200～5,000である。

【 0 0 9 0 】

当該界面活性剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムの如き水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムの如きアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミノオキサイドの如き両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミンの如きノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムの如き無機化合物が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

なお、これらは1種単独で用いても良く、また、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 9 2 】

（ワックス分散液）

ワックス分散液は、ワックスを水系媒体に分散させてなる。ワックス分散液は公知の方法で調製される。なお、ワックスは上記のワックスを使用することが可能である。

【 0 0 9 3 】

（樹脂粒子分散液）

樹脂粒子分散液は、樹脂粒子を水性媒体に分散させてなる。

本発明において、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体を意味する。水系媒体の具体例としては、水そのもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

上記樹脂粒子分散液に含まれる樹脂粒子を構成する樹脂としては、結着樹脂として例示した樹脂を用いることができる。本発明に用いる樹脂粒子分散液は、樹脂粒子を水系媒体に分散させてなる。上記樹脂粒子分散液は公知の方法で調製される。例えば、ビニル系単量体、特にスチレン系単量体を構成要素とする樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液の場合は、当該単量体を、界面活性剤などを用いて乳化重合を実施する事で樹脂粒子分散液を調製することができる。

【 0 0 9 5 】

また、その他の方法で作製した樹脂（例えば、ポリエステル樹脂）の場合は、水にイオン性の界面活性剤及び高分子電解質と共にホモジナイザーなどの分散機により分散させる。その後、溶剤を蒸散することにより、樹脂粒子分散液を作製することができる。また、樹脂に界面活性剤を加え、ホモジナイザーなどの分散機により水中にて乳化分散する方法や転相乳化法などにより、樹脂粒子分散液を調製してもよい。

【 0 0 9 6 】

樹脂粒子分散液中の、樹脂粒子の体積基準のメジアン径は0.005～1.0μmが好ましく、0.01～0.4μmがより好ましい。該樹脂粒子の体積基準のメジアン径が上記範囲を満たすことによって、適切な粒径のトナーをより容易に得やすくなる。

【 0 0 9 7 】

樹脂粒子の平均粒径は、動的光散乱法（DLS）、レーザー散乱法、遠心沈降法、fi

10

20

30

40

50

eld-flow fractionation法、電気的検知体法の如き測定法によって測定することができる。なお、本発明において、樹脂粒子の平均粒径とは、特に断りが無ければ、後述するように、20、0.01質量%固形分濃度で、動的光散乱法(DLS)/レーザードップラー法で測定された体積基準の50%累積粒径値(D50)の事を意味する。

【0098】

(着色剤粒子分散液)

着色剤粒子分散液は、着色剤を界面活性剤と共に水系媒体に分散させてなる。

まず、本発明の一般式(1)で表わされる化合物を分散液として調整する。また、一般式(1)で表わされる化合物の混合した分散液とすることも可能である。着色剤粒子は公知の方法で分散されるが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

10

【0099】

用いられる界面活性剤の使用量は、トナー中の界面活性剤の除去のしやすさの観点から、着色剤100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~5.0質量部であり、更に好ましくは0.5質量部~3.0質量部である。その結果、得られたトナー中に残留する界面活性剤量が少なくなり、トナーの画像濃度が高く、且つ、カブリが発生しにくいといった効果が得られる。

【0100】

[凝集工程]

20

凝集体粒子を形成させる方法としては、特に限定されるものではないが、pH調整剤、凝集剤、安定剤を上記混合液中に添加・混合し、温度、機械的動力(攪拌)を適宜加える方法が好適に例示できる。

【0101】

pH調整剤としては、特に限定されるものではないが、アンモニア、水酸化ナトリウムの如きアルカリ、硝酸、クエン酸の如き酸があげられる。

【0102】

凝集剤としては、特に限定されるものではないが、塩化ナトリウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムの如き無機金属塩の他、2価以上の金属錯体があげられる。

30

【0103】

安定剤としては、主に界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムの如き水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムの如きアニオン性界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミンオキサライドの如き両性イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミンの如きノニオン性界面活性剤等の界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムの如き無機化合物が挙げられる。なお、これらは1種を単独で用いても良く、また、必要に応じて2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0104】

ここで形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に限定されるものではないが、通常、得ようとするトナー粒子の平均粒径と同じ程度になるように制御するとよい。制御は、前記凝集剤等の添加・混合時の温度と上記攪拌混合の条件を適宜設定・変更することにより容易に行うことができる。さらに、トナー粒子間の融着を低減するため、上記pH調整剤、上記界面活性剤を適宜投入することができる。

【0105】

50

〔融合工程〕

融合工程では、上記凝集体粒子を加熱して融合することでトナー粒子を形成する。加熱の温度としては、凝集体粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度（ T_g ）から樹脂の分解温度の間であればよい。凝集工程と同様の攪拌下で、界面活性剤の添加やpH調整により、凝集の進行を止め、樹脂粒子の樹脂のガラス転移温度以上の温度に加熱を行うことにより凝集体粒子を融合・合一させる。

【0106】

加熱の時間としては、融合が十分に為される程度でよく、具体的には10分間～10時間程度行えばよい。

【0107】

また、融合工程の前後に、微粒子を分散させた微粒子分散液を添加混合して上記凝集体粒子に微粒子を付着させてコア・シェル構造を形成する工程（付着工程）をさらに含むことも可能である。

【0108】

〔洗浄工程〕

融合工程後に得られたトナー粒子を、適切な条件で洗浄、濾過、乾燥することにより、トナー粒子を得る。この場合、トナーとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、上記トナー粒子を十分に洗浄することが好ましい。

【0109】

洗浄方法として、限定されるものではないが、トナー粒子を含む懸濁液を濾過し、得られた濾物に蒸留水を用いて攪拌洗浄し、さらにこれを濾過することで行うことができる。トナーの帯電性の観点から、濾液の電気伝導度が $150\mu S/cm$ 以下になるまで洗浄を繰り返す。濾液の電気伝導度を $150\mu S/cm$ 以下にすることで、トナーの帯電特性の低下を抑制し、結果としてカブリ発生の抑制や画像濃度のより向上させることができる。

【0110】

〔乾燥工程〕

乾燥は、通常の振動型流動乾燥法、スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法の如き公知の方法を利用することができる。トナー粒子の乾燥後の含水分率は、1.5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0質量%以下である。

