

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6765899号  
(P6765899)

(45) 発行日 令和2年10月7日(2020.10.7)

(24) 登録日 令和2年9月18日(2020.9.18)

(51) Int.Cl.	F 1
G03G 9/09 (2006.01)	GO 3 G 9/09
G03G 9/097 (2006.01)	GO 3 G 9/097 3 6 5
G03G 9/087 (2006.01)	GO 3 G 9/087 3 2 5
G03G 9/08 (2006.01)	GO 3 G 9/087 3 3 1
	GO 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 15 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2016-166157 (P2016-166157)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成28年8月26日(2016.8.26)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2017-49581 (P2017-49581A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成29年3月9日(2017.3.9)	(72) 発明者	吉田 祐 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
審査請求日	令和1年8月22日(2019.8.22)	(72) 発明者	照井 雄平 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
(31) 優先権主張番号	特願2015-171911 (P2015-171911)		
(32) 優先日	平成27年9月1日(2015.9.1)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー、トナーの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結着樹脂、顔料、顔料分散剤、及び、定着助剤を含有するトナー粒子を有するトナーであつて、

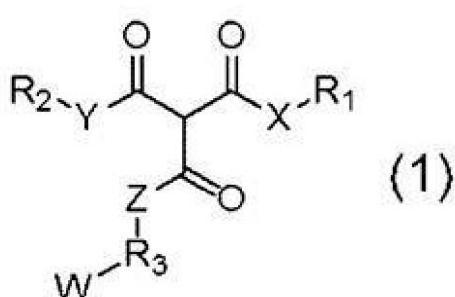
該顔料分散剤が、

下記式(1)で示される構造又はその互変異性体と、

ポリマー部と

を有し、

## 【化1】



(式(1)中、

10

20

X、Y及びZは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、又は、-NR<sub>4</sub>-を示す。

R<sub>4</sub>は、水素原子、又は、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐のアルキル基を示す。

R<sub>1</sub>は、置換若しくは無置換のフェニル基、多環芳香族基、又は、複素環基を示す。

R<sub>2</sub>は、水素原子、置換若しくは無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

R<sub>3</sub>は、置換若しくは無置換のフェニレン基、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、又は、炭素数1～18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。 10

Wは、ポリマー部との連結基を示す。

該置換のフェニル基の置換基及び該置換のフェニレン基の置換基は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基、又は、ウレイド基である。

前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又は、アントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

該複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノン、又は、フタルイミドから水素原子を1つ除いて導かれる基である。 )

該結着樹脂及び該定着助剤が、下記式(2)を満たし、 20

(TgA - TgB) 5.0 (2)

(式(2)中、

TgAは、該結着樹脂の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度Tgの値を示す。

TgBは、該結着樹脂と該定着助剤とを9:1の質量比で混合した樹脂混合物の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度Tgの値を示す。 )

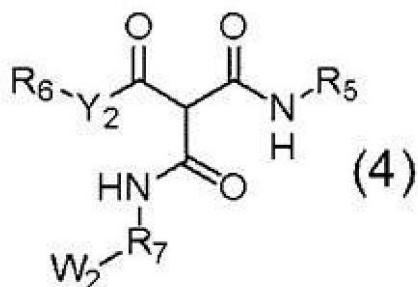
該顔料分散剤の疎水性パラメータHP1と該定着助剤の疎水性パラメータHP2との差(HP1 - HP2)が、-0.26以上0.15以下であることを特徴とするトナー。(該HP1は、該顔料分散剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該顔料分散剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。

該HP2は、該定着助剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該定着助剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。 ) 30

【請求項2】

前記式(1)で示される構造又はその互変異性体が、下記式(4)で示される構造又はその互変異性体である請求項1に記載のトナー。

【化2】



(式(4)中、

Y<sub>2</sub>は、-O-、メチレン基、又は、-NH-を示す。

R<sub>6</sub>は、水素原子、置換若しくは無置換のフェニル基、アラルキル基、又は、炭素数1～18の直鎖若しくは分岐のアルキル基を示す。

R<sub>5</sub>は、置換若しくは無置換のフェニル基、多環芳香族基、又は、複素環基を示す。

R<sub>7</sub>は、炭素数1～8の直鎖若しくは分岐アルキレン基、炭素数1～8のアルキレン基 50

の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基、又は、置換若しくは無置換のフェニレン基を示す。

W<sub>2</sub>は、ポリマー部との連結基を示す。

該連結基は、エステル結合、又は、アミド結合である。

該置換のフェニル基の置換基及び該置換のフェニレン基の置換基は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基、又は、ウレイド基である。

