

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5109739号

(P5109739)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012. 10. 19)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 3 G 9/09 (2006. 01) G 0 3 G 9/08 3 6 1
G 0 3 G 9/08 (2006. 01) G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 2 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2008-65485 (P2008-65485)	(73) 特許権者	303000372
(22) 出願日	平成20年3月14日 (2008. 3. 14)		コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-222847 (P2009-222847A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成21年10月1日 (2009. 10. 1)	(74) 代理人	110001254
審査請求日	平成22年8月19日 (2010. 8. 19)		特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	大福 幸司
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	大久保 公彦
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	大野 香織
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

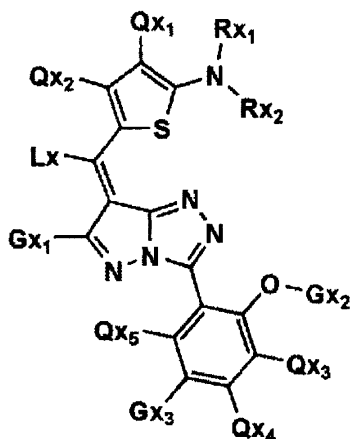
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (X-1) で表される化合物のすくなくとも1種と下記一般式 (1) で表される銅錯体化合物のすくなくとも1種を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【化 1】

一般式(X-1)



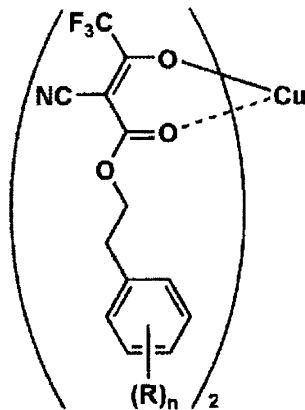
10

20

〔式中、 R_{x_1} および、 R_{x_2} はおのこの独立にアルキル基を表し、 L_x は水素原子またはアルキル基を表し、 G_{x_1} は炭素数2以上のアルキル基を表し、 G_{x_2} はアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、 G_{x_3} は水素原子、ハロゲン原子、 $G_{x_4}-CO-NH-$ または $G_{x_5}-N(G_{x_6})-CO-$ を表し、 G_{x_4} は置換基を表し、 G_{x_5} および G_{x_6} は各々独立に水素原子または置換基を表し、 Q_{x_1} 、 Q_{x_2} 、 Q_{x_3} 、 Q_{x_4} 、 Q_{x_5} は各々独立に水素原子または置換基を表す。〕

【化2】

一般式(1)



〔式中、Rは各々独立に置換基を表し、nは1～3の整数を表し、 $(R)_n$ の炭素数の合計は14以上を表す。〕

【請求項2】

前記一般式(1)で表される銅錯体化合物と一般式(X-1)で表される化合物のモル比が1:1～1:2であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は銅錯体化合物及び該化合物を含有する電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カラー電子写真、インクジェットインク、カラーフィルター等の新しい画像形成方法が提案されるようになり様々な分野において有機色素が使用されるようになってきた。

【0003】

カラー画像形成用の色素として求められる性能としては、色再現性の点からは吸収がシャープで副吸収が少なく、モル吸光係数が高いなどの吸収特性が良好である事、熱や光などに対する安定性が高い事が挙げられ、その他にも用途により、溶剤溶解性なども求められる。それらの要求性能を満足させるべく、様々な開発が行われているが満足するものは見出されていないのが現状である。

【0004】

電子写真法は種々開示されている(特許文献1、2参照)通り、一般には光導電物質を含む感光体上に種々の手段により静電荷の電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで粉像として現像し必要に応じて紙などに該粉像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着するものである。

【0005】

近年、分光された光で露光して原稿の静電潜像を形成せしめ、これを各色のカラートナーで現像して色付きの複写画像を得、あるいは各色の複写画像を重ね合わせてフルカラー

10

20

30

40

50

の複写画像を得るカラー複写の方法が実用化され、これに用いるカラートナーとしてバインダー樹脂中に各色の顔料及び／又は染料を分散せしめてなるイエロー、マゼンタ、シアンなどのカラートナーが製造されている。

【0006】

上述の電子写真法とは、一般に、以下の工程により画像を形成するものである。

【0007】

まず、光導電性物質から構成された感光体上に、種々の方法で画像情報に応じた光情報を照射することにより、前記感光体上に静電潜像を形成する。次に、感光体上に形成された前記静電潜像を、帯電されたトナーによりトナー像として現像し、このトナー像を、画像記録媒体（普通紙等や中間転写体等）に転写し、熱定着装置を用いて普通紙上に画像を定着する。

10

【0008】

そして、上述の電子写真法を用いたカラー画像形成方法において、感光体上に形成される静電潜像は、イエロー、マゼンタ、シアン、黒の各色に分解された画像情報に対応しており、それぞれの画像情報と同じ色のトナーを現像する。そして、この現像工程を各色ごとに合計4回繰り返し行うことにより、カラー画像が形成される。

【0009】

従来から電子写真用トナーに使用される着色剤としては、公知の有機顔料及び染料が使用されているが、それぞれに種々の欠点を有している。例えば有機顔料は染料に比べて一般的に耐熱性や耐光性に優れているがトナー中において粒子状で分散された状態で存在するため隠蔽力が強くなってしまい透明性が低下してしまう。また、一般に顔料の分散性は悪い為、透明性が損なわれ、彩度が低下し、画像の色再現性を阻害する。

20

【0010】

また、色重ねられたトナーのうち最下層のものが、それより上層のものに隠蔽されず、最下層のトナーの色彩を視覚により確認することが可能となるようにするためには、定着されたトナーの透明性が必要とされ、原稿の色再現性を保つためには、着色剤の分散性や着色力が必要となる。

【0011】

顔料の欠点を解消する方法としては、例えば顔料分散の手法としてフラッシング法を用いることにより、凝集2次粒子のない1次粒子によるサブミクロンオーダーの顔料分散径を達成することにより、透明性を向上させる手段や、顔料粒子を結着樹脂、及び、外殻樹脂で被覆することにより帯電性、定着性、画像均一性を改良する手段（特許文献3参照）が提案されている。しかしながら、これらに提案されているトナーによって出力した場合においても、顔料使用トナーの場合、未だ十分な透明性を得ることは困難である。

30

【0012】

また、カラー画像形成装置において、原理的には全ての色再現をイエロー、マゼンタ、シアンの3原色による減法混色により行うことができるが、現実には、熱可塑性樹脂に顔料を分散したときの分光特性、異なる色のトナー同士を重ね合わせた時の混色性によって、色再現可能な範囲や彩度が低下させられるので、原稿の色を忠実に再現することには、まだまだ課題が多く残されている。

40

【0013】

一方、染料を用いたトナー（特許文献4参照）や染料と顔料を混合したトナーなどが公開されているが、一般に、染料を用いたトナー中で染料は、トナーの結着樹脂中に溶解した状態で存在するため、透明性や彩度等が優れているが、耐光性や耐熱性が顔料に比べて大きく劣るという欠点を有している。耐熱性に関しては、染料の分解による濃度の低下の他に、トナー像を熱ローラーによって定着させる場合に、染料が昇華して機内汚染を生じ易く、且つ、定着時に用いられるシリコンオイルに染料が溶解し、最終的には加熱ロールに融着しオフセット現象を引き起こすという問題があった。染料のこれらの欠点を解消するような提案として、例えばマゼンタトナーとしてある特定のアントラキノン系染料やキレート染料を用いることにより耐光性や昇華性と色再現性を両立させる手段（特許文献5

50

参照)が考案されている。これらに提案されているトナーによって出力した場合においても、染料使用トナーの場合は、未だ十分な耐熱性(昇華性)、耐光性及び色再現性を得ることは困難であり、これらの諸条件を満足するトナーの開発が望まれている。

【0014】

一方、添加剤を加える事で向上させる事も考えられる(特許文献6参照)が、その場合は添加剤自身の安定性が求められる事になる。いずれにしても色素及び添加剤の安定性は重要な要求性能になるが未だ十分な解決手段が得られていない。

【特許文献1】米国特許第2297691号明細書

【特許文献2】特公昭42-23910号公報

【特許文献3】特開平11-160914号公報

【特許文献4】特開平5-11504号公報

【特許文献5】特許第3567403号公報

【特許文献6】特開2007-34254号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、上述した問題点を解決するためになされたものであり、添加剤として安定で、トナー作製時の液性に影響されることなく添加により耐熱湿性、耐光性を向上させる優れた電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の銅錯体化合物は自身が安定であることが特徴であり、特に電子写真用トナーとしては、熱可塑性樹脂中(以下、結着樹脂とも呼ぶ)にある特定の構造を有する染料と特定の銅錯体化合物とを共存させる事により、色素の安定性を更に高める事を特徴とする。

【0017】

本発明の上記目的は以下の手段によって達成される。

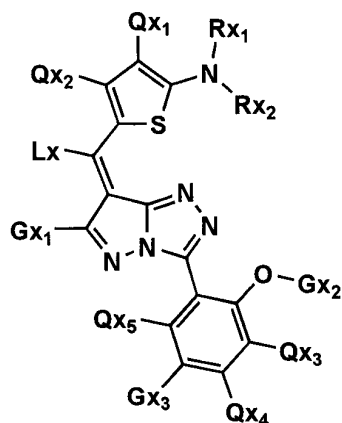
【0018】

(1) 下記一般式(X-1)で表される化合物のすくなくとも1種と下記一般式(1)で表される銅錯体化合物のすくなくとも1種を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【0019】

【化1】

一般式(X-1)



【0020】

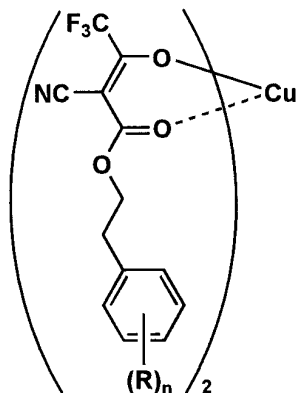
式中、 Rx_1 および Rx_2 はおのおの独立にアルキル基を表し、 Lx は水素原子またはアルキル基を表し、 Gx_1 は炭素数2以上のアルキル基を表し、 Gx_2 はアルキル基または

芳香族炭化水素基を表し、 Gx_3 は水素原子、ハロゲン原子、 $Gx_4-CO-NH-$ または $Gx_5-N(Gx_6)-CO-$ を表し、 Gx_4 は置換基を表し、 Gx_5 および Gx_6 は各々独立に水素原子または置換基を表し、 Qx_1 、 Qx_2 、 Qx_3 、 Qx_4 、 Qx_5 は各々独立に水素原子または置換基を表す。

【0021】

【化2】

一般式(1)



10

20

【0022】

式中、Rは各々独立に置換基を表し、nは1～3の整数を表し、 $(R)_n$ の炭素数の合計は14以上を表す。

【0023】

(2) 前記一般式(1)で表される銅錯体化合物と一般式(X-1)で表される化合物のモル比が1:1～1:2であることを特徴とする前記1に記載の電子写真用トナー。

【発明の効果】

【0024】

本発明によって、熱可塑性樹脂への分散性を問題にすることなく良好な着色を可能とし、しかも透明性及び特に色再現性に優れ、耐光性、耐熱湿性に優れた電子写真用トナー及び該電子写真用トナーを用いた画像形成方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の電子写真用トナーとは、熱可塑性樹脂中にある特定の構造を有する染料と特定の銅錯体化合物とを含有してなることを特徴としており、該色素の分散形態はナノオーダーの色素微粒子(着色微粒子)であることを特徴とする。