【0111】

本発明のイエロートナーは、重量平均粒径（ D_4 ）が $4.0\sim 9.0\mu m$ であることが好ましく、より好ましくは $4.9\sim 7.5\mu m$ である。イエロートナーの重量平均粒径（ D_4 ）が上記範囲を満たす場合、帯電安定性が向上し、多数枚の連続現像動作（耐久動作）において、画像カブリや現像スジがより生じにくくなる。また、ハーフトーン部の再現性もより向上する。

【0112】

本発明のイエロートナーは、重量平均粒径（ D_4 ）と個数平均粒径（ D_1 ）の比（以下、重量平均粒径（ D_4 ）/個数平均粒径（ D_1 ）または D_4/D_1 とも称する）が1.35以下であることが好ましく、より好ましくは1.30以下である。イエロートナーが、上記関係を満たすことによって、カブリ発生の抑制や転写性が向上すると共に、線幅の太さがより均一となる。

【0113】

なお、本発明のイエロートナーの重量平均粒径（ D_4 ）と個数平均粒径（ D_1 ）は、トナー粒子の製造方法によってその調整方法は異なる。例えば、懸濁重合法の場合は、水系媒体の調製時に使用する分散剤濃度や反応攪拌速度、または反応攪拌時間等をコントロールすることによって調整することができる。

【0114】

本発明のイエロートナーは、フロー式粒子像分析装置で測定される該イエロートナーの平均円形度が0.930以上0.995以下であることが好ましく、より好ましくは0.

10

20

30

40

50

960以上0.990以下であることが、トナーの転写性が大幅に改善される点から好ましい。

【0115】

また、本発明のトナーは液体现像法に用いられる現像剤（以下、液体现像剤と呼ぶ）に用いることも出来る。

【0116】

<液体现像剤の製造方法>

以下、液体现像剤の製造方法について説明する。

まず、液体现像剤を得るには、電気絶縁性の担体液に、一般式（1）で表される化合物を含有する着色樹脂粉体、必要に応じて、電荷制御剤、ワックス等の助剤を分散または溶解させて製造する。また、先に、濃縮トナーを作り、さらに電気絶縁性担体液で希釈して現像剤を調製するというような、二段法で調製してもよい。

10

【0117】

分散機としては、特に限定されるものではないが、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライターの如きメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機が好ましく用いられる。

【0118】

着色樹脂粉体に、更に公知の顔料や染料等の着色剤を単独、または、2種以上を組み合わせ追加工して用いることもできる。

ワックス及び着色剤は前記と同様である。

20

【0119】

電荷制御剤としては、静電荷現像用液体现像剤に用いられているものであれば、特に制限される事はないが、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、オレイン酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、大豆レシチン、アルミニウムオクテートが挙げられる。

【0120】

本発明で用いられる電気絶縁性担体液としては、特に制限はないが、 10^9 ・cm以上の高い電気抵抗と3以下の低い誘電率を有する有機溶剤を使用する事が好ましい。

具体的には、ヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンの如き脂肪族炭化水素溶剤、アイソパーH、G、K、L、M（エクソン化学（株）製）、リニアレンジマーA-20、A-20H（出光興産（株）製）のように沸点が68～250の温度範囲のものが好ましい。これらは、系の粘度が高くない範囲で単独、または、2種以上併用して用いてもよい。

30

【実施例】

【0121】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、文中「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。得られた反応生成物の同定は、下記に挙げる装置を用いた複数の分析方法によって行った。即ち、使用した分析装置は、 ^1H 核磁気共鳴分光分析（ECA-400、日本電子（株）製）、MALDI MS（auto flex装置、ブルカー・ダルトニクス社製）を用いた。尚、MALDI MSにおいて検出イオンはネガティブモードを採用した。

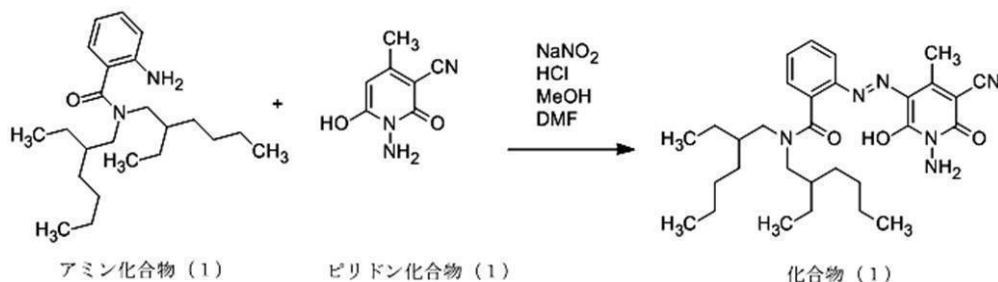
40

【0122】

合成例1：化合物（1）の製造

【0123】

【化 7】



【0124】

10

アミン化合物 (1) 3.61 g のメタノール (MeOH) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、35% の塩酸 2.65 mL を滴下した。これに亜硝酸ナトリウム 0.76 g の水 3 mL 溶液を滴下した (ジアゾ化 A 液)。また別途、ピリドン化合物 (1) 1.65 g の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 8 mL 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化 A 液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、更に 0 ~ 5 で 3 時間撹拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、pH を 6 に中和した後、析出した固体をろ過し、さらに水で洗浄した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーによる精製 (展開溶媒: ヘプタン / 酢酸エチル) し、さらにヘプタン溶液で再結晶して 1.4 g の化合物 (1) を得た。

【0125】

20

[化合物 (1) についての分析結果]

[1] ^1H - NMR (400 MHz、 CDCl_3 、室温) : (ppm) = 15.12 (1H, s), 7.88 (1H, d, $J = 8.39$ Hz), 7.54 - 7.50 (1H, m), 7.33 - 7.29 (2H, m), 5.31 (2H, s), 3.72 - 3.32 (2H, br), 3.26 (2H, d, $J = 6.48$ Hz), 2.64 (3H, s), 1.83 (1H, s), 1.51 - 1.30 (9H, m), 1.12 - 0.75 (14H, m), 0.74 (3H, s), 0.62 (3H, s) .