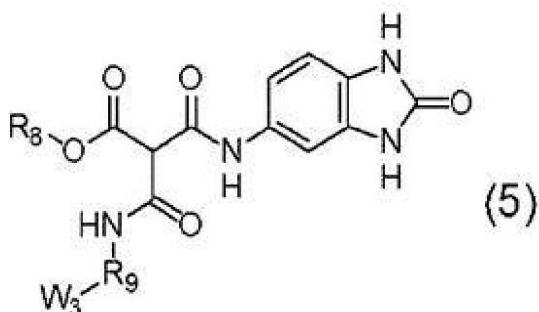
該多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又は、アントラキノンから水素原子を1つ除いて導かれる基である。

該複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノン、又は、フタルイミドから水素原子を1つ除いて導かれる基である。 ) 10

【請求項3】

前記式(4)で示される構造又はその互変異性体が、下記式(5)で示される構造又はその互変異性体である請求項2に記載のトナー。

【化3】



20

(式(5)中、

R<sub>8</sub>は、炭素数2～12のアルキル基、又は、ベンジル基を示す。

R<sub>9</sub>は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

W<sub>3</sub>は、ポリマー部との連結基を示す。

30

該連結基は、エステル結合、又は、アミド結合である。 )

【請求項4】

前記定着助剤の融点が、55以上100以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記顔料に対する前記顔料分散剤の吸着率が、80.0%以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

(該吸着率は、スチレン16.0質量部及びn-ブチルアクリレート4.0質量部を混合してなる溶媒20.0質量部、前記顔料分散剤0.1質量部、並びに、前記顔料1.0質量部を混合したときの、前記顔料に対する前記顔料分散剤の吸着率を示す。 ) 40

【請求項6】

前記顔料分散剤の重量平均分子量が、10000以上50000以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】

前記定着助剤の含有量が、前記結着樹脂と前記定着助剤との総量に対して、0.5質量%以上20.0質量%以下である請求項1～6のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項8】

前記顔料分散剤の含有量が、前記顔料に対して、1.0質量%以上50.0質量%以下である請求項1～7のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項9】

50



(式(1)中、

X、Y及びZは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、又は、-NR<sub>4</sub>-を示す。

R<sub>4</sub>は、水素原子、又は、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐のアルキル基を示す。

R<sub>1</sub>は、置換若しくは無置換のフェニル基、多環芳香族基、又は、複素環基を示す。

R<sub>2</sub>は、水素原子、置換若しくは無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～18のアルキル基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

R<sub>3</sub>は、置換若しくは無置換のフェニレン基、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、又は、炭素数1～18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。 10

Wは、ポリマー部との連結基を示す。

該置換のフェニル基の置換基及び該置換のフェニレン基の置換基は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基、又は、ウレイド基である。

前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又は、アントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

該複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノン、又は、フタルイミドから水素原子を1つ除いて導かれる基である。 20

該結着樹脂及び該添加剤が、下記式(2)を満たし、

$$(TgA - TgB) = 5.0 \quad (2)$$

(式(2)中、

TgAは、該結着樹脂の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度Tgの値を示す。

TgBは、該結着樹脂と該添加剤とを9:1の質量比で混合した樹脂混合物の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度Tgの値を示す。)

該顔料分散剤の疎水性パラメータHP1と該添加剤の疎水性パラメータHP2との差(HP1 - HP2)が、-0.26以上0.15以下であることを特徴とするトナー。(該HP1は、該顔料分散剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該顔料分散剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。 30

該HP2は、該添加剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該添加剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。)

#### 【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、及びトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナー、トナーの製造方法に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

近年、プリンター等において、小型化や省エネルギー化の要求が高まっている。小型化を行うためには、トナーの着色力を向上させて、少ないトナー量で画像形成することで、トナー容器を小型化するという手法がある。 40

