

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804453号
(P4804453)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/09 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 6 1
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 8 4
C09B 11/12 (2006.01) C O 9 B 11/12 C S P

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503762 (P2007-503762)	(73) 特許権者	000001007
(86) (22) 出願日	平成18年2月14日 (2006. 2. 14)		キヤノン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/302907		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(87) 国際公開番号	W02006/088170	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成18年8月24日 (2006. 8. 24)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成21年1月26日 (2009. 1. 26)	(74) 代理人	100096943
(31) 優先権主張番号	特願2005-37049 (P2005-37049)		弁理士 臼井 伸一
(32) 優先日	平成17年2月15日 (2005. 2. 15)	(74) 代理人	100101498
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100096688
			弁理士 本宮 照久
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通
		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光

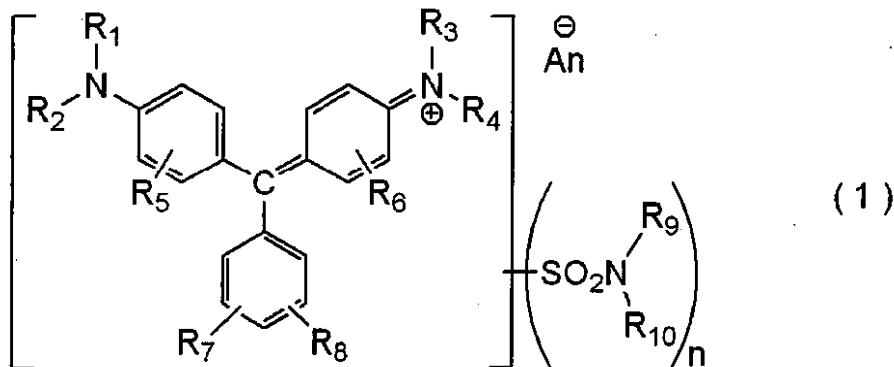
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアントナー及びシアントナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子を有するシアントナーであって、該着色剤が、下記式(1)

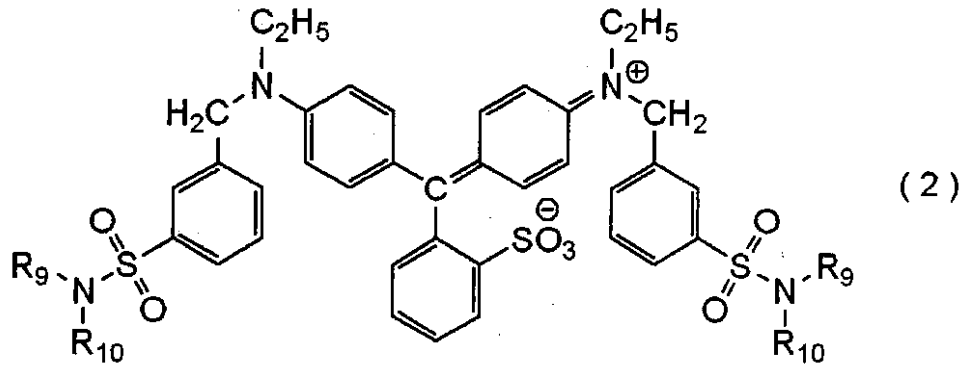


[式中、R₁乃至R₄はそれぞれ独立して、水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基及び置換されてもよいアラールキル基のいずれかを表わし、R₅及びR₆はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、R₇及びR₈はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基及び-SO₂NR₉R₁₀のいずれかを表わし、R₉及びR₁₀はそれぞれ独立して、水素原子

、アルキル基、アリアル基及びアラルキル基のいずれかを表わす。ここで R_9 及び R_{10} は、窒素原子とともに複素環を形成してもよい。また、 n は、1乃至3の整数を表わす。さらに、上記 R_7 及び R_8 のいずれもが、 $-SO_2NR_9R_{10}$ ではない場合には、上記 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも1つが、置換基として $-SO_2NR_9R_{10}$ を有するアルキル基、アリアル基、もしくはアラルキル基である。 An は、カウンターアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。]で示される構造を有する色素化合物であること特徴とするシアントナー。

【請求項2】

前記色素化合物が、下記式(2)



[式中 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリアル基及びアラルキル基いずれかを表わす。]で示される構造を有することを特徴とする請求項1に記載のシアントナー。

【請求項3】

前記トナー粒子が、さらにフタロシアニン顔料を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のシアントナー。

【請求項4】

前記式(1)で示される構造を有する色素化合物と前記フタロシアニン顔料との質量比(式(1)示される構造を有する色素化合物の質量:フタロシアニン顔料の質量)が、1:99乃至70:30であることを特徴とする請求項3に記載のシアントナー。

【請求項5】

前記フタロシアニン顔料が、C.I. Pigment Blue 15:3であることを特徴とする請求項3又は4に記載のシアントナー。

【請求項6】

前記シアントナー粒子は、少なくとも重合性単量体、前記式(1)で示される構造を有する色素化合物及び重合開始剤を有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合性単量体を重合して生成された重合シアントナー粒子である請求項1乃至5のいずれかに記載のシアントナー。

【請求項7】

シアントナー粒子を有するシアントナーの製造方法であり、

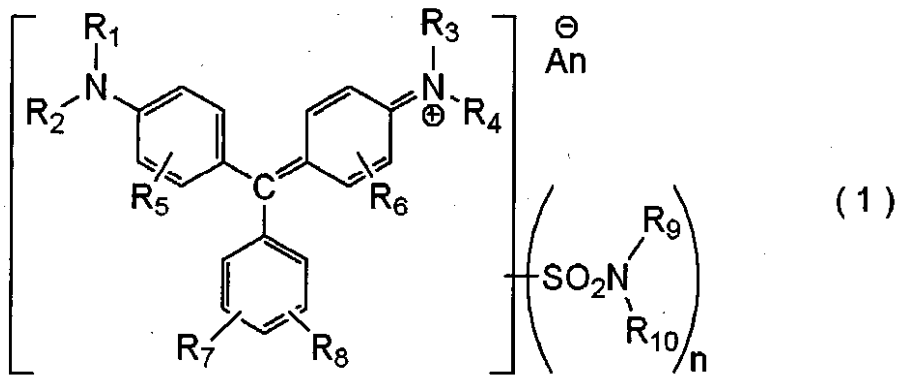
該シアントナー粒子は、少なくとも重合性単量体、下記式(1)