【0026】

本発明者等は上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、前記1～2に各々にその詳細が記載されている様に、前記一般式(X-1)で表されるような色素及び一般式(1)で表されるような銅錯体化合物を見出し、また、熱可塑性樹脂中に該色素及び金属錯体化合物を含有する着色微粒子を分散させたカラー用トナーが更に優れた色相及び画像堅牢性(耐光性、耐熱湿性)を示すことを見出した。

40

【0027】

本発明の一般式(X-1)で表される化合物(以下、本発明の化合物(X-1)ともいう)について説明する。

【0028】

式中、 Rx_1 および Rx_2 はおのおの独立にアルキル基を表し、直鎖状アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基いずれでも良く、 Rx_1 および Rx_2 は同じアルキル基であっても良く、異なるアルキル基であっても良く、具体的には、例えば、直鎖状アルキ

50

ル基、分岐アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等をあげることができ、シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-*tert*-ブチル-シクロヘキシル基等をあげることができ、直鎖状アルキル基、分岐アルキル基がより好ましい。

【0029】

これらの R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基にはさらに置換基を有していても良く、 R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基に置換可能な基としては特に制限は無いが、例としては上述したアルキル基およびシクロアルキル基、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、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等）、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、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、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、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシル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、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-エチルヘキシルスルフィニ

10

20

30

40

50

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)、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)、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)、ヒドロキシル基などが挙げられ、これらはさらに、置換基を有していても良い。 R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基に置換可能な置換基の好ましい例としては、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基である。

10

【0030】

R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基は、無置換のアルキル基もしくはアルコキシ基が置換したアルキル基が好ましく、無置換のアルキル基が最も好ましい。

【0031】

R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基は、 R_{x_1} で表されるアルキル基に含まれる炭素原子数と R_{x_2} で表されるアルキル基に含まれる炭素原子数との総和が8以上であることが好ましく、12以上であることがさらに好ましく、16以上であることが最も好ましい。

20

【0032】

L_x は水素原子またはアルキル基を表し、水素原子であることが好ましく、 L_x がアルキル基の場合は、上述した R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基と同義の基であり、好ましくは炭素数1から5のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

【0033】

G_{x_1} は炭素数2以上のアルキル基を表し、直鎖状アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基いずれでも良く、具体的には、直鎖状アルキル基、分岐アルキル基の例としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等をあげることができ、シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4- $tert$ -ブチル-シクロヘキシル基等をあげることができ、分岐アルキル基がより好ましく、3級アルキル基がさらに好ましく、最も好ましくは $tert$ -ブチル基である。

30

【0034】

G_{x_2} はアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、アルキル基としては上述した R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基と同義の基であり、芳香族炭化水素基としては例えば、フェニル基、ナフチル基等であり、アルキル基であることが好ましく、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

40

【0035】

G_{x_3} は水素原子、ハロゲン原子、 $G_{x_4}-CO-NH-$ 、 $G_{x_5}-N(G_{x_6})-CO-$ を表し、水素原子であることが好ましい。 G_{x_4} は各々独立に置換基を表し、該置換基としては、上述した R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基に置換可能な基と同義の基を挙げることができ、好ましくは上述した R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基と同義の基もしくは芳香族炭化水素基である。

【0036】

G_{x_5} および G_{x_6} は水素原子または置換基を表し、該置換基としては、上述した R_{x_1} および、 R_{x_2} で表されるアルキル基に置換可能な基と同義の基を挙げることができ、好

50

ましくは上述した R_{x1} および、 R_{x2} で表されるアルキル基と同義の基である。

【0037】

Q_{x1} 、 Q_{x2} 、 Q_{x3} 、 Q_{x4} 、 Q_{x5} は各々独立に水素原子または置換基を表し、置換基の例としては上述した G_{x4} と同義の基を挙げることができる。 Q_{x1} 、 Q_{x2} 、 Q_{x3} 、 Q_{x4} 、 Q_{x5} は各々独立に、好ましくは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基であり、すべて水素原子であることがもっとも好ましい。

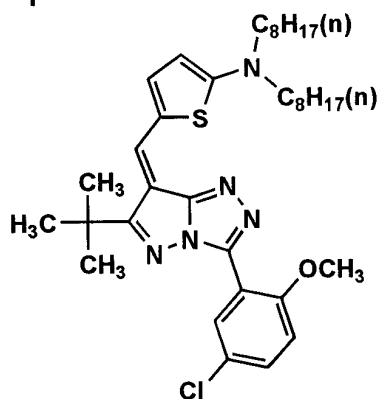
【0038】

以下に一般式 (X-1) で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されることはなく、異性体が存在する場合にはそれも含む。