##### 【0003】

トナーの着色力を向上させるため、顔料の分散性を向上させる検討が行なわれ、その方法として、顔料に吸着する部位と顔料の分散媒と馴染みが良い高分子部位を有する顔料分散剤を用いる技術がある。特許文献1には、酸、又は塩基性部位を有する櫛型ポリマー分散剤としてSolisperse(登録商標)(Lubrizol社製)を用いた例が記載されている。また、特許文献2には、顔料分散剤として、色材骨格がポリマーに結合した分散剤を用いた例が記載されている。

##### 【0004】

一方、省エネルギー化を達成するために、トナーの特性として、低温定着性の向上が求められている。そこで種々の定着助剤を用いて低温定着性を向上させる検討が行われている。特許文献3では定着助剤として可塑効果の高いワックスをトナーに導入することによって、低温定着性の向上させることができることが記載されている。特許文献4には、定着助剤として結晶性ポリエステルを使用したトナーが提案され、低温定着性と耐熱保存性の両立を可能としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第99/42532号

10

【特許文献2】特開2003-238837号公報

【特許文献3】特開2015-11255号公報

【特許文献4】特開2015-72442号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、さらなる着色力の向上が求められている。本発明者らの検討の結果、特許文献1や2の顔料分散剤では顔料への吸着性能や顔料分散性の維持が十分ではない場合があることがわかった。また、より低温での定着性と高い温度における保存性能が求められており、特許文献3や特許文献4のようなトナーを用いた場合、定着性と耐熱保存性が十分ではない場合があることがわかった。

20

【0007】

本発明は、着色力のさらなる向上を可能とし、高いレベルでの低温定着性と耐熱保存性の両立が可能なトナー、及びその製造方法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】

【0008】

結着樹脂、顔料、顔料分散剤、及び、定着助剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該顔料分散剤が、

下記式(1)で示される構造又はその互変異性体と、

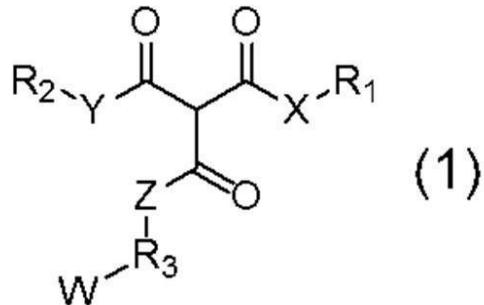
30

ポリマー部と

を有し、

【0009】

【化1】



40

【0010】

(式(1)中、

X、Y及びZは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、又は、-NR<sub>4</sub>-を示す。

R<sub>4</sub>は、水素原子、又は、炭素数1~4の直鎖若しくは分岐のアルキル基を示す。

R<sub>1</sub>は、置換若しくは無置換のフェニル基、多環芳香族基、又は、複素環基を示す。

R<sub>2</sub>は、水素原子、置換若しくは無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18

50

の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は、炭素数1～18のアルキル基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

$R_3$ は、置換若しくは無置換のフェニレン基、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、又は、炭素数1～18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

Wは、ポリマー部との連結基を示す。

該置換のフェニル基の置換基及び該置換のフェニレン基の置換基は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基、又は、ウレイド基である。

前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又は、アントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

該複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノン、又は、フタルイミドから水素原子を1つ除いて導かれる基である。)

#### 【0011】

該結着樹脂及び該定着助剤が、下記式(2)を満たし、

$$(TgA - TgB) = 5.0 \quad (2)$$

(式(2)中、

$TgA$ は、該結着樹脂の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度 $Tg$ の値を示す。

$TgB$ は、該結着樹脂と該定着助剤とを9:1の質量比で混合した樹脂混合物の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度 $Tg$ の値を示す。)

#### 【0012】

該顔料分散剤の疎水性パラメータHP1と該定着助剤の疎水性パラメータHP2との差( $HP1 - HP2$ )が、-0.26以上0.15以下であることを特徴とするトナー。

(該HP1は、該顔料分散剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該顔料分散剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。

該HP2は、該定着助剤0.01質量部及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の該定着助剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。)

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、着色力のさらなる向上を可能とし、高いレベルでの低温定着性と耐熱保存性の両立が可能なトナー、及びその製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下に本発明のトナーについて具体的に説明する。