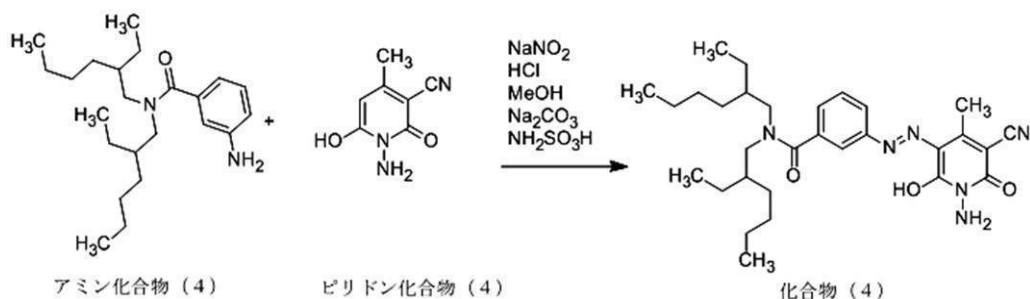
[2] MALDI - TOF - MS による質量分析 : $m/z = 535.617$ (M - H)⁺

合成例 2 : 化合物 (4) の製造

【0126】

30

【化 8】



【0127】

40

アミン化合物 (4) 3.61 g のメタノール (MeOH) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、35% の塩酸 2.65 mL を滴下した。これに亜硝酸ナトリウム 0.76 g の水 3 mL 溶液を滴下し、一時間撹拌した後、アミド硫酸 0.117 g を添加して過剰の亜硝酸ナトリウムを分解してジアゾ化 B 液を得た。また別途、ピリドン化合物 (4) 1.65 g の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 8 mL 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化 B 液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、更に 0 ~ 5 で 3 時間撹拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、pH を 6 に中和した後、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を濃縮し、得られた固体をカラムクロマトグラフィーによる精製 (展開溶媒: ヘプタン / クロロホルム) し、さらにヘプタン / クロロホルム溶液で再結晶して 2.5 g の化合物 (4) を得た。

50

【 0 1 2 8 】

[化合物 (4) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (400 MHz、 CDCl_3 、室温) : (ppm) = 14.99 (1 H, s), 7.52 - 7.48 (3 H, m), 7.29 (1 H, s), 5.27 (2 H, s), 3.46 (2 H, d, $J = 5.72$ Hz), 3.17 (2 H, d, $J = 6.87$ Hz), 2.63 (3 H, s), 1.84 - 1.75 (1 H, br), 1.59 - 1.49 (1 H, br), 1.47 - 1.28 (9 H, s), 1.24 - 1.16 (3 H, br), 1.13 - 1.02 (4 H, br), 0.98 - 0.92 (6 H, m), 0.83 (3 H, t, $J = 7.25$ Hz), 0.72 (3 H, t, $J = 7.44$ Hz).

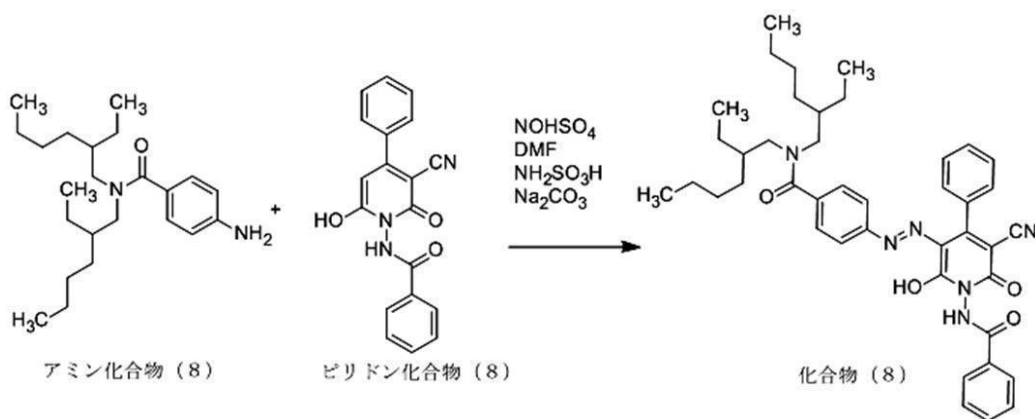
[2] MALDI-TOF-MS による質量分析 : $m/z = 535.457$ (M - H)⁻

10

合成例 3 : 化合物 (8) の製造

【 0 1 2 9 】

【 化 9 】



20

【 0 1 3 0 】

アミン化合物 (8) 3.61 g の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 20 mL 溶液を 5 に冷却し、40% ニトロシル硫酸の N, N - ジメチルホルムアミド溶液 20 mL をゆっくりと滴下した。これに亜硝酸ナトリウム 0.76 g の水 3 mL 溶液を滴下し、一時間攪拌した後、アミド硫酸 0.117 g を添加して過剰のニトロシル硫酸を分解してジアゾ化 C 液を得た。また別途、ピリドン化合物 (8) 3.31 g の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 8 mL 溶液を 5 に冷却し、これにジアゾ化 C 液を 5 以下の温度に保持されるようにゆっくりと滴下し、更に 0 ~ 5 で 3 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を濃縮し、得られた固体をカラムクロマトグラフィーによる精製 (展開溶媒 : ヘプタン / クロロホルム) し、さらにヘプタン / クロロホルム溶液で再結晶して 3 g の化合物 (8) を得た。

30

【 0 1 3 1 】

[化合物 (8) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (400 MHz、 CDCl_3 、室温) : (ppm) = 14.58 (1 H, s), 9.71 (1 H, s), 8.01 (2 H, d, $J = 7.63$ Hz), 7.60 - 7.53 (4 H, m), 7.49 - 7.42 (4 H, m), 7.32 (2 H, d, $J = 8.39$ Hz), 7.09 (2 H, d, $J = 8.39$ Hz), 3.53 - 3.30 (2 H, m), 3.11 (2 H, d, $J = 6.48$ Hz), 1.79 (1 H, s), 1.61 - 0.79 (26 H, m), 0.68 (3 H, s).