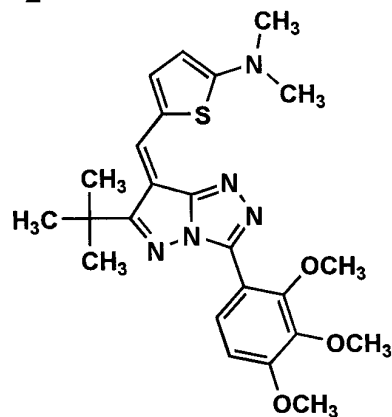
【0039】

【化3】

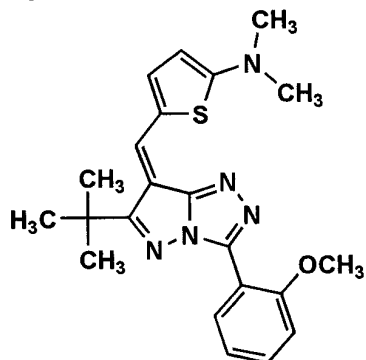
DX-1



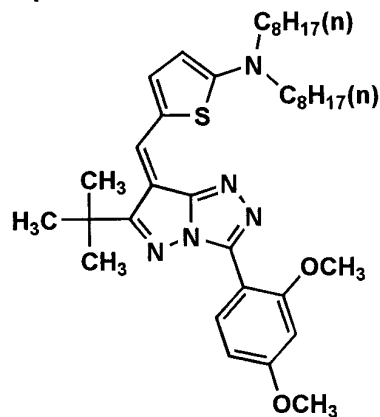
DX-2



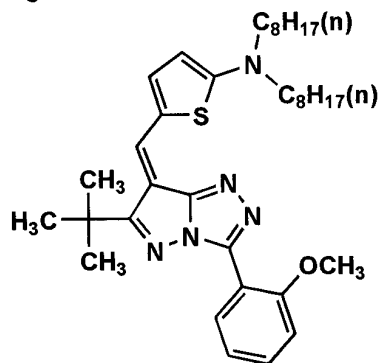
DX-3



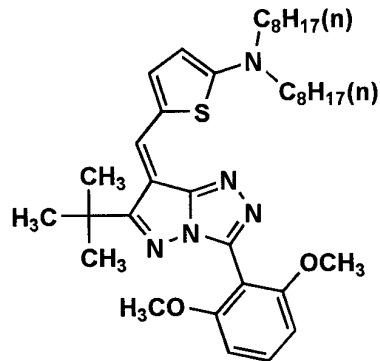
DX-4



DX-5



DX-6



10

20

30

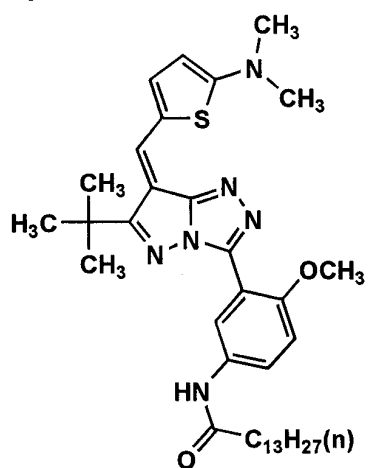
40

50

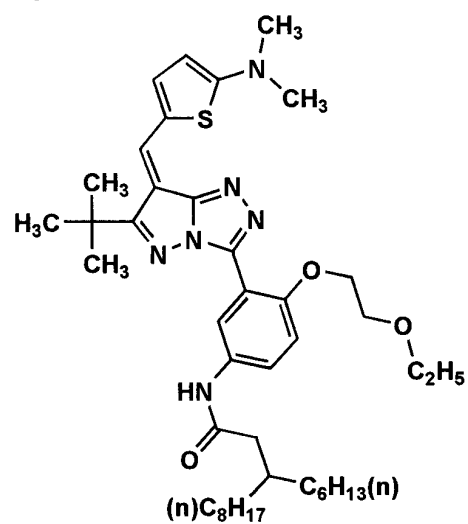
【 0 0 4 0 】

【 化 4 】

DX-7

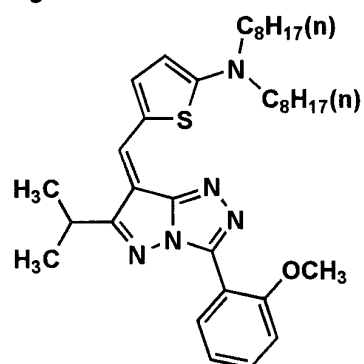


DX-8

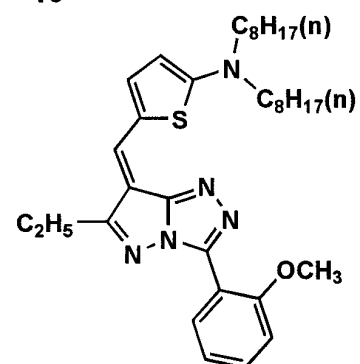


10

DX-9

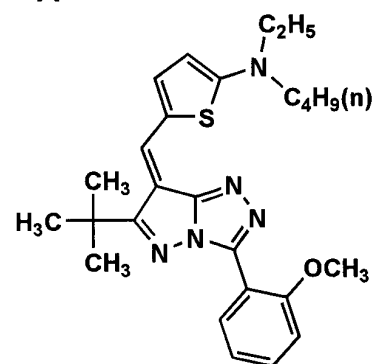


DX-10

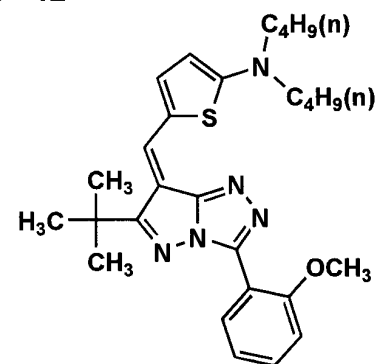


20

DX-11



DX-12



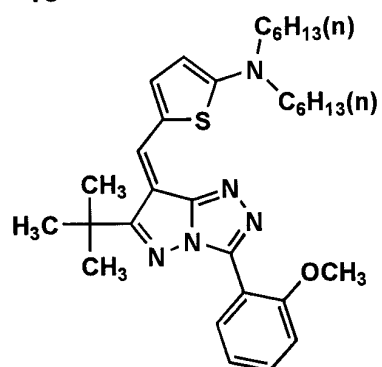
30

40

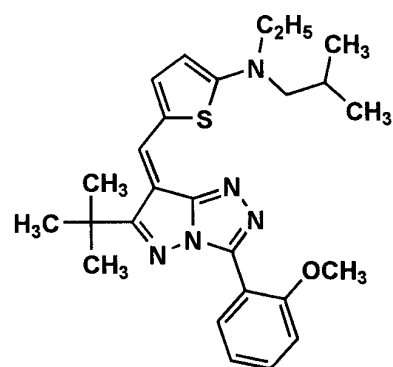
【 0 0 4 1 】

【化 5】

DX-13

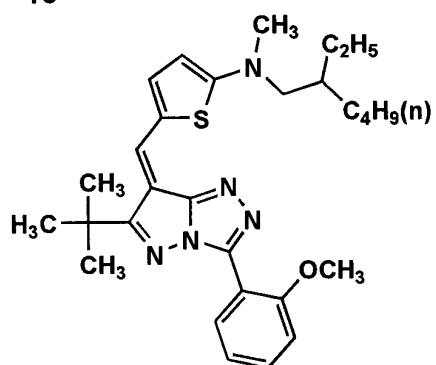


DX-14

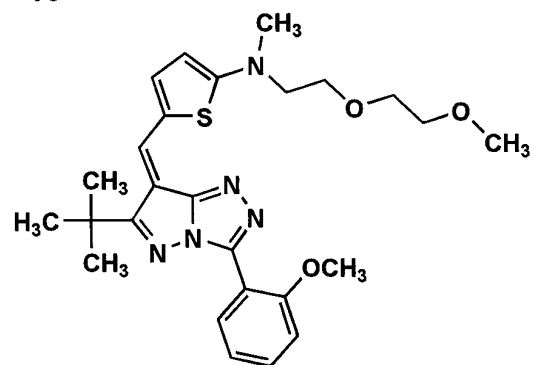


10

DX-15

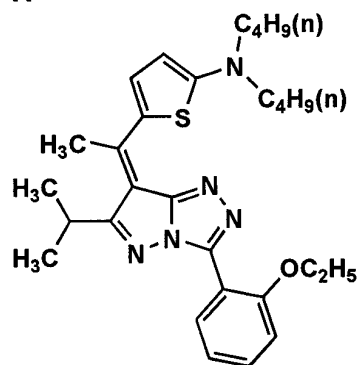


DX-16

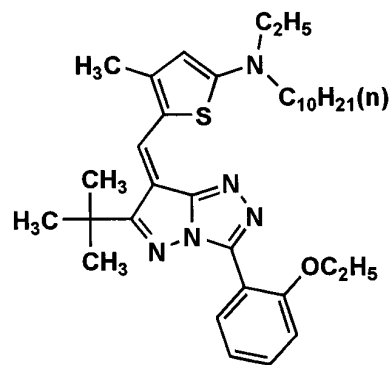


20

DX-17



DX-18

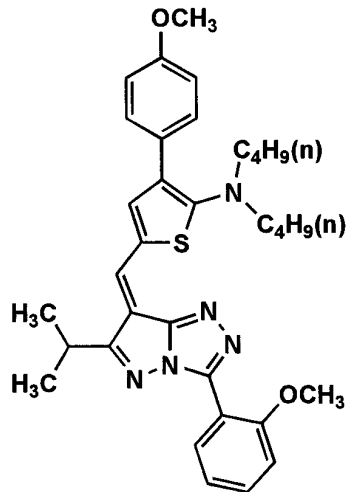


30

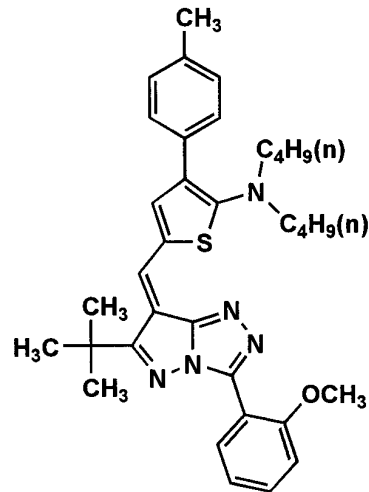
【 0 0 4 2 】

【化 6】

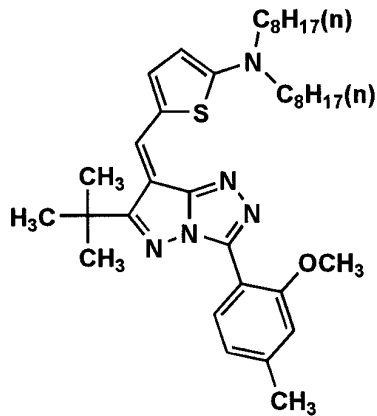
DX-19



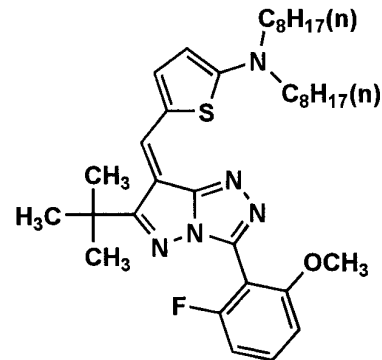
DX-20



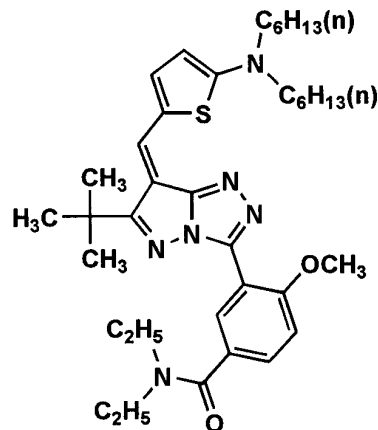
DX-21



DX-22



DX-23



【0043】

本発明に係る前記一般式(X-1)で表される化合物は、例えば、特開昭63-226653号、特開平10-193807号、同11-78258号、同6-250357号、同2-155693号、同1-110565号、同2-668号、同2-28264号、同2-53865号、同2-53866号の各公報、英国特許1,252,418号明細書、特開昭64-63194号、特開平2-208094号、同3-205189号、同2-265791号、同2-310087号、同2-53866号の各公報、特開平4

10

20

30

40

50

－ 9 1 9 8 7 号、特開昭 6 3－ 2 0 5 2 8 8 号、特開平 3－ 2 2 6 7 5 0 号の各公報、英国特許 1， 1 8 3， 5 1 5 号明細書、特開平 4－ 1 9 0 3 4 8 号、特開昭 6 3－ 1 1 3 0 7 7 号、特開平 3－ 2 7 5 7 6 7 号、同 4－ 1 3 7 7 4 号、同 4－ 8 9 2 8 7 号、特開平 7－ 1 7 5 1 8 7 号、同 1 0－ 6 0 2 9 6 号、同 1 1－ 7 8 2 5 8 号、特開 2 0 0 4－ 1 3 8 8 3 4 号、特開 2 0 0 6－ 3 5 0 3 0 0 号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。

【 0 0 4 4 】

以下に具体的に前記一般式 (X－ 1) で表される本発明に係る化合物の合成法の一例を示すが、その他の化合物も同様にして合成することが可能であり、合成法としてはこれらに限定されない。

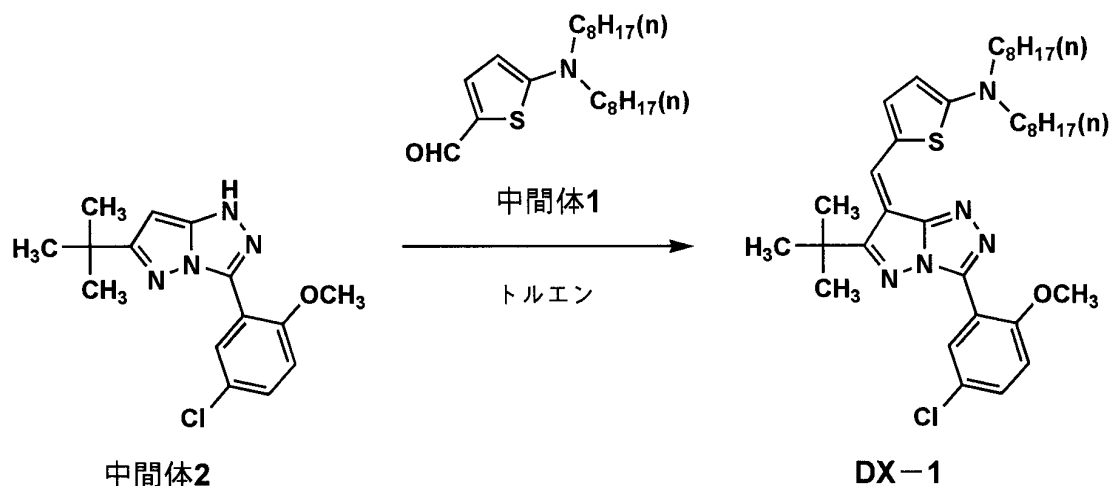
【 0 0 4 5 】

合成例 1

例示化合物 DX－ 1 の合成

【 0 0 4 6 】

【 化 7 】



【 0 0 4 7 】

中間体 1： 1. 9 3 g、中間体 2： 1. 5 3 g にトルエン： 5 0 m l とモルホリン： 0. 5 3 g 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. 7 1 g 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。可視吸光スペクトル測定（溶媒：酢酸エチル）極大吸収波長： 5 3 5 n m、モル吸光係数： 7 1 0 0 0 (L / m o l · c m)。

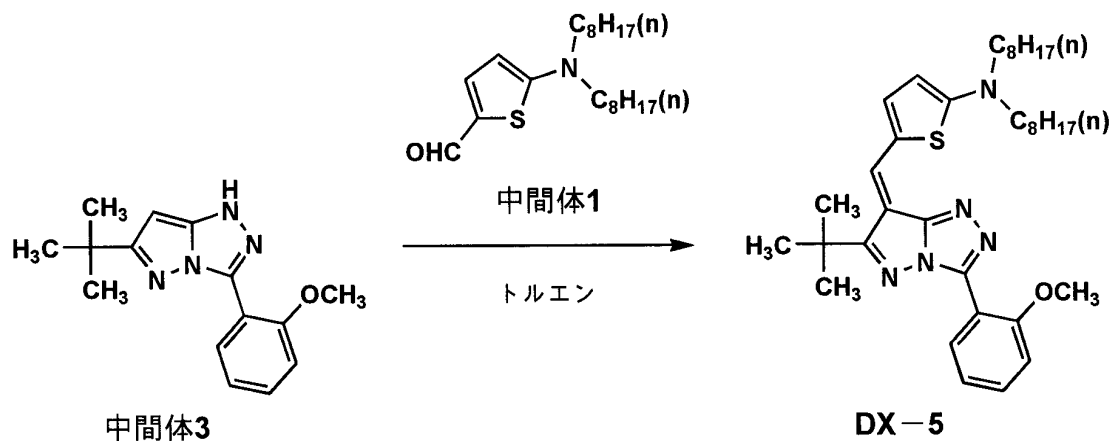
【 0 0 4 8 】

合成例 2

例示化合物 DX－ 5 の合成

【 0 0 4 9 】

【化 8】



【0050】

合成例 1 記載の中間体 2 を中間体 3 に変更した以外は合成例 1 と同様の方法で例示化合物 DX-5 を得た（融点：96.5～97.5℃）。可視吸光スペクトル測定（溶媒：酢酸エチル）極大吸収波長：533nm、モル吸光係数：66600（L/mol・cm）