#### 【0015】

本発明のトナーは、結着樹脂、定着助剤(添加剤)、顔料、顔料分散剤を有するトナー粒子を有する。顔料分散剤が、式(1)で示される構造(顔料吸着部位)がポリマー部に結合した構造を有し、結着樹脂と定着助剤が式(2)を満たし、顔料分散剤の疎水性パラメータHP1、定着助剤の疎水性パラメータHP2が式(3)を満たすことを特徴とする。

#### 【0016】

上記特徴により、高い着色力と、低温定着性と耐熱保存性に優れたトナーが得られる。その理由について、本発明者らは以下のように考えられる。

#### 【0017】

顔料分散剤の顔料吸着部位として作用する式(1)で示される構造は、トリケトン構造を中心として、3方向へ分子鎖が伸びた構造を取り得ることが予想される。そのため、顔料に対して複数点で吸着でき、また顔料の官能基に合わせて吸着の向きを自在に変化できると考えられる。その一方で、分子内でケト-エノール異性を起こすことができ、異性化

によって化合物の平面を伸ばすことが可能である。したがって、顔料分散剤は、顔料表面に吸着後、顔料表面の官能基との相互作用により構造異性を起こし、吸着部位の平面性が向上するため強固に顔料に吸着できると考えられる。そのため、このような高い吸着性を有する顔料分散剤を用いた場合、顔料の分散性が向上し、着色力が向上すると考えられる。

【0018】

定着助剤がトナー粒子の表面近傍に存在するトナーを高温で保存した場合、定着助剤がトナー粒子の表面に染み出ることによって、トナー粒子間での融着の発生など、耐熱保存性の低下が生じやすい。本発明のトナーでは以下のような要因によって定着助剤が表面近傍に存在しにくくなっている、優れた耐熱保存性が発現されると考えられる。 10

【0019】

顔料分散剤と定着助剤との親和性が高い場合、顔料分散剤と定着助剤はトナー粒子中でより近い位置に存在し易くなることが考えられる。その結果、定着助剤が顔料分散剤を介して顔料の周辺に固定化されるため、トナー粒子の表面への定着助剤の偏在を抑制するものと考えられる。顔料分散剤と定着助剤の疎水性パラメータが、式(3)を満たすように制御することによって親和性が向上し、前述のような作用によって、耐熱保存性が向上すると考えられる。

【0020】

しかしながら、従来の顔料分散剤を用いた場合、吸着性能が低く、顔料吸着部位の一部が顔料から外れてしまう場合がある。外れた顔料吸着部位は、定着助剤との親和性が低く、局所的に定着助剤が顔料分散剤に近づきにくい状態になると考えられる。そのため、十分に定着助剤を顔料周辺に固定化することができないと考えられる。一方、顔料吸着部位として式(1)で示される構造を有する場合、前述の通り高い吸着性能を持つため、顔料分散剤と定着助剤との親和性が高く、式(3)の関係を満たすため、本発明の効果を発現するに至ったと考えられる。 20

【0021】

本発明において、結着樹脂と定着助剤(添加剤)が下記式(2)を満たす。

$$(TgA - TgB) = 5.0 \quad (2)$$

(式(2)中、 $TgA$ は、結着樹脂の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度 $Tg$ の値を示す。) 30

$TgB$ は、結着樹脂と定着助剤とを9:1の質量比で混合した樹脂混合物の示差走査熱量分析におけるガラス転移温度 $Tg$ の値を示す。)

【0022】

$TgB$ は、定着助剤が結着樹脂と熱溶融した際の結着樹脂の $Tg$ を表し、定着助剤と熱溶融する前の $Tg$ ( $TgA$ )との差が大きいほど、定着助剤の可塑効果が大きいと考えられる。( $TgA - TgB$ )が5以上である場合、前述のような理由から、定着時においても大きい可塑効果を示し、低温定着性が向上する。 $(TgA - TgB)$ のより好ましい範囲としては( $TgA - TgB$ )7.0である。 $TgA$ 、 $TgB$ は、結着樹脂および定着助剤の組成、分子量を変更することにより制御できる。 40

【0023】

本発明において、顔料分散剤の疎水性パラメータ $HP1$ 、定着助剤(添加剤)の疎水性パラメータ $HP2$ が、下記式(3)を満たす。

$$-0.26 \quad (HP1 - HP2) = 0.15 \quad (3)$$

(式(3)中、 $HP1$ は、顔料分散剤0.01質量部、及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の顔料分散剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。)