10

20

30

40



10

[式中、 R_1 乃至 R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基及び置換されてもよいアラルキル基のいずれかを表わし、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基、もしくは $-SO_2NR_9R_{10}$ のいずれかを表わし、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表わす。ここで R_9 及び R_{10} は、窒素原子とともに複素環を形成してもよい。また、 n は、1 乃至 3 の整数を表わす。さらに、上記 R_7 及び R_8 のいずれもが、 $-SO_2NR_9R_{10}$ ではない場合には、上記 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも 1 つが、置換基として $-SO_2NR_9R_{10}$ を有するアルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基である。An は、カウンターアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有する色素化合物及び重合開始剤を混合して重合性単量体組成物を調整し、

20

該重合性単量体組成物を水系媒体中へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、

該水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合して生成する重合シアントナー粒子であるシアントナーの製造方法。

【請求項 8】

前記シアントナーが、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のシアントナーである請求項 7 に記載のシアントナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を現像するためのフルカラー複写機及びプリンタに用いる、シアントナー及び該シアントナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

静電潜像を現像剤により現像して可視画像を形成する方法として従来、静電印刷法あるいは電子写真法等がある。これらは、感光体上に静電潜像を形成し、次いで該静電潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し、複写物を得る方法である。また、感光体上に転写せずに残ったトナーは、種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返される。また、カラーの多色像を得るためには色画像原稿を B (ブルー)・G (グリーン)・R (レッド) の各色フィルターで色分解する。その後、オリジナル画像に対応した 20 ~ 70 μm のドット径からなる潜像を Y (イエロー)・M (マゼンタ)・C (シアン)・B (ブラック) の各色トナーを減色混合作用を利用して現像される。

40

近年、このような画像形成装置は、事務処理用複写機だけでなく、コンピュータの出力としてのプリンタあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われている。このようなプリンタに代表される分野以外にも、基本エンジンを応用した普通紙ファックスへの展開も発展を遂げつつある。そのため、より小型、より軽量、そしてより高速、より高

50

信頼性、より高画質が厳しく追及されてきており、機械は種々の点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上がより強く求められている。

特に、パーソナルコンピュータ用のフルカラープリンタ及びフルカラー複写機においては、インターネットやパーソナルコンピュータ画面からの出力が増大するために該分野における標準的な色空間であるsRGBへの対応が良好で、さらに広い色再現が可能な画像形成システム及びトナーが求められている。

そのため、シアントナーに用いられる着色剤として従来使用されてきたC.I. Pigment Blue 15:3よりもさらに透明性や彩度を向上させた着色剤が求められている。さらに、シアントナーに用いられる着色剤としては、ブルーの色域だけでなく、シアン及びグリーンの色域での再現性を向上させることも求められてきた。

これらの課題を解決するために、着色剤としてアントラキノン系染顔料(特開平07-043948号公報参照)や亜鉛フタロシアニン(特開2003-302792号公報参照)、トリフェニルメタン系染顔料(特開平02-073260号公報参照)、インドフェノール系染料(特公平06-027949号公報参照)を用いることが提案されている。しかしながら、例えばアントラキノン系染料は透明性に優れているが、400nm~500nmの波長域に吸収を有しているために明度が低く、そのためシアン及びブルーの色域の再現性が十分ではない。また、亜鉛フタロシアニンは良好なシアン及びブルーの色域を有しているが、透明性が十分ではない。

【発明の開示】

【0003】

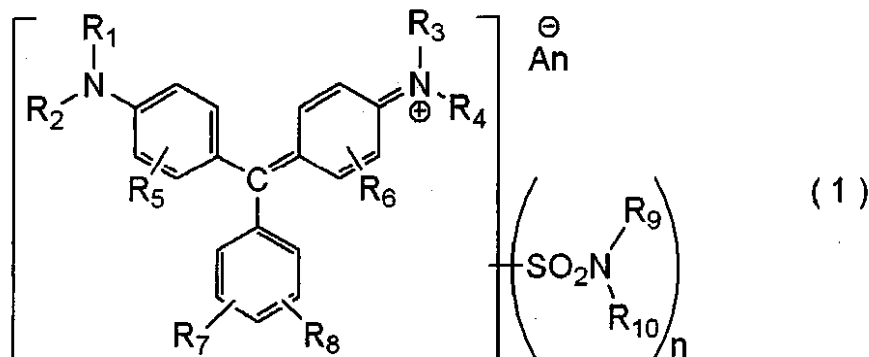
本発明の目的は、上述のような課題を解決したシアントナーを提供するものである。

すなわち本発明の目的は、従来のシアントナーに比較して明度が高く、よりGreenishな色相を有するシアントナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、鮮明色が得られ、かつ透光性に優れたシアントナーを提供するものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討をおこなった結果、以下のシアントナーおよび該シアントナーの製造方法を使用することで、その目的を達成することを見出した。

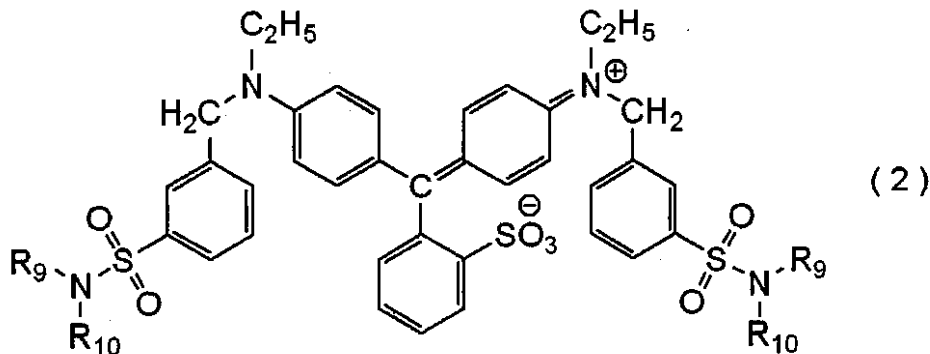
(I) 少なくとも結着樹脂及び着色剤を有するトナー粒子を有するシアントナーであって、該着色剤が、下記式(1)