20

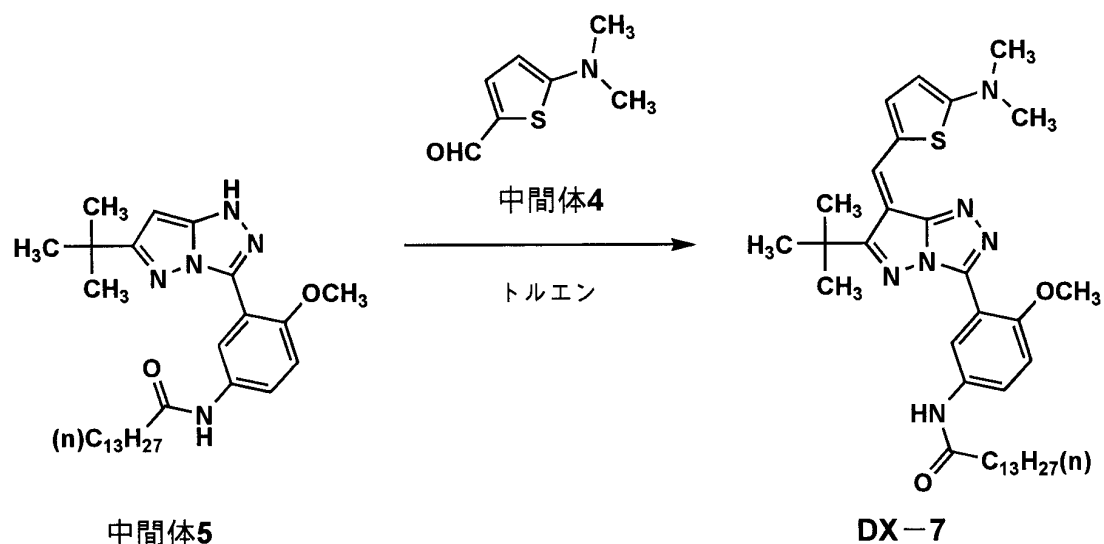
【0051】

合成例 3

例示化合物 DX-7 の合成

【0052】

【化 9】



【0053】

合成例 2 記載の中間体 3 を中間体 5 に、中間体 1 を中間体 4 に変更した以外は合成例 2 と同様の方法で例示化合物 DX-7 を得た。可視吸光スペクトル測定（溶媒：酢酸エチル）極大吸収波長：523nm、モル吸光係数：56000（L/mol・cm）。

【0054】

次に、前記一般式（1）表される構造について説明する。

【0055】

《一般式（1）で表される化合物》

50

一般式(1)において、Rは各々独立に置換基を表し、nは1～5の整数を表し、(R)_nの炭素数の合計は14以上を表す。

【0056】

一般式(1)において、Rで表される置換基としては、置換可能なものであれば特に限定はないが、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、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、ナフチル基等)、ヘテロアリール基(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)、ヘテロ環基(複素環基とも呼び、例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホルル基、オキサゾリル基等)、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、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、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、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、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシル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、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、シクロヘキシルスル

10

20

30

40

50

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、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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）などが挙げられる。またこれらは更に同様の置換基によって置換されても良い。

【0057】

これらの中で好ましくはアルキル基、アリール基、複素環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、スルファモイル基、ウレイド基、アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられるが、更に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミド基、ハロゲン原子であり、最も好ましくはアルコキシ基である。

【0058】

一般式(1)において、 n は1～5の整数を表すが、合成上の容易性から1であることが好ましい。

【0059】

一般式(1)において $(R)_n$ の炭素数の合計は14以上であるが、好ましくは16以上、更に好ましくは18以上である。

【0060】

一般式(1)において配位子1分子の $\log P$ が9以上であることが好ましく、この範囲である場合、該銅錯体化合物の水に対する安定性、特に酸性領域での加水分解耐性が優れ、本来の機能を十分に発現できるようになる事が推測できる。

【0061】

$\log P$ 値とは化合物の親水性-疎水性の尺度を表すパラメータであり、数値が大きいほど疎水性であることを示し、逆に数値が小さいほど親水性であることを示す。 $\log P$ 値は広く知られた化合物のパラメータであり、測定することができるし、又、計算によっても求めることができる。

【0062】

又、後述する計算式より算出される $\log P$ 値は、 n -オクタノールと水への二つの溶媒系における物質の、以下の式で定義できる分配係数と完全に一致するものではなく、計算値と測定値にやや差がある場合もある。又、実際は異なった物質であっても同じ値となる場合もある。しかしながら、その違いはそれ程大きくなく、大凡の性質の記述は、これによって充分可能である。

【0063】

$\log P_o/w$ 、

$P_o/w = S_o/S_w$ 、

S_o : 25℃で n -オクタノール中での該有機化合物の溶解度、

S_w : 25℃で純水中での該有機化合物の溶解度。

【0064】

これらは化学領域増刊122号「薬物の構造活性相関」（南江堂）73～103頁に詳しく記載されている。

【0065】

又、近年 $\log P$ を計算により求める方法が提案されており、分子軌道計算をベースにするものや基本的にはHanschのデータを利用するフラグメント法、又HPLCによる方法等幾つかの方法があるが、 $\log P$ 値が計算による方法で得られる場合には、計算値を用いるのが好ましい。本発明においては、富士通社のCACHéという分子計算パッケージの中のProject Leaderを用いて計算するか、Cambridge Soft社のCS Chem Draw 8.0という化学構造作画ソフトの中のChem Propを用いて計算するのが好ましく、特に好ましくは、CS Chem Draw

10

20

30

40

50

8.0 或いはそれ以上のバージョン中の ChemProp を用いて計算するのが好ましい。

【0066】

本発明においては CS Chem Draw 8.0 中の ChemProp を用いて計算された値を用いる。

【0067】

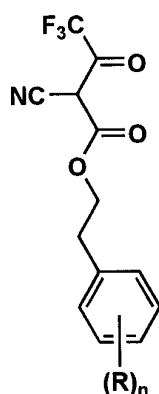
又、一般式(1)における配位子はその構造から一般式(1a)、(1b)の様なケト-エノール構造をとることができるが log P の算出に関しては一般式(1a)における計算値を用いる事にする。

【0068】

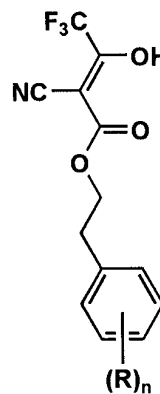
【化10】

10

一般式(1a)



一般式(1b)



20

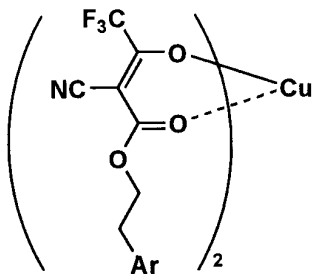
【0069】

以下に前記一般式(1)で表される銅錯体化合物の代表的な具体例を示すが、本発明はこれらに限定される事はない。尚、ここに示す構造式は幾つも取り得る共鳴構造の中の1つの極限構造に過ぎず、共有結合(—で示す)と配位結合(…で示す)の区別も形式的なもので、絶対的な区別を表すものではない。

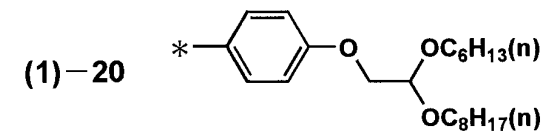
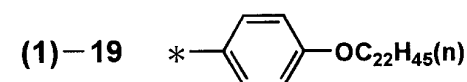
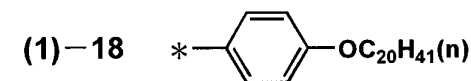
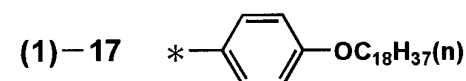
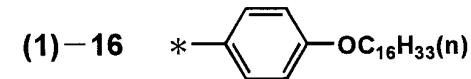
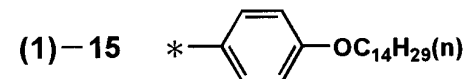
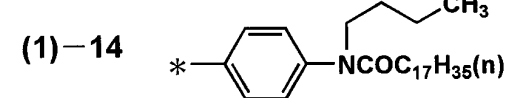
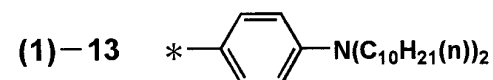
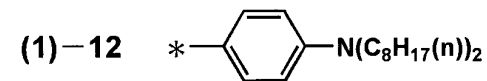
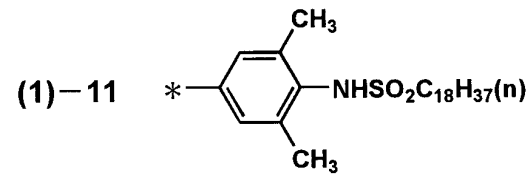
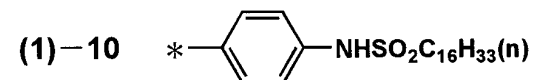
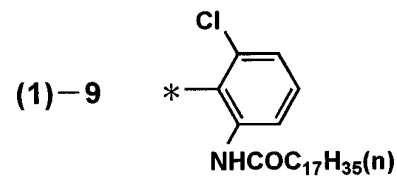
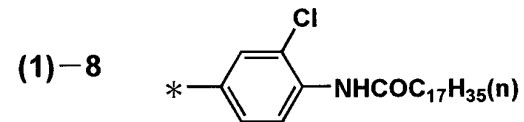
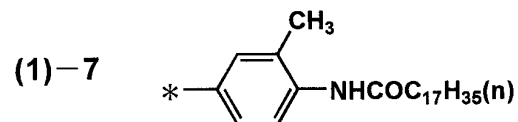
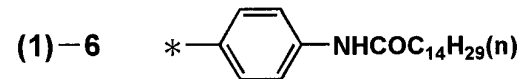
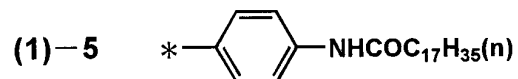
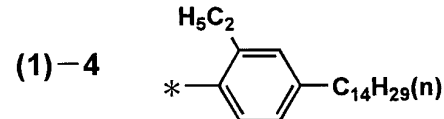
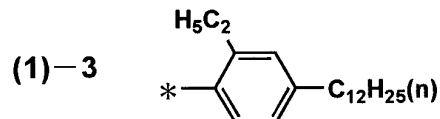
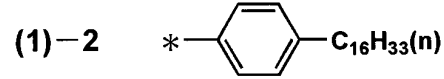
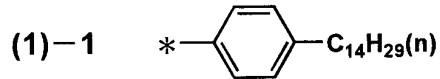
30