$HP2$ は、定着助剤0.01質量部、及びクロロホルム1.48質量部を含む溶液にヘプタンを添加した際の定着助剤の析出点におけるヘプタンの体積分率を示す。)

【0024】

疎水性パラメータは後述する方法によって測定することができる。疎水性パラメータは 50

顔料分散剤及び定着助剤の疎水性の度合いを数値化したものであり、顔料分散剤と定着助剤の疎水性パラメータの値が近いほど互いの親和性が高くなると考えられる。

【0025】

差(HP1 - HP2)が-0.26以上0.15以下である場合、前述のようなメカニズムによって耐熱保存性が向上する。差(HP1 - HP2)のより好ましい範囲は、-0.20以上0.10以下である。

【0026】

HP1は、主に顔料分散剤のポリマー部の組成を変更することにより、制御することが可能である。HP2は、主に定着助剤の組成を変更することにより制御することが可能である。

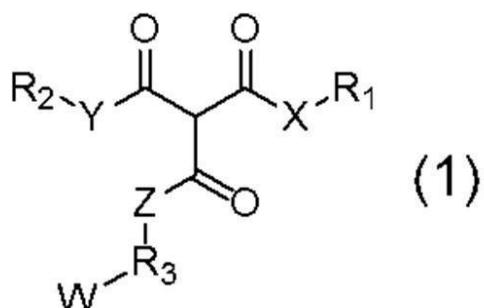
10

【0027】

本発明の顔料分散剤は、顔料との吸着性の高い顔料吸着部と、ポリマー部と、を有する。顔料吸着部位の顔料への吸着性能が高いほど顔料分散に対して有効に働く成分が増えると考えられる。顔料分散剤は、下記式(1)で示される構造と、ポリマー部とを有する。

【0028】

【化2】



20

【0029】

(式(1)中、

X、Y、Zは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、-NR<sub>4</sub>-のいずれかである。R<sub>4</sub>は、水素原子、または、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。R<sub>1</sub>は、置換または無置換のフェニル基、多環芳香族基、若しくは、複素環基を示す。R<sub>2</sub>は、水素原子、置換または無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、若しくは、炭素数1~18のアルキル基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

30

R<sub>3</sub>は、置換または無置換のフェニレン基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、若しくは、炭素数1~18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

Wは、ポリマー部との連結基を示す。

置換フェニル基の置換基、置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

40

多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンまたはアントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノンまたはフタルイミドから水素原子1つ除いて導かれる基である。)

【0030】

式(1)中のR<sub>1</sub>は、主に、顔料との-相互作用を担う部位である。そのため、R<sub>1</sub>は、平面性を有する化合物が好ましい。その中でも、複素環化合物や極性基で置換された芳香族性化合物は、平面性と水素結合性を併せ持つため好ましい。より好ましくは

50

、R<sub>1</sub>は、多環芳香族のうち、ベンズイミダゾリノン構造である。ベンズイミダゾリノン構造は、構造平面性が高く且つ強い水素結合性を併せ持つため、顔料へ高吸着性を示し、着色力がより向上する。

【0031】

X、Y、Zは上記で挙げた基であれば良いが、X、Y、Zのうち、2ヶ所以上が-NH-であると化合物の構造安定性が向上するため好ましい。特に、XとZが-NH-であることが好ましい。その理由は、Xが-NH-の場合にはアミド結合を形成し、顔料への吸着がより向上しやすい。また、Zは製造上、-NH-であることが好ましい。なお、Yは、R<sub>2</sub>の構造を多様化する上で、-O-が好ましい。