40

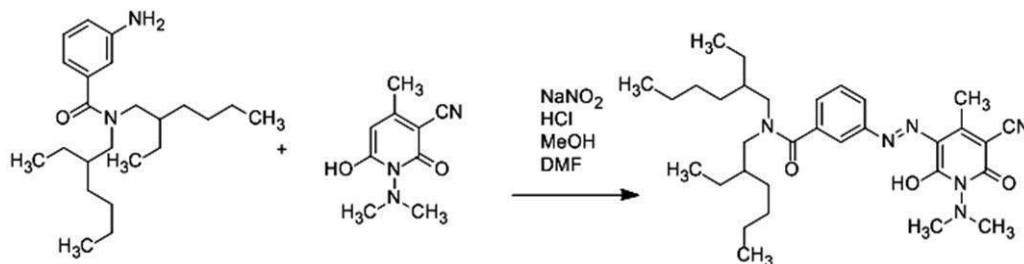
[2] MALDI-TOF-MS による質量分析 : $m/z = 701.476$ (M - H)⁻

合成例 4 : 化合物 (13) の製造

合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をそれぞれアミン化合物 (13) およびピリドン化合物 (13) に変更した以外は、合成例 1 と同様の操作で、化合物 (13) を得た。

【 0 1 3 2 】

【化 1 0】



アミン化合物 (13)

ピリドン化合物 (13)

化合物 (13)

10

【0133】

[化合物 (13) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (CDCl₃) (ppm): 14.99 (1H, s), 7.51 - 7.43 (3H, m), 7.25 (1H, s), 3.45 (2H, s), 3.17 (2H, d, $J = 6.87\text{ Hz}$), 3.00 (6H, s), 2.59 (3H, s), 1.79 - 1.71 (1H, br), 1.61 - 1.50 (2H, br), 1.38 - 1.26 (8H, br), 1.24 - 1.18 (3H, br), 1.15 - 1.01 (4H, br), 0.98 - 0.88 (6H, m), 0.83 (3H, t, $J = 7.06\text{ Hz}$), 0.71 (3H, t, $J = 7.25\text{ Hz}$).

[2] 質量分析: $m/z = 563.495$ (M - H)⁻

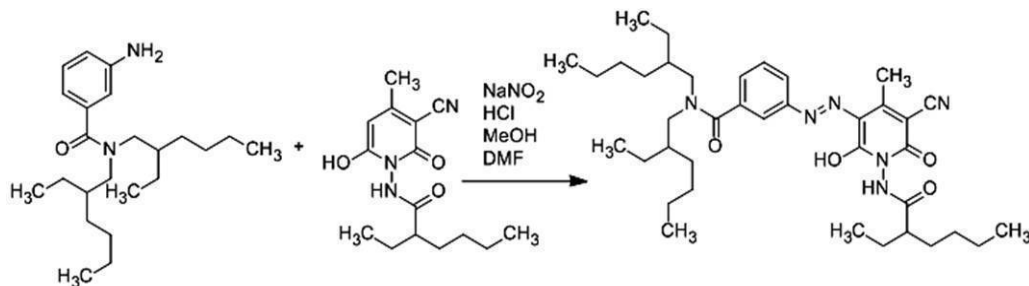
20

合成例 5: 化合物 (15) の製造

合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をアミン化合物 (15) およびピリドン化合物 (15) に変更した以外は、合成例 1 と同様な操作で、化合物 (15) を得た。

【0134】

【化 1 1】



アミン化合物 (15)

ピリドン化合物 (15)

化合物 (15)

30

【0135】

[化合物 (15) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温): (ppm) = 14.48 (1H, s), 9.92 - 9.72 (1H, br), 7.48 (1H, dd, $J = 7.63\text{ Hz}$, $J = 7.65\text{ Hz}$), 7.35 (1H, d, $J = 8.39\text{ Hz}$), 7.23 (1H, s), 7.17 (1H, d, $J = 7.25\text{ Hz}$), 3.62 - 3.31 (2H, m), 3.10 (2H, s), 2.55 (3H, s), 2.48 - 2.41 (1H, br), 1.88 - 1.82 (1H, br), 1.75 - 1.65 (2H, br), 1.54 - 1.25 (17H, m), 1.23 - 1.11 (3H, m), 1.09 - 0.94 (15H, m), 0.81 (3H, t, $J = 7.06\text{ Hz}$), 0.68 (3H, d, $J = 9.16\text{ Hz}$).

40

[2] MALDI-TOF-MS による質量分析: $m/z = 661.535$ (M - H)⁻

合成例 6: 化合物 (23) の製造

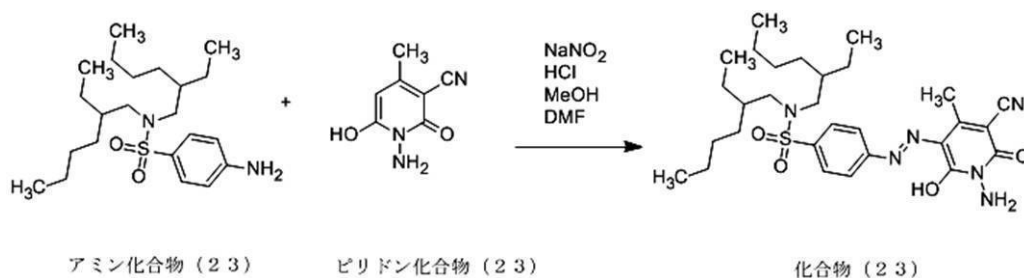
合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をアミン化合物 (23) およびピリドン化合物 (23) に変更した以外は、合成例 1 と同様の操作で、化合

50

物 (2 3) を得た。

【 0 1 3 6 】

【 化 1 2 】



10

【 0 1 3 7 】

[化合物 (2 3) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (4 0 0 M H z 、 CDCl_3 、 室温) : (p p m) = 1 4 . 9 0 (1 H , s) , 7 . 8 8 (2 H , d , J = 8 . 3 9 H z) , 7 . 5 4 (2 H , d , J = 8 . 3 9 H z) , 5 . 2 5 (2 H , s) , 3 . 0 4 - 2 . 8 6 (4 H , m) , 2 . 6 8 (3 H , s) , 1 . 6 3 - 1 . 5 1 (2 H , b r) , 1 . 3 8 - 1 . 2 5 (1 6 H , m) , 0 . 9 4 - 0 . 7 8 (1 2 H , m) .

[2] M A L D I - T O F - M S による質量分析 : $m/z = 5 7 1 . 4 1 7 (M - H)^-$

[イエロートナーの製造]

以下に記載する方法で本発明のイエロートナー及び比較イエロートナーを製造した。

20

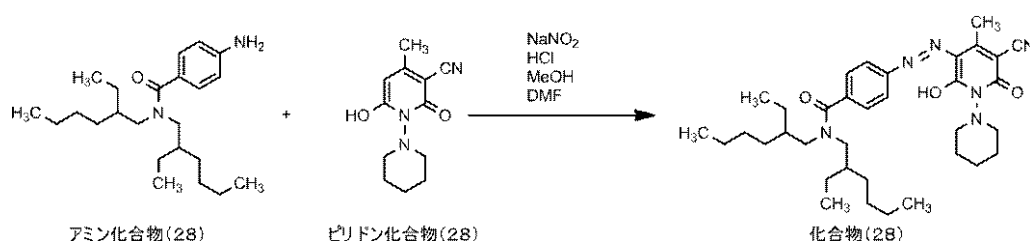
【 0 1 3 8 】

合成例 7 : 化合物 (2 8) の製造

合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をそれぞれアミン化合物 (2 8) 及びピリドン化合物 (2 8) に変更した以外は、合成例 1 と同様な操作で、化合物 (2 8) を得た。