【0070】

【化 1 1】

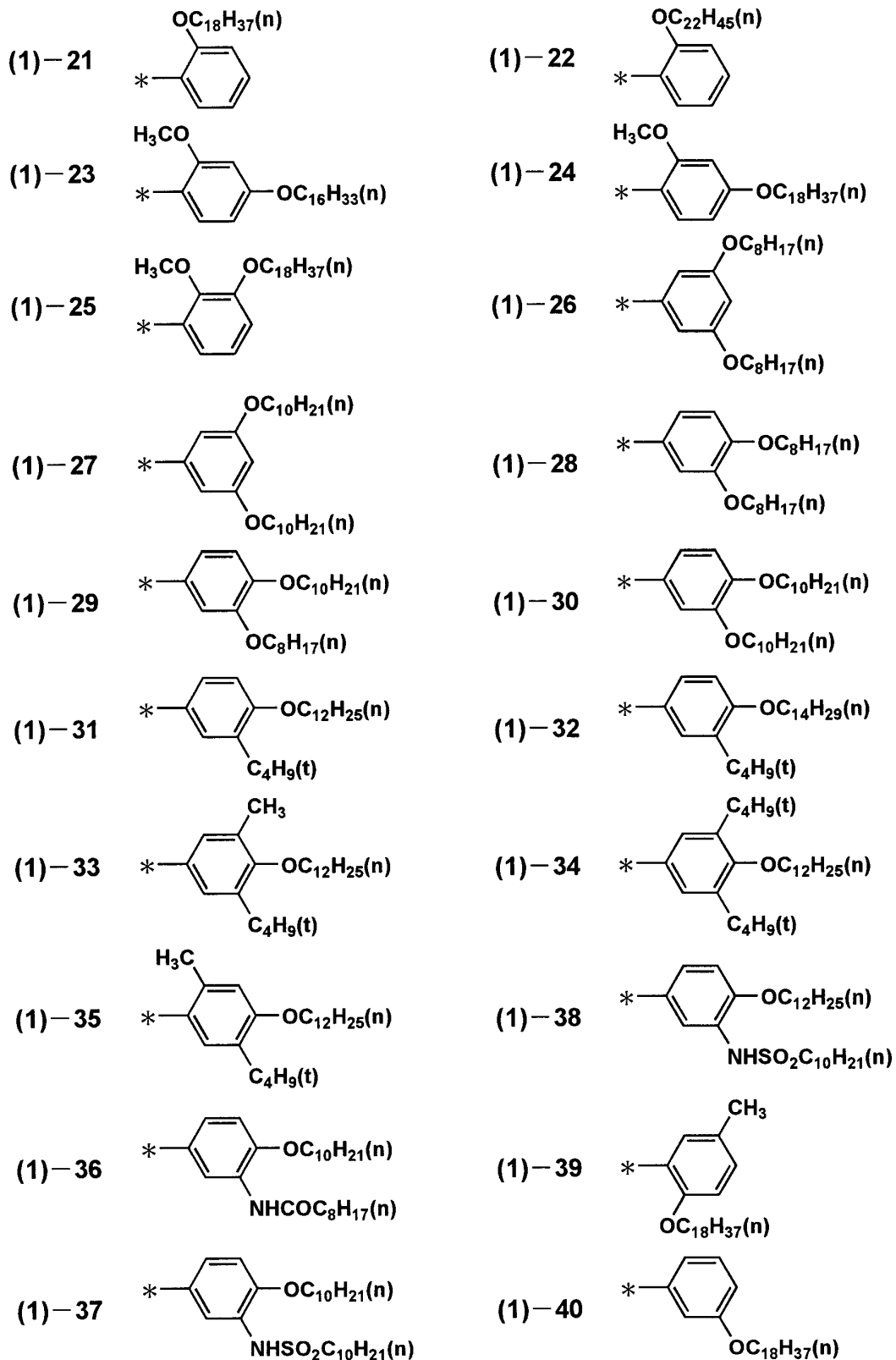


Ar(*で結合する)



【 0 0 7 1】

【化 1 2】



【0072】

本発明に係る前記一般式(1)で表される銅錯体化合物及び配位子は特開2002-332259、同2003-237246、同2007-31425号公報等を参考にして合成することができる。

【0073】

一般式(1)で表される銅錯体化合物例えば特開2007-31425で記載されている様に該配位子と銅化合物を配位子交換させることにより合成可能である。

【0074】

この様な銅化合物としては例えば、市販品として入手容易な化合物としては酢酸銅、ステアリン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅、硫酸銅、塩化第2銅などが挙げられるがそれらに限定されない。

【0075】

以下に具体的に一般式(1)で表される銅錯体化合物の合成法の一例を示すが、その他の化合物も同様にして合成することが可能であり、合成法としては、これらに限定されない。

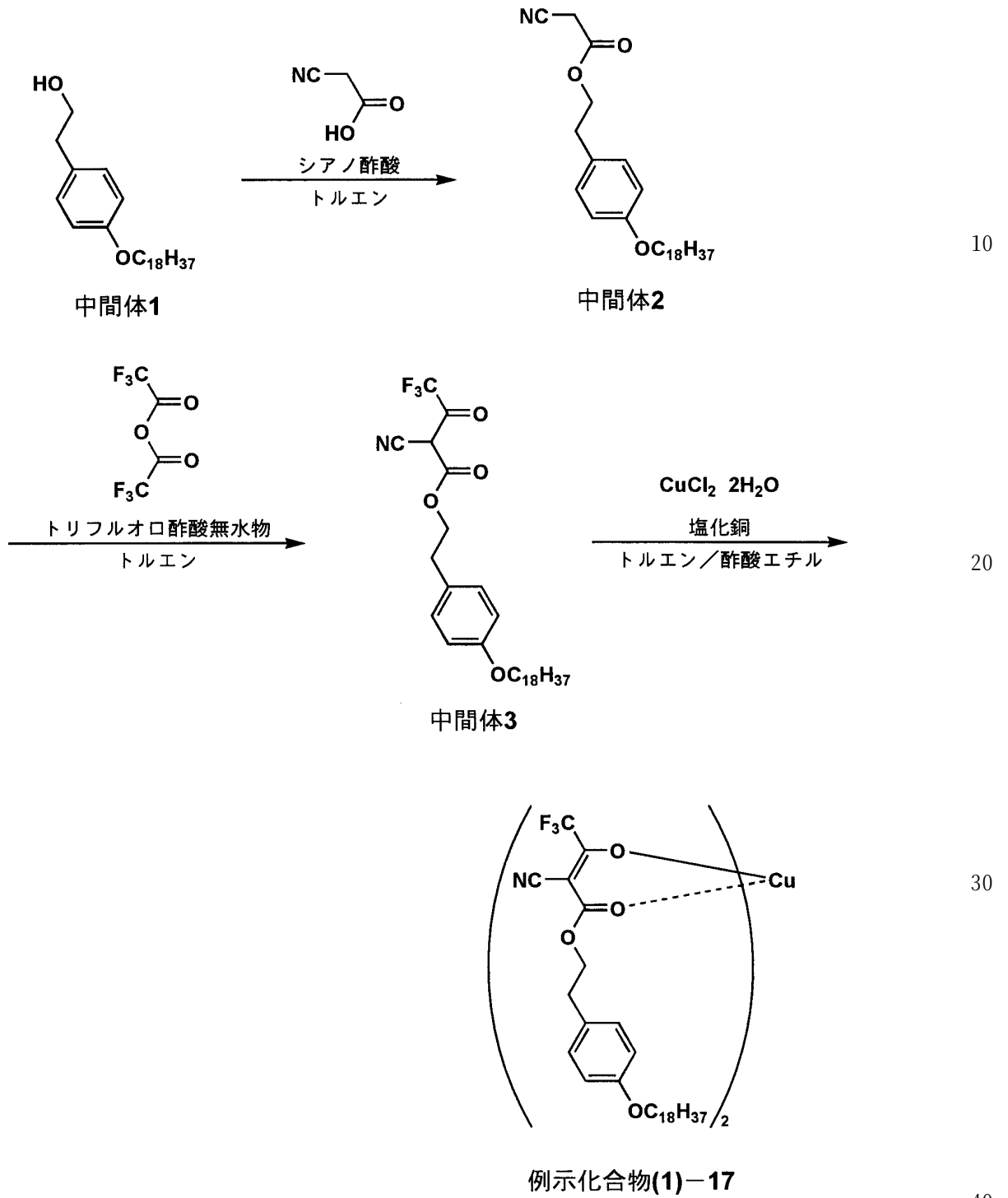
10

【0076】

《例示化合物(1)-17の合成ルート》

【0077】

【化 1 3】



【0078】

<中間体2の合成>

中間体1：15.00g、シアノ酢酸：3.59g、p-トルエンスルホン酸1水和物：0.2gにトルエン：45mlを加えてエステル管により脱水しながら2時間加熱還流

した。反応液を冷却し、水を加え水洗を3回行った後に減圧下で溶媒を留去した。微褐色オイル17.8gを得た。MASS、H-NMR及び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。

【0079】

＜中間体3の合成＞

中間体2：17.8gにトルエン：88mlを加え、次いで塩化カルシウム：8.52gを加えて氷水冷により内温15℃まで冷却した。次にトリエチルアミン：11.66gを加え、温度を保ったままトリフルオロ酢酸無水物：8.87gを滴下した。滴下終了後、反応液を室温まで戻し、水：40mlを加え水洗し減圧下で溶媒を留去した。ジイソプロピルエーテルにより再結晶して乳白色結晶の中間体3：20.2gを得た。MASS、H-NMR及び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。

【0080】

＜例示化合物(1)－17の合成＞

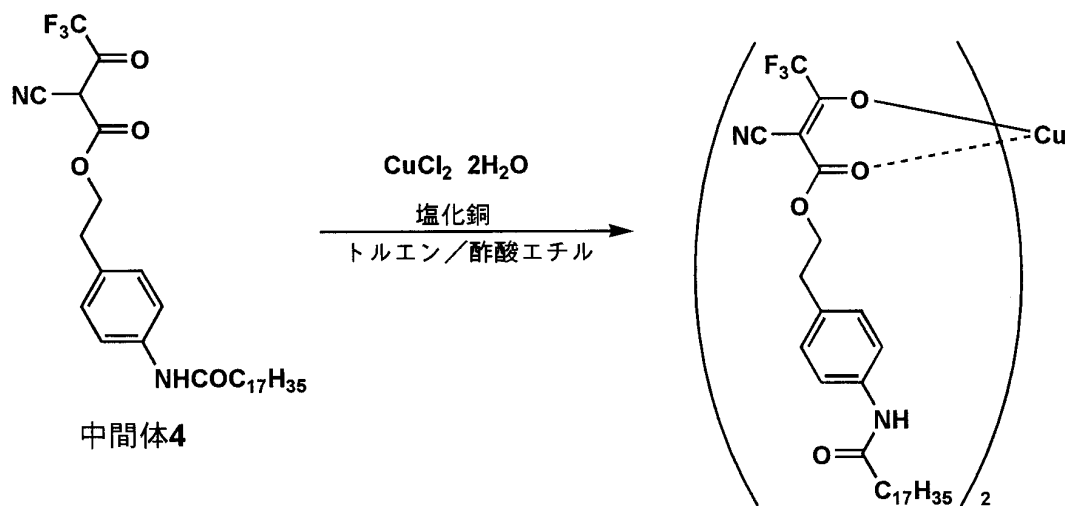
中間体3：19.13gにトルエン：80ml及び酢酸エチル：16.2mlを加えて溶解した。次に塩化銅：2.94gを水：16.2mlに溶解し、攪拌下、滴下した後1時間攪拌した。反応液を加熱溶解し、再結晶して、乳緑色の例示化合物(1)－17：16.78gを得た。ICPにより銅の定量を行い、IRスペクトルによって同定し、目的物であることを確認した。

【0081】

《例示化合物(1)－5の合成》

【0082】

【化14】



例示化合物(1)－5

【0083】

中間体4：19.58gにトルエン：80ml及び酢酸エチル：16.2mlを加えて加熱溶解した。次に塩化銅：2.94gを水：16.2mlに溶解し、攪拌下、滴下した後1時間攪拌した。反応液を加熱溶解し、再結晶して、乳緑色の例示化合物(1)－5：16.93gを得た。ICPにより銅の定量を行い、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。

【0084】

以下に、本発明の電子写真用トナーについて説明する。

【0085】

(染料分散方法)