[式中、R₁乃至R₄はそれぞれ独立して、水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基及び置換されてもよいアラルキル基のいずれかを表わし、R₅及びR₆はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、R₇及びR₈はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基、もしくは-SO₂NR₉R₁₀のいずれかを表わし、R₉及びR₁₀はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表わす。ここでR₉及びR₁₀は、窒素原子とともに複素環を形成してもよい。また、nは、1乃至3の整数を表わす。さらに、上記R₇及びR₈のいずれもが、-SO₂NR₉R₁₀ではない場合には

、上記 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも1つが、置換基として $-SO_2NR_9R_{10}$ を有するアルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基である。 An は、カウンターアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有する色素化合物であること特徴とするシアントナー。

(I I) 前記色素化合物が、下記式 (2)



10

[式中 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表わす。] で示される構造を有することを特徴とする (I) に記載のシアントナー。

(I I I) 前記トナー粒子が、さらにフタロシアニン顔料を有することを特徴とする (I) 又は (I I) に記載のシアントナー。

20

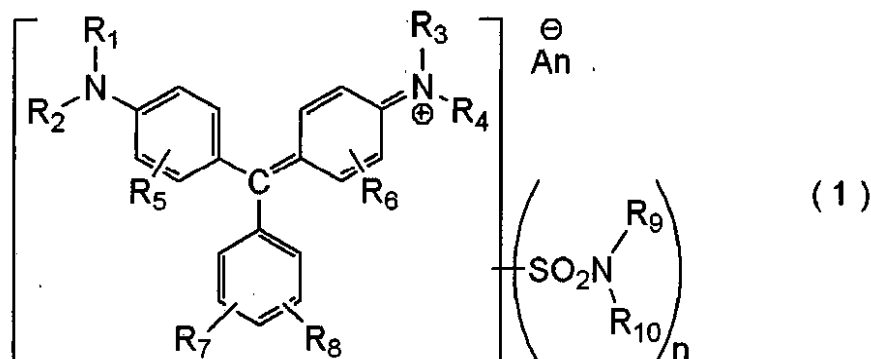
(I V) 前記式 (1) で示される構造を有する色素化合物と前記フタロシアニン顔料との質量比 (式 (1) 示される構造を有する色素化合物の質量 : フタロシアニン顔料の質量) が、 1 : 99 乃至 70 : 30 であることを特徴とする (I I I) に記載のシアントナー。

(V) 前記フタロシアニン顔料が、 C . I . Pigment Blue 15 : 3 であることを特徴とする (I I I) 又は (I V) に記載のシアントナー。

(V I) 前記シアントナー粒子は、少なくとも重合性単量体、前記式 (1) で示される構造を有する色素化合物及び重合開始剤を有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合性単量体を重合して生成された重合シアントナー粒子である (I) 乃至 (V) のシアントナー。

30

(V I I) シアントナー粒子を有するシアントナーの製造方法であり、該シアントナー粒子は、少なくとも重合性単量体、下記式 (1)



40

[式中、 R_1 乃至 R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基及び置換されてもよいアラルキル基のいずれかを表わし、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基、もしくは $-SO_2NR_9R_{10}$ のいずれかを表わし、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表わす。ここで R_9 及び R_{10} は、窒素原子とともに複素環を形成してもよい。また、 n は、 1 乃至 3 の整数を表わす。さらに、上記 R_7 及び R_8 のいずれもが、 $-SO_2NR_9R_{10}$ ではない場合には

50

、上記 R₁ 乃至 R₄ のうち少なくとも1つが、置換基として -SO₂NR₉R₁₀ を有するアルキル基、アリアル基、もしくはアラルキル基である。An は、カウンターアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有する色素化合物及び重合開始剤を混合して重合性単量体組成物を調整し、

該重合性単量体組成物を水系媒体中へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、

該水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合して生成する重合シアントナー粒子であるシアントナーの製造方法。

(VII) 前記シアントナーが、(I) 乃至 (V) のシアントナーである (VII) のシアントナーの製造方法。

本発明によれば、シアン及びグリーンの色域の再現性に優れ、透光性に優れたシアントナーを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

以下に好ましい実施の形態を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のトナーの製造方法としては、以下の方法が挙げられる。まず、結着樹脂、ワックス、顔料や染料の如き着色剤、必要に応じて荷電制御剤の如き添加剤をヘンシェルミキサーまたはボールミルの如き混合器により十分混合する。この混合物を加熱ロール、ニーダーまたはエクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、この混練物を冷却し、固化後、粉碎及び分級をおこなってトナー粒子を得る(以下、粉碎法とも称する)。他の方法としては、ディスク又は多流体ノズルを用いて熔融混練物を空气中に霧化し球形トナーを得る方法や、懸濁重合法がある。さらに、他の方法としては、単量体には可溶で、得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法や、水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表されるような乳化重合法などが挙げられる。

本発明のトナーの製造方法としては、懸濁重合法が好ましい。さらに一旦得られた重合粒子にさらに単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も好適な製造方法である。

次に、懸濁重合法を例に挙げて、本発明のシアントナーの製造方法について説明する。まず、少なくとも重合性単量体、上記式(1)で示される構造を有する色素化合物及び重合開始剤を混合して重合性単量体組成物を調整し、該重合性単量体組成物を水系媒体中へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、該水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合してシアントナー粒子を生成することが好ましい。