【 0 1 3 9 】

【 化 1 3 】



30

【 0 1 4 0 】

[化合物 (2 8) についての分析結果]

[1] ^1H -NMR (CDCl_3) (p p m) : 1 4 . 9 8 (1 H , s) , 7 . 4 7 (4 H , s) , 3 . 5 6 - 3 . 4 9 (2 H , m) , 3 . 4 8 - 3 . 2 9 (2 H , m) , 3 . 2 8 - 3 . 2 0 (2 H , m) , 3 . 1 9 - 2 . 9 8 (2 H , m) , 2 . 6 0 (3 H , s) , 1 . 8 4 - 1 . 7 4 (4 H , m) , 1 . 7 3 - 1 . 6 5 (3 H , m) , 1 . 6 4 - 1 . 4 9 (1 H , m) , 1 . 4 8 - 1 . 2 5 (9 H , m) , 1 . 2 4 - 1 . 1 2 (3 H , m) , 1 . 1 1 - 1 . 0 1 (4 H , m) , 1 . 0 0 - 0 . 7 8 (9 H , m) , 0 . 7 5 - 0 . 6 6 (3 H , m) .

40

[2] M A L D I - T O F - M S による質量分析 : $m/z = 6 0 3 . 4 1 5 (M - H)^-$

【 0 1 4 1 】

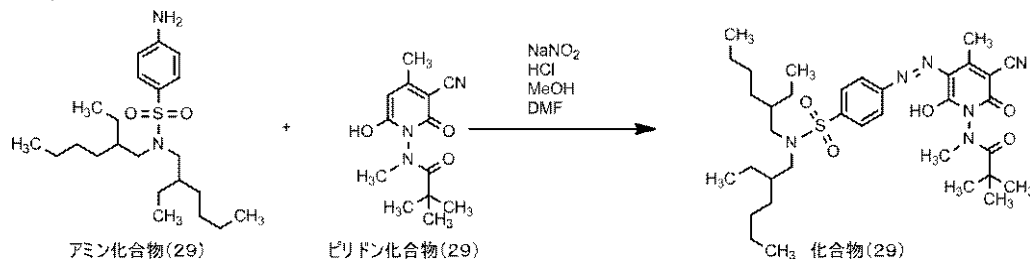
合成例 8 : 化合物 (2 9) の製造

合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をそれぞれアミン化合物 (2 9) 及びピリドン化合物 (2 9) に変更した以外は、合成例 1 と同様な操作で、化合物 (2 9) を得た。

【 0 1 4 2 】

50

【化 1 4】



【 0 1 4 3】

[化合物 (2 9) についての分析結果]

10

[1] ^1H - NMR (CDCl_3) (ppm) : 1 4 . 6 2 (1 H , s) , 7 . 8 8 (2 H , d , $J = 8 . 7 7 \text{ Hz}$) , 7 . 5 4 (2 H , d , $J = 8 . 7 7 \text{ Hz}$) , 3 . 5 2 (3 H , s) , 3 . 0 4 - 2 . 9 2 (4 H , m) , 2 . 6 6 (3 H , s) , 1 . 4 1 (9 H , s) , 1 . 3 1 - 1 . 0 6 (1 7 H , m) , 0 . 9 1 - 0 . 8 1 (1 3 H , m) .

[2] MALDI - TOF - MS による質量分析 : $m/z = 669 . 776 (M - H)^+$

【 0 1 4 4】

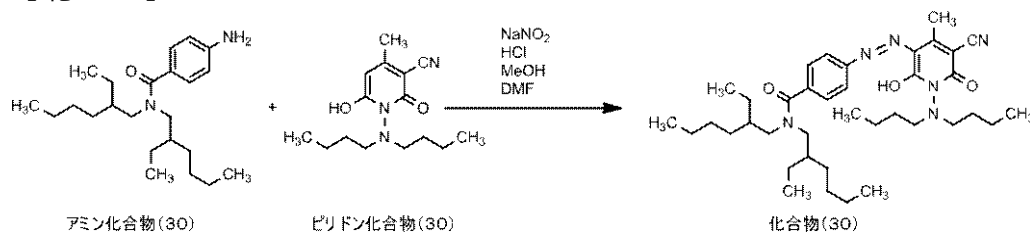
合成例 9 : 化合物 (3 0) の製造

合成例 1 において、アミン化合物 (1) およびピリドン化合物 (1) をアミン化合物 (3 0) 及びピリドン化合物 (3 0) に変更した以外は、合成例 1 と同様な操作で、化合物 (3 0) を得た。

20

【 0 1 4 5】

【化 1 5】



【 0 1 4 6】

[化合物 (3 0) についての分析結果]

30

[1] ^1H - NMR (CDCl_3) (ppm) : 1 5 . 0 2 (1 H , s) , 7 . 4 9 (4 H , d , $J = 2 . 5 4 \text{ Hz}$) , 3 . 5 0 - 3 . 3 8 (2 H , m) , 3 . 3 7 - 3 . 2 6 (2 H , m) , 3 . 2 0 - 3 . 0 9 (4 H , m) , 2 . 6 3 (3 H , s) , 1 . 6 4 (2 H , s) , 1 . 6 0 - 1 . 4 7 (1 H , br) , 1 . 4 5 - 1 . 0 2 (2 3 H , m) , 0 . 9 9 - 0 . 7 6 (1 5 H , m) , 0 . 7 4 - 0 . 6 1 (3 H , m) .