本発明の電子写真用トナーは染料分散液を結着樹脂中に直接分散、或いは着色微粒子分散液を混合し、更に後述する所望の添加剤を使用し、混練・粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化分散造粒法、カプセル化法等その他の公知の方法により製造することができる。これらの製造方法の中で、画像の高画質化に伴うトナーの小粒径化を考慮すると、製造コスト及び製造安定性の観点から乳化重合方が好ましい。乳化重合方は、乳化重合によって製造された熱可塑性樹脂エマルジョンを、他の染料固体分散物等、トナー粒子成分の分散液と混合し、pH調整により生成した粒子表面の反発力と電解質添加による凝集力のバランスを取りながら緩慢凝集させ、粒径・粒度分布を制御しながら会合を行うと同時に加熱攪拌することで微粒子間の融着・形状制御を行うことによりトナー粒子を製造する。

【0086】

10

染料分散液を直接分散する場合は通常用いられるロール練肉分散機、ビーズ分散機、高速攪拌分散機、媒体型攪拌機などを用いて分散することも可能であるが、以下の着色微粒子分散物と同様の方法により作製することができる。即ち、染料を有機溶剤中に溶解（あるいは分散）し、水中で乳化分散後、有機溶剤を除去することにより得ることもできる。

【0087】

（着色微粒子）

本発明の電子写真用トナーの1つの形態として、熱可塑性樹脂中に少なくとも着色微粒子を分散することができる。該着色微粒子は少なくとも一般式（1）で表される金属錯体化合物、又は一般式（2）で表される色素更に含有することの特徴としており、後述の液中乾燥法などの分散方法を使用することで着色微粒子の分散粒径を制御可能である。また、該熱可塑性樹脂とは異なる組成の樹脂又は高沸点溶剤を更に含有してなることも好ましく、上述の染料を用いたトナーとして一般に知られているトナー結着樹脂中に染料を直接分散、もしくは、溶解させる代わりに、着色微粒子（染料を単に分散させただけのものも含む）を熱可塑性樹脂中に分散させることができる。

20

【0088】

着色微粒子中の色素は樹脂中に分子レベルで溶解するため、トナー中において光を遮断する隠蔽性粒子などの成分を無くすることが可能となり、それぞれのトナーの単色における透明性が向上し、更には重ね合わせ色における透明性も向上すると考えられる。図1は熱可塑性樹脂中に着色微粒子を分散させた本発明の電子写真用トナー粒子の断面を模式的に示している。また好ましい形態の一例としては、図2で示す様に着色微粒子が外殻樹脂（シェル）で被覆されていてもよく、この場合、着色微粒子の内部（コア）を構成する樹脂と熱可塑性樹脂（結着樹脂）の組み合わせに制限がなく、材料の自由度が大きく、またカラートナー4色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）に関して外殻樹脂（シェル）のみが同一であれば、同様の製造条件で製造可能となるため、コスト面での利点も大きい。また、着色剤である染料の着色微粒子外への移行（着色微粒子表面への露出）が起こらないため、一般的に染料を使用したトナーにおいて問題視される、熱定着時の染料の昇華やオイル汚染が生じる心配がない。

30

【0089】

（着色微粒子の作製方法）

次いで、本発明に係る好ましい形態の1つである着色微粒子の作製方法の1例について説明する。

40

【0090】

本発明に係る着色微粒子は、例えば、色素（又は色素及び樹脂、高沸点有機溶媒、添加剤など）とを有機溶剤中に溶解（あるいは分散）し、水中で乳化分散後、有機溶剤を除去すること（液中乾燥法と言う）により得ることができ、更に樹脂を添加し外殻樹脂（シェル）で被覆する場合は、該着色微粒子に重合性不飽和二重結合を有するモノマーを添加し、活性剤の存在下、乳化重合を行い、重合と同時にコア表面に沈着させることによってコアシェル構造を有する着色微粒子を得ることができる。あるいは、例えば、乳化重合により予め樹脂微粒子の水性分散体を形成し、この樹脂微粒子水性分散体に染料を溶解した有機溶媒溶液を混合し、あとから樹脂微粒子中に染料を含浸した後、該着色微粒子をコアと

50

して、シェルを形成する等の方法等、種々の方法により得ることができる。

【0091】

シェルは有機樹脂からなることが好ましく、シェルを形成する方法としては有機溶剤に溶解した樹脂を徐々に滴下し、析出と同時に樹脂を該着色微粒子コア表面に吸着させる方法などもあるが、本発明においては色素と樹脂を含有したコアとなる着色微粒子を形成した後、重合性不飽和二重結合を有するモノマーを添加し活性剤の存在下、乳化重合を行い、重合と同時にコア表面に沈着させシェルを形成する方法が好ましい。

【0092】

この他にも色素を界面活性剤などを用いて水中でビーズ分散機、高速攪拌分散機、媒体型攪拌機などを用いて分散させて形成してもよい。

10

【0093】

(通常の界面活性剤)

本発明に係る好ましい形態の1つである着色微粒子調製時の乳化に際しては、必要に応じて通常のアニオン系乳化剤(界面活性剤)、及び/またはノニオン系乳化剤(界面活性剤)を用いることができる。

【0094】

上記通常ノニオン系乳化剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレートなどのポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類、オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックポリマーなどを挙げることができる。

20

【0095】

また上記通常のアニオン系乳化剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウムなどの高級脂肪酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類、モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのアルキルスルホコハク酸エステル塩、及びその誘導体類などを挙げることができる。

30

【0096】

(染料)

本発明で用いられる染料について説明する。

【0097】

本発明に係る一般式(X-1)で表される色素を用いることが特徴であるが、一般式(X-1)で表される色素は単独で用いても必要に応じて他の色素と併用してもよく、共に用いられる染料としては、一般に知られている染料を用いることができ、本発明においては色素が油性染料であることが好ましい。油性染料は通常カルボン酸やスルホン酸等の水溶性基を有さない有機溶剤に可溶で水に不溶な染料であるが、水溶性染料を長鎖の塩基と造塩することにより油性を示す染料も含まれる。例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料と長鎖アミンとの造塩染料が知られている。

40

【0098】

以下に限定されるものではないが、例えば、オリエント化学工業株式会社製のValifast Yellow 4120、Valifast Yellow 3150、Va

50

lifast Yellow 3108、Valifast Yellow 2310N
 、Valifast Yellow 1101、Valifast Red 3320、
 Valifast Red 3304、Valifast Red 1306、Vali
 fast Blue 2610、Valifast Blue 2606、Valifa
 st Blue 1603、Oil Yellow GG-S、Oil Yellow
 3G、Oil Yellow 129、Oil Yellow 107、Oil Ye
 llow 105、Oil Scarlet 308、Oil Red RR、Oil
 Red OG、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Blue
 BOS、Oil Blue 613、Oil Blue 2N、Oil Black B
 Y、Oil Black BS、Oil Black 860、Oil Black 5 10
 970、Oil Black 5906、Oil Black 5905、日本化薬株式
 会社製のKayaset Yellow SF-G、Kayaset Yellow K
 -CL、Kayaset Yellow GN、Kayaset Yellow A-G
 、Kayaset Yellow 2G、Kayaset Red SF-4G、Kay
 aset Red K-BL、Kayaset Red A-BR、Kayaset M
 agenta 312、Kayaset Blue K-FL、有本化学工業株式会社製
 のFS Yellow 1015、FS Magenta 1404、FS Cyan
 1522、FS Blue 1504、C. I. Solvent Yellow 88、
 83、82、79、56、29、19、16、14、04、03、02、01、C. I.
 Solvent Red 84:1、C. I. Solvent Red 84、218、 20
 132、73、72、51、43、27、24、18、01、C. I. Solvent
 Blue 70、67、44、40、35、11、02、01、C. I. Solvent
 Black 43、70、34、29、27、22、7、3、C. I. Solvent
 Violet 3、C. I. Solvent Green 3及び7、Plast Ye
 llow DY352、Plast Red 8375、三井化学社製MS Yellw
 HD-180、MS Red G、MS Msgenta HM-1450H、MS
 Blue HM-1384、住友化学社製ES Red 3001、ES Red 30
 02、ES Red 3003、TS Red 305、ES Yellow 1001
 、ES Yellow 1002、TS Yellow 118、ES Orange 30
 2001、ES Blue 6001、TS Turq Blue 618、Bayer
 社製MACROLEX Yellow 6G、Ceres Blue GNNEOPAN
 Yellow O75、Ceres Blue GN、MACROLEX Red V
 iolet R等が挙げられる。

【0099】

油溶性染料として分散染料を用いることができ、以下に限定されるものではないが、例
 えば、C. I. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、
 99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198
 、199、204、224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13、29、31
 :1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディ
 スパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、12 40
 6、127、134、135、143、145、152、153、154、159、16
 4、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、
 258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362
 ；C. I. ディスパーズバイオレット33；C. I. ディスパーズブルー56、60、7
 3、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、1
 65:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225
 、257、266、267、287、354、358、365及び368並びにC. I.
 ディスパーズグリーン6:1及び9等が挙げられる。

【0100】

その他、油溶性染料として特に好ましいものとしては、フェノール、ナフトール類、ピ 50

ラズロン、ピラゾロトリアゾールなどの環状メチレン化合物、開鎖メチレン化合物などのカプラーから誘導されるアゾメチン色素、インドアニリン色素なども好ましく用いられる。

【0101】

そのような色素として好ましくは、例えば特開平3-114892号、同4-62092号、同4-62094号、同4-82896号、同5-16545号、同5-177958号、同5-301470号に記載の色素が挙げられる。

【0102】

(粒径)

本発明における好ましい形態の1つである着色微粒子は体積平均粒子径が10nm～1μmの範囲であることが好ましく、体積平均粒子径が10nm以下になると単位体積あたりの表面積が非常に大きくなるため、染料を着色微粒子のポリマー中に封入する効果が小さくなり、更に着色微粒子の安定性が悪くなり易く、保存安定性が劣化し易い。一方、1μmを越えるほど大きな粒子では、微粒子作製時に沈降が起き易く、停滞安定性が劣化する。また、トナーとした場合、光沢感の劣化、著しい透明感の劣化が起こる。従って着色微粒子の平均粒子径は10～1μmであることが好ましく、10～500nmがより好ましく、更に好ましくは10～100nmである。

10

【0103】

体積平均粒子径は動的光散乱法、レーザー回折法、遠心沈降法、FFF法、電気的検知体法などを用いて求めることが可能であるが、本発明では、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて動的光散乱法で求めるのが好ましい。

20

【0104】

(染料含有量)

本発明に係る着色微粒子は染料の含有量が10～70質量%の範囲が好ましく、染料が10～70質量%含有されることで、十分な濃度が得られ、樹脂による色材の保護能が発現し、また微粒子分散体としての保存安定性にも優れるため、凝集等による粒径増大を防止することができる。

【0105】

(銅錯体化合物含有量)

一般式(1)で表される銅錯体化合物は単独で用いても2種を併用しても良いが、着色剤に対して0.8～3倍モルである事が好ましく、更に好ましくは1～2倍モルであり、併用する色素にもよるが、0.8倍モルより多いと耐光性が著しく向上し、また、3倍モルより少なくすることにより着色微粒子の分散安定性が向上し、トナー化の際に有利となる。

30

【0106】

(トナー)