上記トナー粒子の製造方法についてより具体的に説明すると、重合性単量体組成物として少なくとも重合性単量体、色素化合物及び重合開始剤、必要に応じてその他の添加剤(荷電制御剤及び離型剤)等を均一に分散又は溶解させ重合性単量体組成物を生成する。分散安定剤を含有する水系媒体中にホモジナイザー等により、上記重合性単量体組成物を分散させる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30 μm以下の粒径を有するように攪拌速度及び攪拌時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により重合性単量体系の粒子状態は特定の異形性、粒子表面性を有するよう安定に維持され、且つ重合性単量体組成物の粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行うことで重合反応の進行に伴っての粒子凝集又は粒子合一もなく、安定して重合される。重合温度は40 以上、一般的には50 ~ 90 の温度に設定して重合を行う。また重合反応の後半に昇温してもよく、更にトナー定着時の臭いの原因等となる未反応重合性単量体、副生物等を除去するために反応の後半又は終了時に一部、水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子は分散安定剤を除去し、十分に水洗後トナー粒子を濾別して回収し、乾燥及び必要に応じて分級することによりシアントナー粒子を得る。

本発明に使用される重合性単量体組成物を構成する重合性単量体、着色剤、荷電制御剤、離型剤、重合開始剤及びその他添加剤としては以下のものが挙げられる。

本発明に使用される重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。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

10

20

30

40

50

- エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 - クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、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 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、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等のメタクリル酸エステル類その他アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びアクリルアミド。

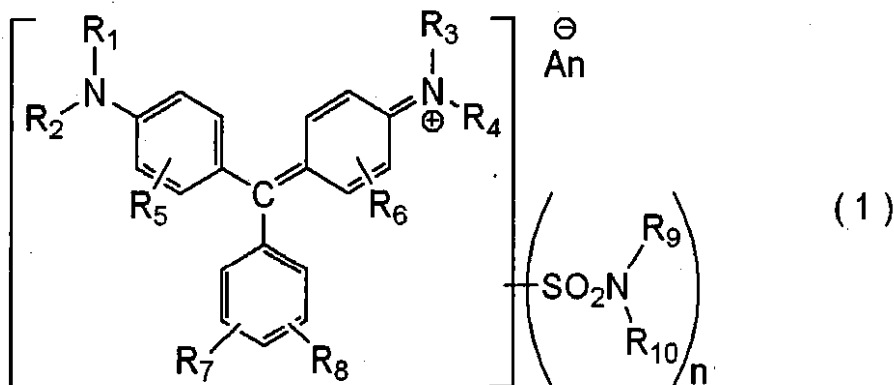
これらの重合性単量体は単独または混合して使用してもよい。上述の重合性単量体の中でもスチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいは他の重合性単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

また、本発明での重合性単量体には、極性基を有する重合体、共重合体を添加して重合しても良い。

本発明に使用できる極性重合体及び極性共重合体としては、以下のものが挙げられる。アクリル酸及びメタクリル酸の如き不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸無水物を用いた極性重合体又は極性共重合体、不飽和又は飽和ポリエステル。

これらの極性重合体あるいは極性共重合体は、重合性単量体 100 質量部に対し 1 質量部以上 35 質量部以下用いられることが好ましく、より好ましくは 5 質量部以上 20 質量部以下である。極性重合体あるいは極性共重合体が 35 質量部を超えると、重合体の粘度が高くなるため、造粒がしにくくなることがある。

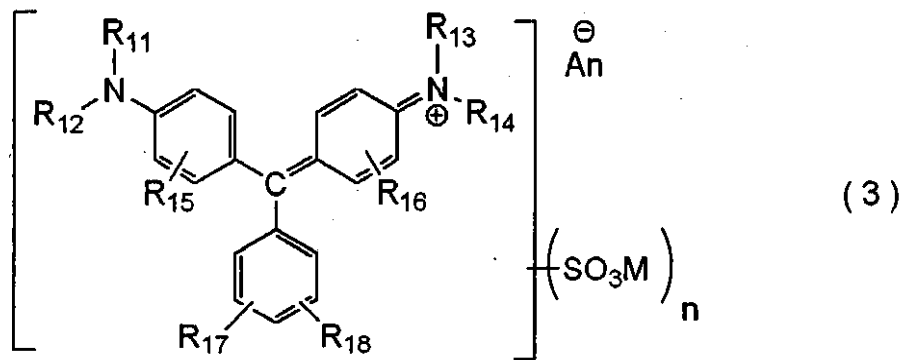
本発明のトナーは、着色剤として少なくとも下記式 (1)



[式中、 R_1 乃至 R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基及び置換されてもよいアラルキル基のいずれかを表わし、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基、もしくは $-\text{SO}_2\text{NR}_9\text{R}_{10}$ のいずれかを表わし、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表わす。ここで R_9 及び R_{10} は、窒素原子とともに複素環を形成してもよい。また、 n は、1 乃至 3 の整数を表わす。さらに、上記 R_7 及び R_8 のいずれもが、 $-\text{SO}_2\text{NR}_9\text{R}_{10}$ ではない場合には、上記 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも 1 つが、置換基として $-\text{SO}_2\text{NR}_9\text{R}_{10}$ を有するアルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基である。An は、カウンターアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有する色素化合物を有する。

上記式 (1) で示される構造を有する色素化合物は、例えば以下の方法によって得ることができる。

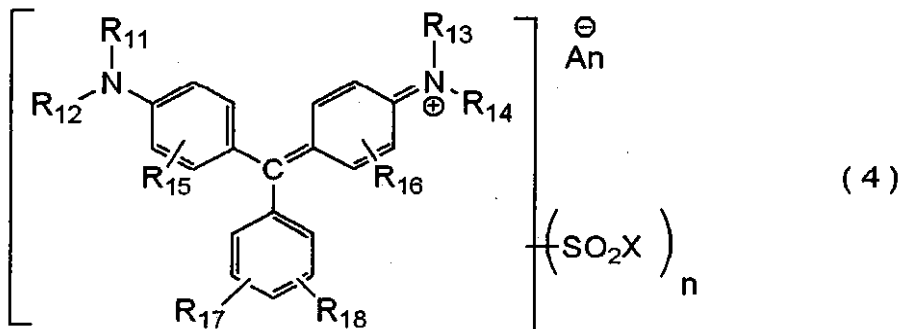
まず、下記式 (3)