[2] MALDI - TOF - MS による質量分析 : $m/z = 647 . 401 (M - H)^+$

【 0 1 4 7】

< 実施例 1 >

40

上記化合物 (1) 5 質量部、スチレン 1 2 0 質量部の混合物をアトライター (三井鉱山社製) により 3 時間溶解させて本発明の色素分散体 (1) を得た。

高速攪拌装置 T . K . ホモミキサー (プライミクス株式会社製) を備えた 2 L 用四つ口フラスコ中にイオン交換水 7 1 0 部と 0 . 1 mol / l - リン酸三ナトリウム水溶液 4 5 0 部を添加し、回転数を 1 2 0 0 0 rpm に調整し、6 0 に加温した。ここに 1 . 0 mol / l - 塩化カルシウム水溶液 6 8 質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性の分散安定剤であるリン酸カルシウムを含む水系媒体を調製した。

- ・色素分散体 (1) 1 3 3 . 2 質量部
- ・スチレン 4 6 . 0 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 3 4 . 0 質量部
- ・サリチル酸アルミニウム化合物 2 . 0 質量部

50

(オリエント化学工業株式会社製 ポントロン E - 88)

・極性樹脂 10.0 質量部

(プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 65$ 、 $M_w = 10000$ 、 $M_n = 6000$)

・エステルワックス 25.0 質量部

(DSC 測定における最大吸熱ピークのピーク温度 = 70、 $M_n = 704$)

・ジビニルベンゼン 0.10 質量部

【0148】

上記、処方 60 に加温し、T.K. ホモミキサーを用いて 5000 rpm にて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤である 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 10 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、回転数 12000 rpm を維持しつつ 15 分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、液温を 60 で重合を 5 時間継続させた後、液温を 80 に昇温させ 8 時間重合を継続させた。重合反応終了後、80 / 減圧下で残存単量体を留去した後、液温を 30 まで冷却し、重合体微粒子分散体を得た。

10

【0149】

次に、重合体微粒子分散体を洗浄容器に移し、攪拌しながら、希塩酸を添加して pH 1.5 に調整し、2 時間攪拌させた。濾過器で固液分離を行い、重合体微粒子を得た。重合体微粒子の水への再分散と固液分離とを、リン酸カルシウムを含むリン酸とカルシウムの化合物を十分に除去されるまで、繰り返し行った。その後、最終的に固液分離した重合体微粒子を、乾燥機で十分に乾燥してイエロートナー粒子(1)を得た。

20

【0150】

得られたイエロートナー粒子(1) 100 質量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体(一次粒子の数平均粒径 7 nm) 1.00 質量部、ルチル型酸化チタン微粉体(一次粒子の数平均粒径 45 nm) 0.15 質量部、ルチル型酸化チタン微粉体(一次粒子の数平均粒径 200 nm) 0.50 質量部をヘンシェルミキサー(日本コークス工業株式会社製)で 5 分間乾式混合して、本発明のイエロートナー(1)を得た。

30

【0151】

< 実施例 2 ~ 3 >

実施例 1 において、化合物(1) 5 質量部を化合物(4) 6 質量部、化合物(13) 7 質量部に各々変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のイエロートナー(2)、(3)を得た。

【0152】

< 比較例 1 >

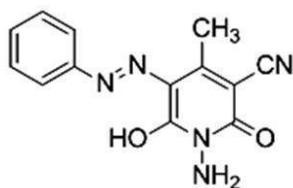
実施例 1 において、化合物(1)を比較化合物(1)にした以外は実施例 1 と同様にして、比較用のイエロートナー(比 1)を得た。

比較用化合物(1)の構造を以下に示す。

【0153】

40

【化 16】



比較化合物 (1)

10

【0154】

< 実施例 4 >

スチレン 82.6 質量部、n-ブチルアクリレート 9.2 質量部、アクリル酸 1.3 質量部、ヘキサジオールアクリレート 0.4 質量部、n-ラウリルメルカプタン 3.2 質量部を混合し溶解させた。この溶液にネオゲン R K (第一工業製薬社製) 1.5 質量部のイオン交換水 150 質量部の水溶液を添加して、分散させた。さらに 10 分間ゆっくりと攪拌しながら、過硫酸カリウム 0.15 質量部のイオン交換水 10 質量部の水溶液を添加した。窒素置換をした後、70 で 6 時間乳化重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、イオン交換水を添加することで固形分濃度が 12.5 質量%、体積基準のメ

20

【0155】

エステルワックス (DSC 測定における最大吸熱ピークのピーク温度 = 70、 $M_n = 704$) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 385 質量部に混合させ、湿式ジェットミル JN100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散してワックス分散液を得た。ワックス分散液の濃度は 20 質量%であった。

【0156】

化合物 (1) 100 質量部、ネオゲン R K 15 質量部をイオン交換水 885 部に混合させ、湿式ジェットミル JN100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して化合物 (1) 分散液を得た。

30

化合物 (1) 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μm であり、化合物 (1) 分散液の濃度は 10 質量%であった。

【0157】

樹脂粒子分散液 160 質量部、ワックス分散液 10 質量部、化合物 (1) 分散液 10 質量部、硫酸マグネシウム 0.2 部をホモジナイザー (IKA 社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、攪拌させながら、65 まで加温した。65 で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0 μm である凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲン R K (第一工業製薬社製) 2.2 質量部を加えた後、80 まで昇温して 120 分間攪拌して、融合した球形トナー粒子を得た。冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 質量部のイオン交換水で、60 分間攪拌洗浄した。トナー粒子を含む溶液をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150 $\mu S/cm$ 以下となるまで同様な洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子 (1) を得た。

40

【0158】

上記トナー粒子 (1) 100 質量部に、BET 法で測定した比表面積が 200 m^2/g である疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で乾式混合し、イエロートナー (4) を得た。

【0159】

< 実施例 5 >

実施例 4 において、化合物 (1) 100 質量部を化合物 (15) 60 質量部に変更した以外は実施例 4 と同様にして本発明のイエロートナー (5) を得た。

50

【 0 1 6 0 】

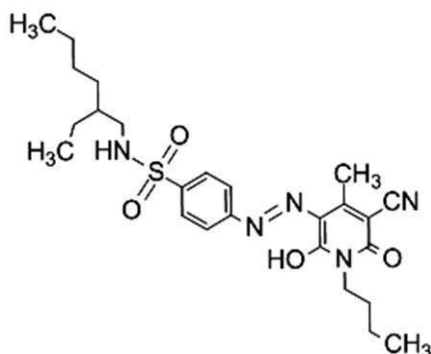
< 比較例 2 >

実施例 4 において、化合物 (1) を比較化合物 (2) にした以外は実施例 4 と同様にして、比較用のイエロートナー (比 2) を得た。

以下に比較化合物 (2) の構造を以下に示す。

【 0 1 6 1 】

【 化 1 7 】



比較化合物 (2)