本発明の電子写真用トナーにおいては上記の熱可塑性樹脂及び着色微粒子の他、公知の荷電制御剤、オフセット防止剤等を使用することができる。荷電制御剤としては特に限定されるものではない。カラートナーに用いる負荷電制御剤としては、カラートナーの色調、透光性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えば、サリチル酸誘導体の亜鉛やクロムの金属錯体、カリックスアレーン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物等が好適に用いられる。上記サリチル酸金属錯体としては、例えば、特開昭53-127726号公報、特開昭62-145255号公報等に記載のものが、カリックスアレーン系化合物としては、例えば、特開平2-201378号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては、例えば、特開平2-221967号公報に記載のものが、有機ホウ素化合物としては、例えば、特開平3-1162号公報に記載のものが使用可能である。このような荷電制御剤を用いる場合、熱可塑性樹脂(結着樹脂)100質量部に対して0.1～10質量部、好ましくは0.5～5.0質量部使用することが望ましい。

40

【0107】

50

オフセット防止剤としても特に制限されることはなく、例えば、ポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油ワックス、蜜ろうワックス等が使用可能である。このようなワックスの添加量は、熱可塑性樹脂（結着樹脂）100質量部に対して0.5～5質量部、好ましくは1～3質量部が望ましい。これは添加量が0.5質量部より少ないと添加による効果が不十分となり、5質量部より多くなると透光性や色再現性が低下するためである。

【0108】

また、色素の保存性を向上させるために画像安定化剤として例えば特開平8-29934公報の10～13頁に記載及び引用されている化合物を添加してもよく、市販されているフェノール系、アミン系、硫黄系、リン系の化合物なども挙げられる。同様の目的で紫外線吸収剤として例えば有機系紫外線吸収剤や無機系紫外線吸収剤を添加してもよい。有機系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、フェニルサルシレート、4-*t*-ブチルフェニルサルシレート、2, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸-*n*-ヘキサデシルエステル、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート等のヒドロキシベンゾエート系化合物等を挙げられる。無機系紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、硫酸バリウム等を挙げることが出来るが、有機系紫外線吸収剤の方が好ましく、紫外線吸収剤としては、50%透過率での波長が350～420nmが好ましく、より好ましくは360nm～400nmであり、350nmより低波長では、紫外線遮断能が弱く、420nmより高波長では着色が強くなり好ましくない。添加量については特に制限はないが、色素に対して10～200質量%の範囲が好ましく、50～150質量%がより好ましい。

【0109】

（熱可塑性樹脂）結着樹脂

本発明の電子写真用トナーに含有される熱可塑性樹脂としては、好ましい形態の1つである着色微粒子又は銅錯体化合物微粒子との密着性が高くなる熱可塑性樹脂が好ましく、特に溶剤可溶性のものが好ましい。更に、ポリマーの前駆体が溶剤可溶性であれば3次元構造を形成する硬化性樹脂も使用可能である。熱可塑性樹脂としては、一般にトナーの結着樹脂として用いられているものが特に制限なく用いられるが、例えば、スチレン系の樹脂やアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂、スチレンアクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などが好適に用いられるが、透明性や重ね合わせ画像の色再現性を高めるため、透明性が高く、溶融特性が低粘度でシャープメルト性の高い樹脂が要求される。このような特性を有する結着樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂が適している。

【0110】

また、結着樹脂としては数平均分子量（ M_n ）が3000～6000、好ましくは3500～5500、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w/M_n が2～6、好ましくは2.5～5.5、ガラス転移点が50～70℃、好ましくは55～70℃及び軟化温度が90～110℃、好ましくは90～105℃である樹脂を使用することが望ましい。

【0111】

結着樹脂の数平均分子量が3000より小さいとフルカラーのベタ画像を折り曲げた際に画像部が剥離して画像欠損が発生し（折り曲げ定着性が悪化し）、6000より大きいと定着時の熱溶解性が低下して定着強度が低下する。また、 M_w/M_n が2より小さいと高温オフセットが発生しやすくなり、6より大きいと定着時のシャープメルト特性が低下

して、トナーの透光性ならびにフルカラー画像形成時の混色性が低下してしまう。また、ガラス転移点が50℃より低いとトナーの耐熱性が不十分となって、保管時にトナーの凝集が発生しやすくなり、70℃より高いと溶融しにくくなって定着性が低下するとともにフルカラー画像形成時の混色性が低下する。また、軟化温度が90℃より低いと高温オフセットが生じやすくなり、110℃より高いと定着強度、透光性、混色性及びフルカラー画像の光沢性が低下する。

【0112】

本発明の電子写真用トナーは上記した熱可塑性樹脂（結着樹脂）、着色微粒子及びその他の所望の添加剤を使用し（微粒子については数種混合でも、一種類毎の微粒子を混合しても良く）、混練・粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化分散造粒法、カプセル化法等その他の公知の方法により製造することができる。これらの製造方法の中で、画像の高画質化に伴うトナーの小粒径化を考慮すると、製造コスト及び製造安定性の観点から乳化重合方が好ましい。

10

【0113】

乳化重合方は、乳化重合によって製造された熱可塑性樹脂エマルジョンを他の着色微粒子等、トナー粒子成分の分散液と混合し、pH調整により生成した粒子表面の反発力と電解質添加による凝集力のバランスを取りながら緩慢凝集させ、粒径・粒度分布を制御しながら会合を行うと同時に加熱攪拌することで微粒子間の融着・形状制御を行うことによりトナー粒子を製造する。本発明の電子写真用トナー粒子は、体積平均粒径を4～10μm、好ましくは6～9μmに調整することが画像の高精細再現性の観点から好ましい。

20

【0114】

本発明の電子写真用トナーにおいては、トナーの流動性付与やクリーニング性向上等の観点から後処理剤を添加・混合して使用することができ、特に限定されるものではない。このような後処理剤としては、例えば、シリカ微粒子やアルミナ微粒子、チタニア微粒子等の無機酸化物微粒子や、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子等の無機ステアリン酸化合物微粒子、またチタン酸ストロンチウムやチタン酸亜鉛等の無機チタン酸化合物微粒子等を使用することができ、単独あるいは異種の添加剤を併用して使用することが可能である。これらの微粒子は、耐環境安定性や耐熱保管性の観点からシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等で表面処理して用いることが望ましく、添加量はトナー100質量部に対して0.05～5質量部、好ましくは0.1～3質量部用いることが望ましい。

30

【0115】

本発明の電子写真用トナーは、キャリアと混合して用いる2成分現像用トナーとして、また、キャリアを使用しない1成分現像用トナーとして使用可能である。

【0116】

本発明の電子写真用トナーと組み合わせて使用するキャリアとしては、従来より2成分現像用のキャリアとして公知のものを使用することができ、例えば、鉄やフェライト等の磁性体粒子からなるキャリア、このような磁性体粒子を樹脂で被覆してなる樹脂コートキャリア、あるいは磁性体微粉末を結着樹脂中に分散してなるバインダー型キャリア等を使用することができる。これらのキャリアの中でも、被覆樹脂としてシリコン系樹脂、オルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂（グラフト樹脂）またはポリエステル系樹脂を用いた樹脂コートキャリアを使用することがトナースペント等の観点から好ましく、特にオルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂にイソシアネートを反応させて得られた樹脂で被覆したキャリアが、耐久性、耐環境安定性及び耐スペント性の観点から好ましい。上記ビニル系単量体としては、イソシアネートと反応性を有する水酸基等の置換基を有する単量体を使用する必要がある。また、キャリアの体積平均粒径は20～100μm、好ましくは20～60μmのものを使用することが高画質の確保とキャリアかぶり防止の観点から好ましい。

40

【0117】

（画像形成方法）

50

次に、本発明の電子写真用トナーを用いる画像形成方法について説明する。

【0118】

本発明において、画像形成の方式については特に限定されるものではない。例えば、感光体上に複数の画像を形成し、一括で転写する方式、感光体に形成された画像を転写ベルトなどに逐次転写する方式など、特に限定されないが、より好ましくは感光体上の複数の画像を形成し、一括で転写する方式である。

【0119】

この方式は感光体に対して均一帯電させ第一の画像に応じた露光を与え、その後第一回目の現像を行い、感光体上に第一のトナー像を形成させる。次いで、その第一の画像が形成された感光体を均一帯電し第二の画像に応じた露光を与え、第二回目の現像を行い、感光体上に第二のトナー像を形成させる。更に第一及び第二の画像が形成された感光体を均一帯電し、第三の画像に応じた露光を与え、第三回目の現像を行い、感光体上に第三のトナー像を形成させる。更に第一、第二及び第三の画像が形成された感光体を均一帯電し、第四の画像に応じた露光を与え、第四回目の現像を行い、感光体上に第四のトナー像を形成させる。

10

【0120】

例えば、第一回目をイエロー、第二回目をマゼンタ、第三回目をシアン、第四回目を黒トナーで現像することで、フルカラートナー画像を感光体上に形成するものである。その後、感光体上に形成された画像を紙等の画像支持体に一括して転写を行い、更に画像支持体に定着し、画像を形成する。

20

【0121】

本方式では感光体上に形成された画像を一括して紙等に転写し、画像を形成する方式であるため、いわゆる中間転写方式とは異なり、画像を乱す要因となる転写の回数が1回ですみ、画像品質を高くすることができる。

【0122】

感光体に現像する方式としては複数の現像が必要であることから、非接触現像が好ましい。また、現像に際しては交番電界を印加する方式も好ましい方式である。

【0123】

また前記した如く、現像方式としては像形成体上に重ね合わせカラー画像を形成し、一括転写する方式については非接触現像方式が好ましい。

30

【0124】

二成分現像剤として使用することのできるキャリアの体積平均粒径は15～100 μm 、より好ましくは25～60 μm のものが良い。キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0125】

キャリアは更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂あるいはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン／アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

40

【0126】

本発明に使用される好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式を挙げることができる。特に、接触加熱方式の代表的なものとして、熱ロール定着方式及び固定配置された加熱体を内包した回転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。

【0127】

（画像）

50

本発明の電子写真用トナーを使用して現像・転写・定着を行う画像形成において、その転写から定着の状態は、転写材の上に転写された本発明の電子写真用トナーが、定着後においてもその着色微粒子が崩壊せず、トナー粒子中に分散された状態で紙の表面に付着した状態である。

【0128】

本発明においては、上記のように着色微粒子をトナー粒子中に分散させることにより、トナー粒子が高濃度の染料を含むにもかかわらず、染料がトナー粒子の表面に遊離しない（移行しない）ため、従来のように染料をそのまま熱可塑性樹脂（トナー結着樹脂）中に分散、もしくは、溶解して得られた染料がトナー粒子表面に露出しているトナーの問題点である、1）帯電量が低い、2）高温高湿下及び低温低湿下での帯電量の差が大きい（環境依存性）、3）着色剤の種類例えばフルカラー画像記録のようにシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各顔料を用いる場合の各色トナーについて帯電量がばらつく、などを払拭することができる。また、転写材への熱定着の際、着色剤である染料の着色微粒子外への移行（着色微粒子表面への露出）が起こらないため、一般的な染料を使用したトナーにおいて問題となる熱定着時の染料の昇華やオイル汚染が生じることはない。