10

[式中、 R_{11} 乃至 R_{14} はそれぞれ独立して、水素原子、置換されても良いアルキル基、置換されても良いアリール基及び置換されても良いアラルキル基のいずれかを表わし、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。また、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されてもよいアミノ基及び $-SO_3M$ のいずれかを表わす。また、 n は 1 乃至 3 の整数を表わす。さらに、上記 R_{17} 及び R_{18} のいずれもが $-SO_3M$ ではない場合には、上記 R_{11} 乃至 R_{14} のうち少なくとも 1 つが、置換基として $-SO_3M$ を有するアルキレン基、アリーレン基、もしくはアラルキレン基である。M はスルホン酸基のカウンターカチオンを表し、 An は、カウンターのアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有する化合物とハロゲン化チオニルとを、N, N-ジメチルホルムアミド及び有機溶剤の存在下反応させ、下記式 (4)

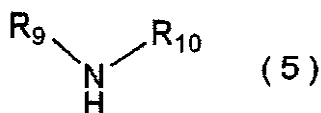
20



30

[式中、 R_{11} 乃至 R_{18} はそれぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基および置換されていてもよいアラルキル基のいずれかを表わし、 R_{15} および R_{16} はそれぞれ独立して、水素原子およびアルキル基のいずれかを表わす。また、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立して、水素原子、スルホン酸基、置換されていてもよいアミノ基、若しくは $-SO_3X$ のいずれかを表わし、また、 n は、1 乃至 3 の整数を表わす。さらに、上記 R_{17} および R_{18} のいずれもが $-SO_3X$ ではない場合には、上記 R_{11} 乃至 R_{14} のうち少なくとも 1 つが、置換基として $-SO_3X$ を有するアルキレン基、アリーレン基、若しくはアラルキレン基である。X はハロゲン原子を表わし、 An は、カウンターのアニオンを表わすが、分子中にカウンターアニオンが存在するときは An は不要である。] で示される構造を有するスルホニルハライド化合物を得る。次いで上記式 (4) で示される構造を有するスルホニルハライド化合物と下記式 (5)

40



[式中、 R_9 および R_{10} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基のいずれかを表わす。] で示される構造を有するアミン類とを縮合反応さ

50

せることで上記式(1)で示される構造を有する色素化合物を得ることができる。

前記式(1)中の R_1 乃至 R_4 におけるアルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 R_1 と R_3 (もしくは R_1 と R_4)、 R_2 と R_4 (もしくは R_2 と R_3)は同一であっても異なってもよいが、色調、原料のコストの点で好ましいのは、同一である場合である。特に好ましいのは、 R_1 乃至 R_4 のすべてがエチル基である場合、 R_1 と R_3 がエチル基であり、 R_2 と R_4 がベンジル基である場合、 R_1 と R_4 がエチル基であり、 R_2 と R_3 がベンジル基である場合のいずれかである。これらの官能基には、置換基として $-SO_2NR_9R_{10}$ を有していても良い。なお、 $-SO_2NR_9R_{10}$ における R_9 及び R_{10} は上記式(1)で示されているものと同じである。

10

前記式(1)中の R_5 及び R_6 におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基及びイソプロピル基等が挙げられる。 R_5 及び R_6 が水素原子或いはメチル基であることが好ましい。

前記式(1)中の R_7 及び R_8 のアミノ基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基及びベンゼンスルホン酸基等が置換しても良い。

前記式(1)中の R_9 及び R_{10} におけるアルキル基としては、以下のものが挙げられる。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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、及び、シクロヘキシル基等の鎖状もしくは環状アルキル基等。また、アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。また、 R_9 及び R_{10} は窒素原子とともに複素環を形成しても良く、具体的には、ピペリジノ基、ピペラジノ基、ピロール基、インドール基、カルバゾール基、ピラゾール基、インダゾール基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、テトラゾール基等が挙げられる。結着樹脂との相溶性の観点から R_9 及び R_{10} は長鎖のアルキル基等の脂溶性が高いものの方が好ましい。

20

30

前記式(1)で示される構造を有する色素化合物の具体的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

の造粒性が不安定になることがあり、トナーの粒径がブロードになり易い。さらにトナーの帯電性の安定性が低下し、目的とする帯電量が得られ難くなる。前記式(1)で示される構造を有する色素化合物が0.1質量部より少ない場合は、目的とする着色力が得られ難く、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

前記式(1)で示される構造を有する色素化合物は着色剤として単独で又は併用して使用することが可能である。前記式(1)で示される構造を有する色素化合物と組み合わせる用いることが可能な青色系着色剤としては、以下のものが挙げられる。アルミフタロシアニン、C.I. Pigment Blue 15:1、C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 15:4、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Green 7、C.I. Solvent Blue 14、C.I. Solvent Blue 25、C.I. Solvent Blue 35、C.I. Solvent Blue 36、C.I. Solvent Blue 58、C.I. Solvent Blue 59、C.I. Solvent Blue 60等。

10

特に、前記式(1)で示される構造を有する色素化合物と組み合わせる用いることが好ましい着色剤としてはフタロシアニン系顔料が挙げられ、更に好ましくはC.I. Pigment Blue 15:3が挙げられる。C.I. Pigment Blue 15:3はブルー色域の再現に優れており、前記式(1)で示される構造を有する色素化合物がシアン及びグリーン色域の再現に優れていることから、優れた色再現性が得られる。

トナー中における、前記式(1)で示される構造を有する色素化合物とフタロシアニン系顔料との質量比(前記式(1)で示される構造を有する色素化合物の質量:フタロシアニン顔料の質量)は1:99乃至70:30であることが好ましく、より好ましくは20:80乃至60:40である。

20

本発明によるシアントナーは、荷電制御剤を含有していても良い。

負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物、含金属モノアゾ系染料化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、イミダゾール誘導体、スチレン-メタクリル酸共重合体(N, N'-ジアリール尿素誘導体)、カリークスアレーン等が挙げられる。

正荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、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等の四級アンモニウム塩、及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及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐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、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩、ジオルガノスズオキサイド類として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、ジオルガノスズボレート類として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。また、これらを単独あるいは2種類以上組み合わせる用いてもよい。

30

前記の荷電制御剤は、着色していないか、もしくは本発明で用いられる着色剤の色相に影響を与えないものが望ましい。

40

これらの荷電制御剤は、樹脂成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下使用するのが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。