【0032】

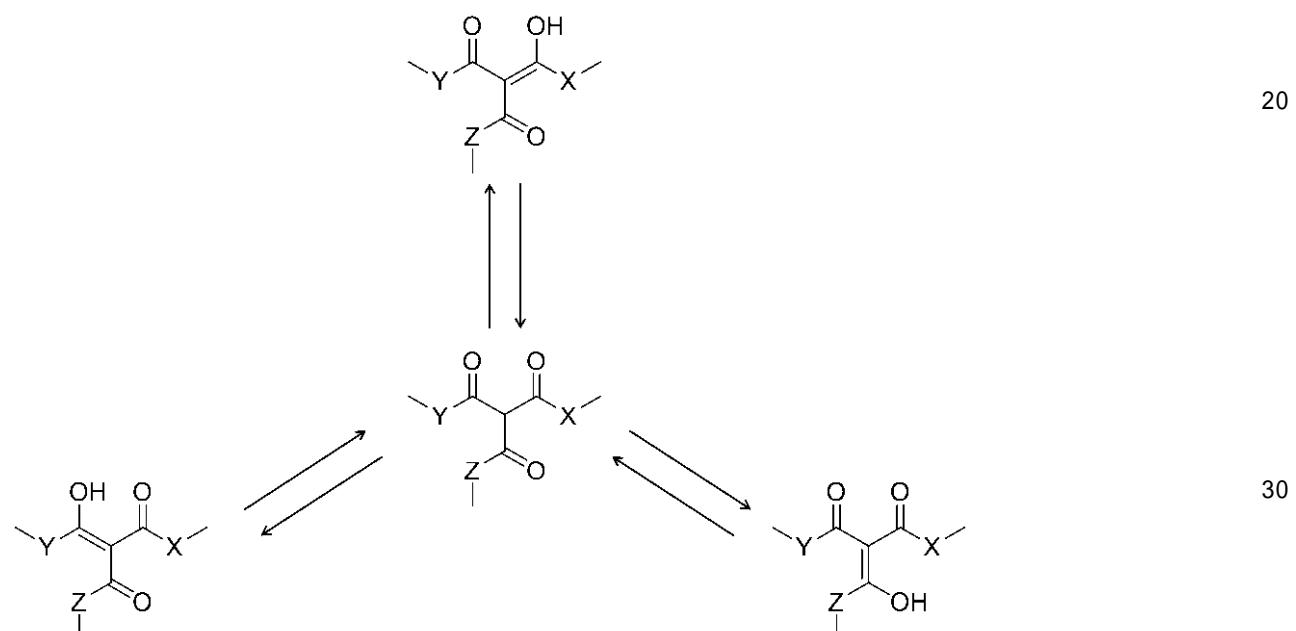
Wはポリマー部への連結基であり、製造容易性の観点からアミド結合かエステル結合であることが好ましい。

【0033】

式(1)で示される構造は、下記のような互変異性の構造を取り得る。これらの互変異性体についても本発明で用いる顔料分散剤の範囲内である。

【0034】

【化3】



【0035】

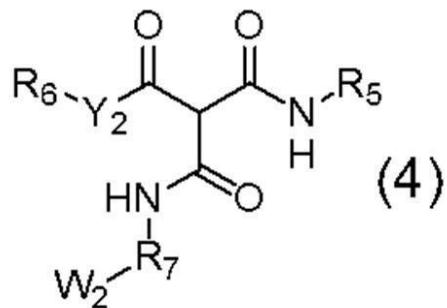
本発明における顔料吸着部位の吸着作用は、ケトン、アミド、エステルのような極性基による水素結合作用と芳香族構造に由来するπ-相互作用である。この顔料分散剤の顔料吸着部位は、式(1)で表わされるようにトリケトン構造を分子内に含むことが特徴である。トリケトン構造が化学的に安定して存在するには、3つのケトンは異なる方向を向く必要があり、吸着点を3点有する必要がある。また、トリケトンの状態では分子の共役性が低いため、顔料吸着部位は柔軟性が高く構造の自由度も高いと推測される。一方、本発明の顔料吸着部位は分子内ケト-エノール異性構造を取り得る。その場合、顔料吸着部位の平面性が大幅に向上する。したがって、吸着の対象となる顔料に合わせて、結合の向きを自在に調整でき、且つ吸着後は構造異性を起こすことによって安定的に吸着できるため、顔料に対する吸着性能が向上していると考えられる。

【0036】

式(1)で示される構造は、下記式(4)で示される構造であることが好ましい。

【0037】

【化 4】



10

【 0 0 3 8 】

(式(4)中、

Y<sub>2</sub> は、 - O - 、メチレン基、又は、 - NH - を示す。

$R_6$  は、水素原子、置換若しくは無置換のフェニル基、アラルキル基、又は、炭素数 1 ~ 18 の直鎖若しくは分岐のアルキル基を示す。

$R_5$  は、置換若しくは無置換のフェニル基、多環芳香族基、又は、複素環基を示す。

$R_7$  は、炭素数 1 ~ 8 の直鎖 若しくは 分岐アルキレン基、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基の主鎖中のメチレン基をエーテル結合、エステル結合 若しくは アミド結合に置き換えて導かれる 2 倍の基、又は、置換 若しくは 無置換のフェニレン基を示す。