10

【 0 1 6 2 】

< 実施例 6 >

結着樹脂 (ポリエステル樹脂) 1 0 0 質量部 ($T_g = 55$ 、酸価 20 mg KOH / g 、水酸基価 16 mg KOH / g 、分子量 : $M_p = 4500$ 、 $M_n = 2300$ 、 $M_w = 38000$) 、化合物 (8) : 5 質量部、1, 4 - ジ - t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 : 0 . 5 質量部、パラフィンワックス (最大吸熱ピーク温度 78) : 5 質量部を、ヘンシェルミキサー (F M - 75 J 型、三井鉱山 (株) 製) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機 (P C M - 45 型、池貝鉄鋼 (株) 製) にて 60 kg / hr の $F e e d$ 量で混練 (吐出時の混練物温度は約 150) した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機 (T - 250 : ターボ工業 (株) 製) にて 20 kg / hr の $F e e d$ 量で微粉碎した。

20

【 0 1 6 3 】

更に得られたトナー微粉碎物を、コアングダ効果を利用した多分割分級機により分級することで、トナー粒子を得た。

30

【 0 1 6 4 】

上記トナー粒子 1 0 0 質量部に、B E T 法で測定した比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である疎水化処理されたシリカ微粉体 1 . 8 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で乾式混合し、イエロートナー (6) を得た。

【 0 1 6 5 】

< 実施例 7 >

実施例 6 において、化合物 (8) 5 質量部を化合物 (23) 5 質量部に変更した以外は実施例 6 と同様の方法にして本発明のイエロートナー (7) を得た。

【 0 1 6 6 】

< 比較例 3 >

実施例 6 において、化合物 (8) 5 質量部を比較化合物 (1) に変更した以外は実施例 6 と同様の方法にして比較用のイエロートナー (比 3) を得た。

40

【 0 1 6 7 】

< 実施例 8 >

実施例 1 において、化合物 (1) 5 質量部を C . I . ピグメントイエロー 185 (B A S F 社製、商品名「P A L I O T O L Y e l l o w D 1 1 5 5」) 4 質量部、化合物 (1) 3 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にして本発明のイエロートナー (8) を得た。

【 0 1 6 8 】

50

< 実施例 9 >

実施例 4 と同様の方法で、固形分濃度が 12.5 質量%、体積基準のメジアン径が 0.2 μm の樹脂粒子分散液とワックス粒子分散液の濃度は 20 質量%のワックス分散液を得た。

【0169】

C.I. ピグメントイエロー 180 (DIC 株式会社製、商品名「SYMULER Fast Yellow BY2000GT」) 100 質量部、ネオゲン RK15 質量部をイオン交換水 885 質量部に混合させ、湿式ジェットミル JN100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して C.I. ピグメントイエロー 180 分散液を得た。

【0170】

C.I. ピグメントイエロー 180 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μm であり、C.I. ピグメントイエロー 180 分散液の濃度は 10 質量%であった。

【0171】

化合物 (15) 100 質量部、ネオゲン RK15 質量部をイオン交換水 885 質量部に混合させ、湿式ジェットミル JN100 ((株) 常光製) を用いて約 1 時間分散して化合物 (15) 分散液を得た。

【0172】

化合物 (15) 分散液における着色剤粒子の体積基準のメジアン径は、0.2 μm であり、化合物 (15) 分散液の濃度は 10 質量%であった。

【0173】

樹脂粒子分散液 160 質量部、ワックス分散液 10 質量部、C.I. ピグメントイエロー 180 分散液 3 質量部、化合物 (15) 分散液 4 質量部、硫酸マグネシウム 0.2 部をホモジナイザー (IKA 社製：ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、攪拌させながら、65 まで加温した。65 で 1 時間攪拌した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 6.0 μm である凝集体粒子が形成されていることが確認された。ネオゲン RK (第一工業製薬社製) 2.2 質量部を加えた後、80 まで昇温して 120 分間攪拌して、融合した球形トナー粒子を得た。冷却後、ろ過し、ろ別した固体を 720 質量部のイオン交換水で、60 分間攪拌洗浄した。トナー粒子を含む溶液をろ過し、ろ液の電気伝導度が 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで同様な洗浄を繰り返した。真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子を得た。

【0174】

上記トナー粒子 100 質量部に、BET 法で測定した比表面積が 200 m^2/g である疎水化処理されたシリカ微粉体 1.8 質量部をヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で乾式混合し、イエロートナー (9) を得た。

【0175】

< 実施例 10 >

結着樹脂 (ポリエステル樹脂) : 100 質量部 ($T_g = 55$ 、酸価 20 $\text{mg KOH}/\text{g}$ 、水酸基価 16 $\text{mg KOH}/\text{g}$ 、分子量 : $M_p = 4500$ 、 $M_n = 2300$ 、 $M_w = 38000$)、C.I. ピグメントイエロー 155 (クラリアント社製、商品名「Ton er Yellow 3GP」) : 3 質量部、化合物 (4) : 3 質量部、1,4-ジ-*t*-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 : 0.5 質量部、パラフィンワックス (最大吸熱ピーク温度 78) : 5 質量部を、ヘンシェルミキサー (FM-75J 型、三井鉱山 (株) 製) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機 (PCM-45 型、池貝鉄鋼 (株) 製) で 60 kg/hr の Feed 量で混練 (吐出時の混練物温度は約 150) した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗砕した後、機械式粉碎機 (T-250 : ターボ工業 (株) 製) にて 20 kg/hr の Feed 量で微粉碎した。

【0176】

更に得られたトナー微粉碎物を、コアンダ効果を利用した多分割分級機により分級することで、トナー粒子を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 7 】

上記トナー粒子 1 0 0 質量部に、B E T 法で測定した比表面積が $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である疎水化処理されたシリカ微粉体 1 . 8 質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で乾式混合し、イエロートナー（1 0）を得た。

【 0 1 7 8 】

< 実施例 1 1 ~ 1 3 >

実施例 1 において、化合物（1）5 質量部を、化合物（2 8）6 部、化合物（2 9）6 部、化合物（3 0）6 部に各々変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明のイエロートナー（1 1）~（1 3）を得た。

【 0 1 7 9 】

（1）イエロートナーの重量平均粒径（D 4）、及び個数平均粒径（D 1）の測定

上記イエロートナーの個数平均粒径（D 1）及び重量平均粒径（D 4）はコールター法による粒度分布解析にて測定した。測定装置として、コールターカウンター T A - I I あるいはコールターマルチサイザー I I（ベックマン・コールター株式会社製）を用い、該装置の操作マニュアルに従い測定した。電解液は、1 級塩化ナトリウムを用いて、約 1 % 塩化ナトリウム水溶液を調製した。例えば、I S O T O N - I I（コールターサイエンティフィックジャパン株式会社製）が使用できる。具体的な測定方法としては、前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、0 . 1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料（トナー）を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行う。得られた分散処理液を、アパチャーとして 1 0 0 μm アパチャーを装着した前記測定装置により、2 . 0 0 μm 以上のトナーの体積、個数を測定してトナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナーの個数分布から求めた個数平均粒径（D 1）と、トナーの体積分布から求めたトナーの重量平均粒径（D 4）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）及び D 4 / D 1 を求めた。