本発明によるシアントナーは、離型剤を含有していても良い。

本発明に使用される離型剤としては炭化水素系のワックス類が好ましい。具体的には、パラフィン、ポリオレフィン系ワックス及びこれらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理の他、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックス等が挙げられる。

離型剤として特に好ましくは、パラフィンワックス等の非極性のものが挙げられる。非極性のワックスを用いた場合、ワックスはトナー粒子の中心部に局在化するとともに、極性基のトナー粒子表面への局在化を促進する。離型剤の含有量としては、トナーに対して、5質量%以上30質量%以下であり、5質量%未満の場合、極性基のトナー粒子表面へ

50

の局在化促進の効果が減少する。また、離型剤の含有量が30質量%より多い場合は、局在化促進効果はあるものの、トナーの耐ブロッキング性が劣ってくる。

本発明に使用される重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,2-ビス(4,4-tert-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(tert-ブチルペルオキシ)トリアジン等の過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子重合開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素等。

重合開始剤は重合性単量体100質量部に対し0.5質量部以上20質量部以下の添加量が好ましく、単独で又は、併用してもよい。

また、本発明では分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加してもよく、好ましい添加量としては重合性単量体100質量部に対し0.001質量部以上15質量部以下である。

好ましく用いられる架橋剤として、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等全てのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を持つ化合物等。これら架橋剤は単独で用いても、混合して用いても良い。

本発明に使用できる分散安定剤としては、以下のものが挙げられる。無機化合物として、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、アルミナ等。有機化合物としては、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、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等。これらの分散安定剤は水系媒体中に分散させて使用される。

これら分散安定剤は、水系媒体中で均一に分散して液滴として存在している重合性単量体組成物粒子同士の凝集を防止し、さらにこれら液滴表面に一樣に吸着することにより、該液滴を安定化していると考えられる。これらの分散安定剤は、液滴中の重合性単量体の重合反応終了後に酸、アルカリ処理や、熱水洗浄等を通して可溶化され、トナー粒子から分離される。

分散安定剤として、特にリン酸カルシウム塩類は、酸処理及び水洗浄のみで容易にトナー粒子表面から除去することができ、この条件下では着色剤、顔料分散助剤、荷電制御剤等の分解または溶出も発生せず、熱変形も考慮する必要がないため有効である。

ここで述べるリン酸カルシウム塩類とは、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、ヒドロキシアパタイト等及びそれらの複数の混合物であり、これらの塩類の結晶の大きさ、結晶凝集物の粒径、酸に対する溶解度等の効果を考慮すると、ヒドロキシアパタイト及びリン酸カルシウム塩が好ましく、そのなかでもヒドロキシアパタイトが最も好ましい。

これらのリン酸カルシウム塩類は、リン酸塩水溶液とカルシウム塩水溶液とから、水系媒体中でリン酸カルシウム塩類を生成させて使用する方法が、凝集物の発生がなく、均一

10

20

30

40

50

な微粒子結晶が得られるため分散剤として使用する場合、最も効果がある。粉末状のリン酸カルシウム塩類をそのまま用いる場合、粉体として強い凝集体となってしまうため、凝集体として粒径が不均一であり、水相への分散はかなり難しい。更にリン酸カルシウム塩類を生成させる方法の利点としては、リン酸カルシウム塩類に副生する水溶性の中性塩類が、重合性単量体の水中への溶解防止効果と水系媒体の比重を大きくする効果とを有することである。

本発明に使用できるトナーの外添剤としては、以下のものが挙げられる。アルミナ、酸化チタン、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムのような酸化物の他に、炭化ケイ素、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素、チッ化アルミニウム、炭酸マグネシウム、有機ケイ素化合物等。

10

さらに、上記微粉体は疎水化処理されていることが、トナーの帯電量の温度や湿度等の環境依存性を少なくするため及びトナー表面からの遊離を防止するためによい。この疎水化処理剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤のようなカップリング剤、シリコンオイル、フッ素系オイル、各種変性オイルのようなオイルが挙げられる。

これら公知の外添剤のなかでは、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のためシリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物等を選ぶことが好ましい。なかでも特にシリカが、出発材料あるいは温度等の酸化条件により、ある程度任意に一次粒子の合をコントロールできる点でより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物とともに用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

20

外添剤の添加量は、トナー100質量部に対して、トナーの帯電安定化、かさ密度安定化、高湿下での放置安定性等のために0.1質量部以上3質量部以下添加することが好ましく、これら外添剤は複数種組み合わせ使用することができる。以下に、さらに別個に組み合わせ使用することが好ましい外添剤について述べる。

30

転写性及びノイズ又はクリーニング性向上のために一次粒径50nm以上（好ましくは比表面積が50m²/g未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

本発明のトナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えば滑剤粉末としてポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末、研磨剤として、酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、ケーキング防止剤として酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、あるいは導電性付与剤としてカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

40

本発明の製造方法によるトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤として、いずれの現像剤にも使用できる。例えば、一成分系現像剤として用いる場合には、ブレード及びファークラスを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電スリーブ上にトナーを付着することで搬送する方法がある。

一方、一般的に利用されている二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーとともに、キャリアを用い現像剤として使用する。本発明に使用されるキャリアとしては特に限定されるものではないが、主として、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる単独及び複合フェライト状態で構成される。飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールできる点からキャリア形状も重要であり、例えば球状、扁平、不定形等を選択し、更にキャリア表面状態の微細構造、例えば表面凸凹性をもコントロール

50

することが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられているが、キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合して真球状分散キャリアを得る方法等も利用することが可能である。

本発明において、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は、特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁して塗布しキャリアに付着する方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

キャリア表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末等を単独あるいは複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれらに制約されない。