W<sub>2</sub> は、ポリマー部との連結基を示す。

20

該連結基は、エステル結合、又は、アミド結合である。

該置換のフェニル基の置換基及び該置換のフェニレン基の置換基は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基、又は、ウレイド基である。

該多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、又は、アントラキノンから水素原子を1つ除いて導かれる基である。

該複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノン、又は、フタルイミドから水素原子を1つ除いて導かれる基である。)

〔 0 0 3 9 〕

30

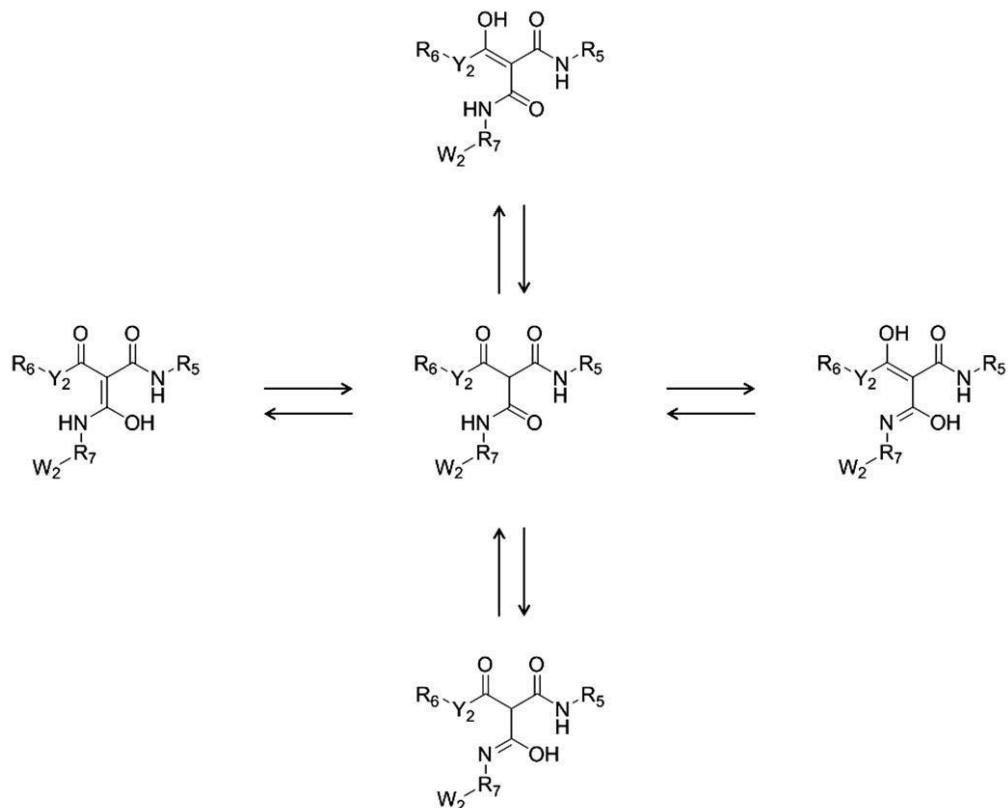
式(4)で示される構造を有する場合、顔料への水素結合性がより強くなり、顔料への吸着性が高くなることによって着色力、耐熱保存性が向上し易くなる。

(0040)

式(4)で示される構造は、下記のような互変異性の構造を取り得る。

( 0 0 4 1 )