【 0 1 8 0 】

上記チャンネルとしては、2 . 0 0 ~ 2 . 5 2 μm 、2 . 5 2 ~ 3 . 1 7 μm 、3 . 1 7 ~ 4 . 0 0 μm 、4 . 0 0 ~ 5 . 0 4 μm 、5 . 0 4 ~ 6 . 3 5 μm 、6 . 3 5 ~ 8 . 0 0 μm 、8 . 0 0 ~ 1 0 . 0 8 μm 、1 0 . 0 8 ~ 1 2 . 7 0 μm 、1 2 . 7 0 ~ 1 6 . 0 0 μm 、1 6 . 0 0 ~ 2 0 . 2 0 μm 、2 0 . 2 0 ~ 2 5 . 4 0 μm 、2 5 . 4 0 ~ 3 2 . 0 0 μm 、3 2 . 0 0 ~ 4 0 . 3 0 μm の 1 3 チャンネルを用いる。

【 0 1 8 1 】

評価は以下のように行い、D 4 / D 1 が 1 . 3 5 未満であれば、良好な粒度分布であると判断した。

A : D 4 / D 1 が 1 . 3 0 未満

B : D 4 / D 1 が 1 . 3 0 以上、1 . 3 5 未満

C : D 4 / D 1 が 1 . 3 5 以上

（2）イエロートナーを用いた画像サンプル評価

次に上述のイエロートナー（1）~（1 3）、及び、（比 1）~（比 3）を用いて、画像サンプルを出力し後述する画像特性を比較評価した。尚、画像特性の比較に際し画像形成装置として L B P - 5 3 0 0（キヤノン社製）の改造機を使用した通紙耐久を行った。改造内容としてはプロセスカートリッジ（以下 C R G とする）内の現像ブレードを厚み 8 μm の S U S ブレードに交換した。その上でトナー担持体である現像ローラーに印加する現像バイアスに対して - 2 0 0 V のブレードバイアスを印加できるようにした。

【 0 1 8 2 】

評価に際しては各イエロートナーを個別に充填した C R G を評価項目毎に用意した。そして各々のトナーを充填した C R G ごとに画像形成装置にセッティングし、下記に記載した評価項目毎に評価した。

【 0 1 8 3 】

まず上述のイエロートナー（1）~（1 3）、及び、（比 1）~（比 3）の各画像サン

ブルに関して、反射濃度計 SpectroLineo (Gretag Macbeth 社製) にて、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色度 (L^* 、 a^* 、 b^*) を測定した。

【0184】

< トナーの耐光性評価 >

色度測定の際に得られた画像サンプルをキセノン試験装置 (Atlas Ci 4000、スガ試験機 (株) 製) に投入し、(照度: 340 nm で 0.39 W/m²、温度: 40、相対湿度: 60%) の条件下、30 時間曝露した。印字物の反射濃度を試験前後で測定した。初期の色度をそれぞれ a_0^* 、 b_0^* 、 L_0^* とし、曝露後の色度をそれぞれ a^* 、 b^* 、 L^* としたとき、色差 E を以下のように定義し、算出した。そして、得られた結果を表 1 に示した。

10

【0185】

【数 1】

$$\Delta E = \sqrt{(a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 + (L^* - L_0^*)^2}$$

【0186】

評価基準は以下の通りである。

20

A : $E < 3.0$

B : $3.0 \leq E < 5.0$

C : $E \geq 5.0$

実施例及び比較例の各評価結果を表 1 にまとめた。表 1 中、PY185、PY180、PY155 は、それぞれ C.I. ピグメントイエロー 185、C.I. ピグメントイエロー 180、C.I. ピグメントイエロー 155 を示す。

【0187】

【表 1】

	トナー No.	化合物 No.	トナーの 製造方法	D4 (μm)	粒度分布の評価		耐光性の評価	
					D4/D1	評価結果	ΔE	評価結果
実施例1	イエロートナー(1)	化合物(1)	懸濁重合法	6.21	1.34	B	3.8	B
実施例2	イエロートナー(2)	化合物(4)	懸濁重合法	5.99	1.29	A	1.6	A
実施例3	イエロートナー(3)	化合物(13)	懸濁重合法	5.76	1.30	B	2.5	A
実施例4	イエロートナー(4)	化合物(1)	乳化凝集法	6.38	1.27	A	4.9	B
実施例5	イエロートナー(5)	化合物(15)	乳化凝集法	6.92	1.21	A	4.3	B
実施例6	イエロートナー(6)	化合物(8)	粉碎法	7.03	1.22	A	2.6	A
実施例7	イエロートナー(7)	化合物(23)	粉碎法	6.48	1.24	A	3.3	B
実施例8	イエロートナー(8)	PY185 化合物(1)	懸濁重合法	5.84	1.30	B	1.6	A
実施例9	イエロートナー(9)	PY180 化合物(15)	乳化凝集法	6.39	1.25	A	4.4	B
実施例10	イエロートナー(10)	PY155 化合物(4)	粉碎法	6.05	1.19	A	2.9	A
実施例11	イエロートナー(11)	化合物(28)	懸濁重合法	6.67	1.34	B	1.7	A
実施例12	イエロートナー(12)	化合物(29)	懸濁重合法	6.33	1.28	A	2.8	A
実施例13	イエロートナー(13)	化合物(30)	懸濁重合法	6.24	1.31	B	3.8	B
比較例1	イエロートナー(比1)	比較化合物(1)	懸濁重合法	7.42	1.42	C	9.7	C
比較例2	イエロートナー(比2)	比較化合物(2)	乳化凝集法	6.21	1.21	A	6.8	C
比較例3	イエロートナー(比3)	比較化合物(1)	粉碎法	6.94	1.33	B	8.4	C

30

40

[illegible]

フロントページの続き

(72)発明者 新藤 太一
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

(72)発明者 千品 有子
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 氏房 孝行
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 宮 崎 健
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

Fターム(参考) 2H500 AA06 AA08 BA07 CA29 EA44C EA54A
4C055 AA19 BA03 BA42 CA03 CA54 CA59 DA05 DA06 DA08