上記化合物の処理量は、一般には総量でキャリア100質量部に対し0.1質量部以上30質量部以下、好ましくは0.5質量部以上20質量部以下である。

これらキャリアの平均粒径は10 μ m以上100 μ m以下、好ましくは20 μ m以上50 μ m以下を有することが好ましい。

特に好ましい態様としては、Cu-Zn-Feの3元系のフェライトであり、その表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂のような樹脂の組み合わせ、例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；等を90:10~20:80、好ましくは70:30~30:70の比率の混合物としたもので、0.01質量%以上5質量%以下、好ましくは0.1質量%以上1質量%以下コーティングし、250メッシュパス、400メッシュオンのキャリア粒子が70質量%以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアであるものが挙げられる。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(10:90~90:10)が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル(20:80~80:20)、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(20~60:5~30:10~50)が例示される。

上記コートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

本発明におけるトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2質量%以上15質量%以下、好ましくは4質量%以上13質量%以下にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が増加して、現像剤の耐用寿命を縮める。

さらに、該キャリアの磁性特性は以下のものがよい。磁氣的に飽和させた後の79.58kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さは30emu/cm³以上300emu/cm³以下であることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100emu/cm³以上250emu/cm³以下であることがよい。キャリアの上記した磁化の強さが300emu/cm³より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなり、30emu/cm³未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

本発明における粒度分布測定について述べる。

測定装置としてはコールターカウンターマルチサイザーIII(コールター社製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調整する。例えばISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100乃至150ml中に分散剤として、界面活

10

20

30

40

50

性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1乃至5mlを加え、更に測定試料を2乃至20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散機で約1乃至3分間分散処理をおこない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた質量基準のトナーの重量平均粒径（D₄）を求める。

チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m；2.52～3.17 μ m；3.17～4.00 μ m；4.00～5.04 μ m；5.04～6.35 μ m；6.35～8.00 μ m；8.00～10.08 μ m；10.08～12.70 μ m；12.70～16.00 μ m；16.00～20.20 μ m；20.20～25.40 μ m；25.40～32.00 μ m；32.00～40.30 μ mの13チャンネルを用いる。

10

後述する実施例における画像の評価方法は、以下の通りである。

（1）画質

得られた重合トナー粒子100部に疎水化処理したシリカ微粉末0.5部を外添し、シアントナーとした。このトナー5部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95部を混合し、現像剤とした。

キヤノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を使用し、上記現像剤を用いて22/66%の環境下（常温/常湿下）において目視にて評価する。

：非常に優れている

：優れている

：やや劣っている

×：劣っている

20

CLC-500改造機とは現像器及び感光ドラムの距離を400 μ mとし、現像スリーブと感光ドラムの周速比を1.3：1としたものである。現像器においては、現像極の磁場の強さ1000エルステッド、交番電界2000Vpp、周波数3000Hzであり、現像スリーブと感光ドラムとの距離は500 μ mとした。

（2）透明性

OHPモードでベタ画像をOHPシート上にプリントし、プロジェクターで投影しベタ画像の透明性を観察した。

：透明性に問題なし

：やや透明性が悪い

×：かなり濁っている

30

（3）画像の色相測定

トナーの色相は国際照明委員会（CIE）で規格されたL^{*}a^{*}b^{*}表色系の定義に基づき、定量的に測定した。すなわち、L^{*}（明度）、a^{*}、b^{*}（色相と彩度を示す色度）を測定した。測定器にはGretag Macbeth Spectrolino（Gretag Macbeth社製）を用い、観察光源はD65光源、視野角は10°とした。

：色相角180°以上230°未満

×：色相角230°以上270°未満

h （色相角）= $\tan^{-1} (b^* / a^*)$ [degree]

40

【実施例】

【0005】

以下、実施例及び比較例を挙げ本発明について詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお以下配合の部数についての内容はすべて質量部数を表す。なお、以下の記載において、Mwは重量平均分子量、Mw/Mnは分子量分布、m.p.は融点を示す。

[実施例1]

水系分散媒の調製

イオン交換水710部に0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し、60に加

50

温した後、高速攪拌装置TK - ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて12000rpmにて攪拌した。次に1.0M - CaCl₂水溶液68部を添加して反応させ、Ca₃(PO₄)₂の微粒子を含む水系分散媒を得た。

重合性単量体組成物の調製

スチレン単量体	160部	
n - ブチルアクリレート単量体	40部	
前記色素化合物(6)	2.0部	
C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3	8.0部	
スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn = 2.0)	15部	10
ジ - t e r t - ブチルサリチル酸金属化合物	2部	
パラフィンワックス(m.p. = 70)	50部	

上記処方60に加熱し、TK - ホモミキサーを用いて、12000rpmにて均一に溶解し、分散した。これに、重合開始剤2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)5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、60、N₂雰囲気下において、TK - ホモミキサーにて15000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、70に昇温し、10時間反応させた。重合終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後塩酸を加えヒドロキシアパタイトを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥して重合トナー粒子を得た。

この重合トナー粒子は重量平均粒径 = 7.29μmで粒度分布は非常にシャープであった。

[実施例2]

実施例1の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部	
n - ブチルアクリレート単量体	40部	
前記色素化合物(6)	4.0部	
C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3	4.0部	
スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn = 2.0)	15部	30
ジ - t e r t - ブチルサリチル酸金属化合物	2部	
パラフィンワックス(m.p. = 70)	50部	

に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 7.48μmで粒度分布は非常にシャープであった。

[実施例3]

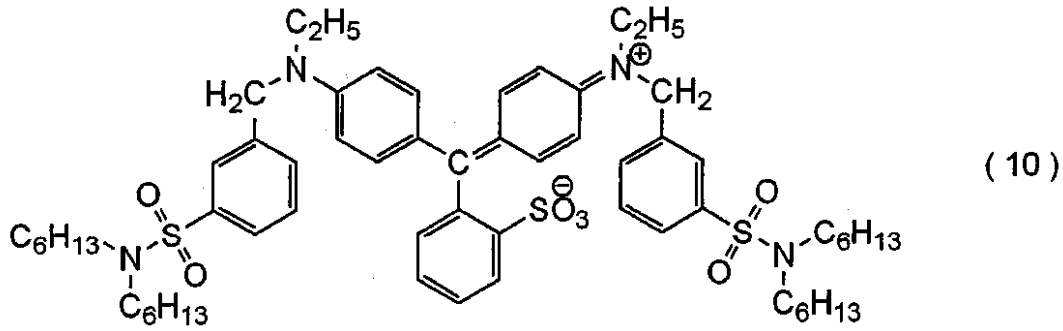
実施例1の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部	
n - ブチルアクリレート単量体	40部	
前記色素化合物(6)	4.5部	
C . I . P i g m e n t B l u e 15 : 3	3.0部	40
スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn = 2.0)	15部	
ジ - t e r t - ブチルサリチル酸金属化合物	2部	
パラフィンワックス(m.p. = 70)	50部	