【実施例】

【0129】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0130】

実施例1

以下に示す粉碎法トナーの製造方法、重合法トナーの製造方法（2種）を用いて、粉碎法トナー及び重合法トナーを作製した。

【0131】

〈粉碎法カラートナーの作製方法〉

ポリエステル樹脂100部、表1に示す着色剤2部及び銅錯体化合物（着色剤と等モル量）、ポリプロピレン樹脂（ビスコール550P：三洋化成社製）3部とを、混合、練肉、粉碎、分級し、平均粒径8.5 μ mの粉末を得た。更にこの粉末100部と、シリカ微粒子R805（日本エアロジル社製、粒子径12nm、疎水化度60）1.0部とをヘンシェルミキサーで混合し、粉碎法カラートナーを得た。

【0132】

〈重合法カラートナーの作製方法〉

（コア用樹脂粒子の作製）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlの反応釜にアニオン系界面活性剤 $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ 7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、反応釜内の温度を80℃に昇温させた。

【0133】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9g、t-ドデシルメルカプタン10.0gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を80℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第一段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。

【0134】

次に、攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.2g、t-ドデシルメルカプタン5.6gからなる単量体混合液に、結晶性物質として、WEP-5（日本油脂）98.0gを添加し、80℃に加熱溶解させて単量体溶液を調製した。一方、アニオン系界面活性剤（上記式）1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を82℃に加熱し

、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックスを固形分換算で28g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（CLEARMIX）」（エム・テクニク（株）製）により、前記例示WEP-5含有の単量体溶液を0.5時間混合分散させ、乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を82℃にて12時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第二段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の樹脂微粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス1」とする。

【0135】

10

（着色剤分散液の作製）

着色剤	50質量部
銅錯体化合物	着色剤と等モル
ドデシル硫酸エステルNa塩	10質量部
イオン交換水	200質量部

上記をサンドグライNDERミルで分散させ、体積平均粒子径（D50）が100nmの着色剤微粒子分散液を得た。

【0136】

（トナー粒子の作製1）

コア粒子の形成1

20

ラテックス1を420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液1166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8～10.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム・6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。10分間攪拌した後に84℃まで昇温し、融着粒子の生成（粒径成長時間90分）を行った。

【0137】

その状態で、「コールターカウンター TA-II」にて融着粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が6.1μmになった時点で、ポリエステル含有樹脂スラリーA（シェル粒子）をコアラテックス（コア粒子）総量（固形分）の15%に相当する量で3gの界面活性剤をイオン交換水1000mlに溶解した水溶液と共に分散させた後、15gの凝集剤（塩化マグネシウム・6水和物）をイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を滴下しながら約4時間攪拌した。次いで、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度95℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた（熟成工程）。その後、30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した融着粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、40℃の温風で乾燥することにより、トナー粒子を得た。

30

【0138】

40

この着色粒子とシリカ微粒子R805（前出）1.0部とをヘンシェルミキサーで混合し、重合法カラートナー1を得た。

【0139】

（トナー粒子の作製2）

コア粒子の形成2

ラテックス1を420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液1166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を30℃に調整した後、塩化マグネシウム・6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した（このときpHは5～6であった）。10分間放置し

50

た後に 84℃まで昇温し、融着粒子の生成（粒径成長時間 90 分）を行った。

【0140】

この後の操作はトナー粒子の作製 1 と同様にして重合法カラートナー 2 を得た。

【0141】

〔現像、評価〕

以上のようにして得られた現像剤 1～37 の各々について、定着器の構成が下記のような構成に変更されたデジタル複写機「Konica 7075」（コニカ（株）製）を用い、常温常湿環境下（温度 25℃、相対湿度 55%）で紙及び OHP 上に実写テストを行うことにより、（1）色再現性、（2）透明性、（3）耐光性及び（7）耐熱湿性について評価を行った。現像条件は以下に示す通りである。

10

【0142】

（現像条件）

感光体表面電位：-700V、DC バイアス：-500V、Dsd（感光体と現像スリーブ間距離）：600μm、現像剤層規制：磁性 H-Cut 方式、現像剤層厚：700μm、現像スリーブ径：40mm。

【0143】

（定着器）

定着器としては熱ロール定着方式のものをを用いた。具体的には中央部にヒーターを内蔵するアルミ合金からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝1.0mm、全幅＝310mm）の芯金表面を、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）の厚み 120μm のチューブで被覆することにより加熱ローラーを構成し、鉄からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコーンゴム（アスカ C 硬度 48、厚み 2mm）で被覆することにより加圧ローラーを構成し、当該加熱ローラーと当該加圧ローラーとを 150N の荷重により当接させて 5.8mm 幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を 480mm/sec に設定した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリジフェニルシリコーン（20℃の粘度が 10Pa・s のもの）を含浸したウェット方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度 175℃）。なお、シリコーンオイルの塗布量は 0.1mg/A4 とした。

20

【0144】

（1）色再現性

コピー用紙上の単色画像の色再現性を、10 人のモニターによる目視評価により下記評価基準に従って評価した。なお、トナー付着量は 0.7±0.05（mg/cm²）の範囲で評価した。結果を下記表 1 に示す。

30

【0145】

- ◎：色再現性が特に優れている（鮮やかな色）
- ：色再現性に優れている
- △：多少の色汚染があるレベル（若干濁りのある色）
- ×：色汚染大で画像品質上問題あり。

【0146】

（2）透明性

画像の透明性については、透過画像（OHP 画像）を作製し、定着された画像について、日立製作所製「330 型自記分光光度計」によりトナーが担持されていない OHP シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、650nm と 540nm での分光透過率の差を求め、OHP 画像の透過性を下記のようにランク評価した。この値が 70% 以上である場合、良好な透過性であると判断し得る。なお、トナー付着量は 0.7±0.05（mg/cm²）の範囲で評価した。

40

【0147】

- ◎：90% 以上
- ：80%～90% 未満

50

△：70%～80%未満

×：70%未満。

【0148】

(3) 耐光性

耐光性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター（アトラス C. 165）を用いて、画像にキセノン光（7万ルクス）を14日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310 TR）を用いて測定した。評価結果を下記表1に示す。

【0149】

10

◎◎：色素残存率が98%以上

◎：色素残存率が95～98%

○：色素残存率が90～95%未満

△：色素残存率が80～90%未満

×：色素残存率が80%未満

(4) 耐熱湿性

耐熱湿性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定し、50℃、80%RHの条件化で14日間保存した後、再び画像濃度 C_f を測定し、前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310 TR）を用いて測定した。また目視により色の変化を観察した。評価結果を下記表1に示す。

20

【0150】

◎◎：色素残存率が95%以上

◎：色素残存率が90～95%

○：色素残存率が80～90%未満

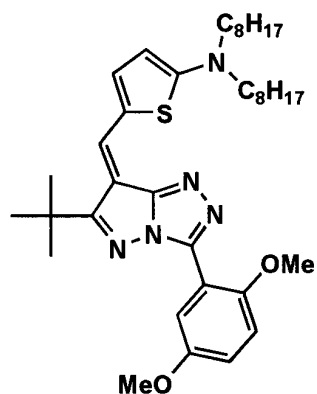
△：色素残存率が80%未満で目視により若干色が濁って見える

×：色素残存率が80%未満で目視により色が濁って見える

【0151】

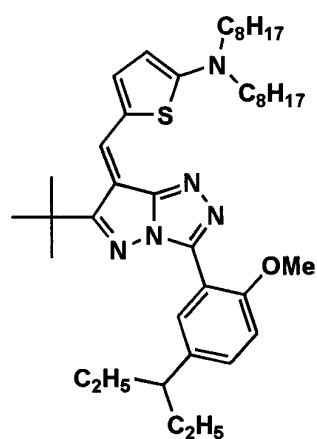
【化 1 5】

比較色素A(特開2007-34264号公報記載化合物)



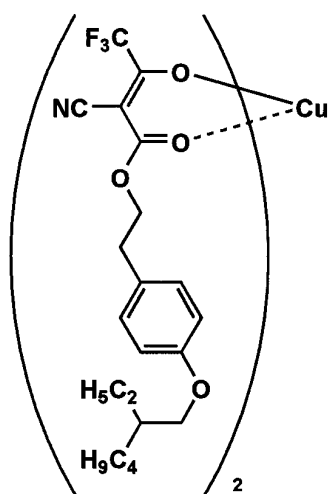
10

比較色素B(特開2006-350300号公報記載化合物)

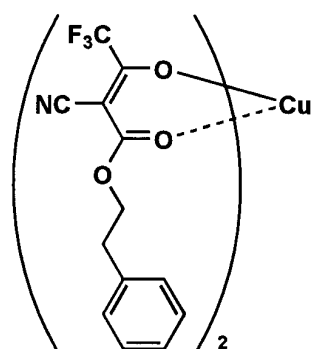


20

比較1



比較2



30

40

【0 1 5 2】

【表 1】

現像剤 No.	着色剤	銅化合物	色再現性	透明性	耐光性	耐熱湿性	製造方法	備 考
1	D X-1	なし	△	◎	×	△	粉碎法	比 較
2	D X-1	(1)-5	◎	◎	◎	◎	粉碎法	本発明
3	D X-3	(1)-15	○	◎	◎	◎	粉碎法	本発明
4	D X-5	(1)-17	◎	◎	◎	◎◎	粉碎法	本発明
5	比較色素 A	(1)-17	○	○	◎	◎	粉碎法	比 較
6	D X-5	比較 1	○	◎	○	△	粉碎法	比 較
7	D X-11	(1)-2	○	◎	◎	◎	重合法 1	本発明
8	D X-13	(1)-16	◎	◎	◎	◎	重合法 1	本発明
9	D X-13	比較 1	○	◎	○	△	重合法 1	比 較
10	比較色素 B	(1)-16	○	○	○	○	重合法 1	比 較
11	D X-2	(1)-7	◎	◎	◎	○	重合法 2	本発明
12	D X-5	(1)-17	◎	◎	◎	◎◎	重合法 2	本発明
13	D X-7	(1)-18	◎	◎	◎	◎	重合法 2	本発明
14	D X-10	(1)-20	○	◎	◎	○	重合法 2	本発明
15	D X-13	(1)-21	◎	◎	◎	◎	重合法 2	本発明
16	D X-14	(1)-27	○	◎	○	◎	重合法 2	本発明
17	D X-16	(1)-32	○	◎	◎	◎	重合法 2	本発明
18	D X-17	(1)-36	○	◎	○	◎	重合法 2	本発明
19	D X-18	(1)-40	○	◎	◎	◎	重合法 2	本発明
20	D X-5	(1)-17	◎	◎	◎◎	◎◎	重合法 2	本発明
21	D X-5	(1)-17	○	◎	○	◎	重合法 2	本発明
22	D X-5	比較 1	○	◎	△	△	重合法 2	比 較
23	比較色素 A	(1)-17	△	○	△	○	重合法 2	比 較
24	比較色素 A	比較 2	△	○	×	×	重合法 2	比 較

【0153】

(但し、現像剤 No. 20 : 銅錯体化合物を着色剤に対して 2 倍モル添加、現像剤 No. 21 : 銅錯体化合物を着色剤に対し 0.8 倍モル添加、それ以外は着色剤に対し銅錯体化合物が同モル添加である。)

表 1 の結果から分かるように、本発明の着色剤及び銅化合物を用いることにより、製造方法に拘わらず耐光性、耐熱湿性に優れたトナーが得られることが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 石代 圭子
東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
- (72)発明者 岩本 良平
東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
- (72)発明者 中原 一成
東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開2007-140478 (JP, A)
特開2006-350300 (JP, A)
特開2007-034264 (JP, A)
特開2007-316273 (JP, A)
米国特許出願公開第2006/0093935 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/09