に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 7.17μmで粒度分布は非常にシャープであった。

[実施例4]

実施例1の前記化合物(6)を



上記化合物(10)に変更した以外は実施例1と同様にして重合トナー粒子を得た。重量平均径 = 7.20 μm で粒度分布は非常にシャープであった。 10

[実施例5]

実施例1の前記化合物(6)を前記化合物(7)に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 6.79 μm で粒度分布は非常にシャープであった。

[実施例6]

実施例1の前記化合物(6)を前記化合物(8)に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 7.33 μm で粒度分布は非常にシャープであった。

[比較例1]

実施例1の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部
n-ブチルアクリレート単量体	40部
C.I. Pigment Blue 15:3	12部
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn=2.0)	15部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	2部
パラフィンワックス(m.p.=70)	50部

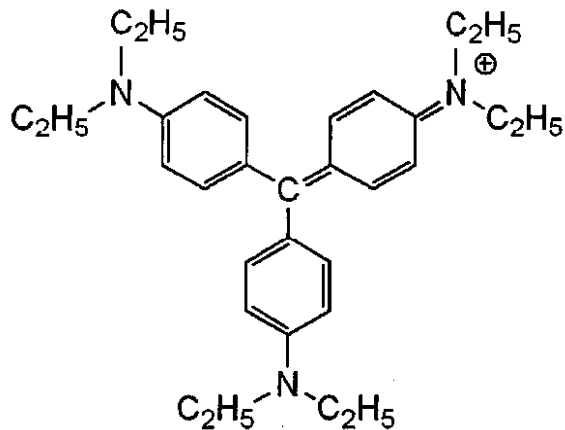
に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 7.50 μm で粒度分布は非常にシャープであった。 30

[比較例2]

実施例1の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部
n-ブチルアクリレート単量体	40部
C.I. Solvent Blue 14(下記化合物(11))	2.0部
C.I. Pigment Blue 15:3	7部
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn=2.0)	15部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	2部
パラフィンワックス(m.p.=70)	50部

に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナーを製造しようとしたが、造粒過程で合—して粗粒が発生したために重合粒子を得ることができなかった。 40



(11)

10

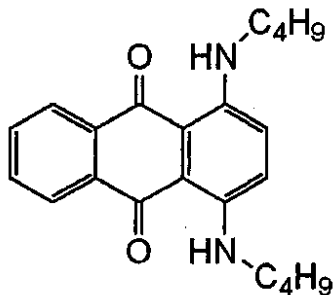
のリンタングステンモリブデン酸塩

[比較例 3]

実施例 1 の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部	
n-ブチルアクリレート単量体	40部	
C.I.Solvent Blue 35 (下記化合物(12))	2.0部	
C.I.Pigment Blue 15:3	7部	
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn=2.0)	15部	20
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	2部	
パラフィンワックス(m.p.=70)	50部	

に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 8.1 μm で粒度分布は非常にシャープであった。



(12)

30

[比較例 4]

実施例 1 の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部	
n-ブチルアクリレート単量体	40部	
C.I.Pigment Blue 16	12部	
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn=2.0)	15部	40
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	2部	
パラフィンワックス(m.p.=70)	50部	

に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 6.59 μm で粒度分布は非常にシャープであった。

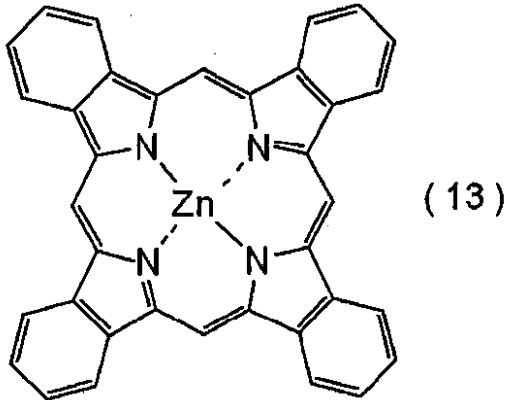
[比較例 5]

実施例 1 の重合性単量体組成物を

スチレン単量体	160部	
n-ブチルアクリレート単量体	40部	
亜鉛フタロシアニン化合物(下記化合物(13))	12部	50

スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 15部
 (酸価70 Mw50000 Mw/Mn=2.0)
 ジ - t e r t - ブチルサリチル酸金属化合物 2部
 パラフィンワックス (m . p . = 7 0) 50部

に変更した以外は実施例1と同様にして、重合トナー粒子を得た。重量平均粒径 = 6 . 6 9 μ mで粒度分布は非常にシャープであった。



10

実施例1～6、比較例1、3～5にて製造した重合トナー粒子の画質、透明性、色相測定評価をおこなった結果を表1に示す。

【表1】

20

表1

	画質	透明性	色相角
実施例1	◎	○	○
実施例2	◎	○	○
実施例3	◎	○	○
実施例4	◎	○	○
実施例5	○	○	○
実施例6	○	○	○
比較例1	△	○	×
比較例3	△	○	×
比較例4	○	△	×
比較例5	○	△	○

30

表1の結果から明らかなように、トナーが前記色素化合物(1)を有することによって、従来のシアン着色剤よりも色相がGreenishで透明性にも優れているシアントナーが得られた。

40

この出願は2005年2月15日に出願された日本国特許出願番号第2005-037049からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 豊田 隆之
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 村井 康亮
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 加藤 政吉
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 藤本 則和
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

審査官 浅野 美奈

- (56)参考文献 特開2005-002328(JP,A)
特開2004-184720(JP,A)
特開2004-323844(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/09
C09B 11/12
G03G 9/087