## 【化5】

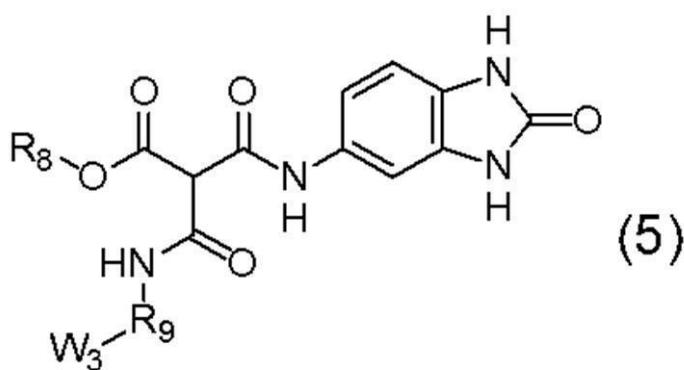


## 【0042】

式(4)で示される構造は、さらに、下記式(5)で示される構造であることが好ましい。

## 【0043】

## 【化6】



## 【0044】

(式(5)中、

R<sub>8</sub>は、炭素数2～12のアルキル基、又は、ベンジル基を示す。

R<sub>9</sub>は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

W<sub>3</sub>は、ポリマー部との連結基を示す。

該連結基は、エステル結合、又は、アミド結合である。)

## 【0045】

R<sub>9</sub>が炭素数2～4のアルキレン基であると、顔料吸着部位は良好な溶解性を示すため、顔料吸着部位の凝集を抑制し、着色力が向上しやすい。

## 【0046】

R<sub>8</sub>が、炭素数1～12のアルキル基またはベンジル基であることにより、嵩高くない

基であり、顔料への吸着を阻害しにくくなる。これにより、顔料への吸着率を維持できるため、良好な着色力が得られやすい。

【0047】

式(5)で示される構造は、ベンズイミダゾリノン構造を有している(式(1)中のR<sub>1</sub>に相当する部位)。上述の通り、ベンズイミダゾリノン構造によって、顔料へ高吸着性を示し、着色力がより向上する。

【0048】

以上のことから、式(5)で示される構造を有することによって、顔料に対する水素結合作用と相互作用が強くなり、より顔料に吸着し易くなる。その結果、着色力、耐熱保存性が向上し易くなる。

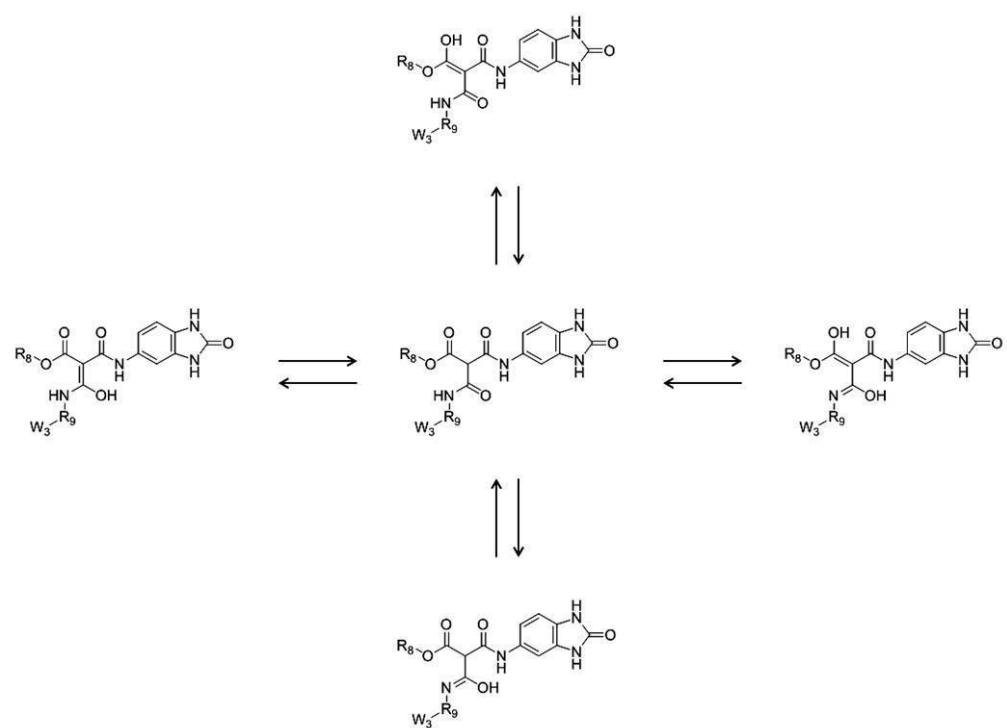
10

【0049】

式(5)で示される構造は、下記のような互変異性の構造を取り得る。

【0050】

【化7】

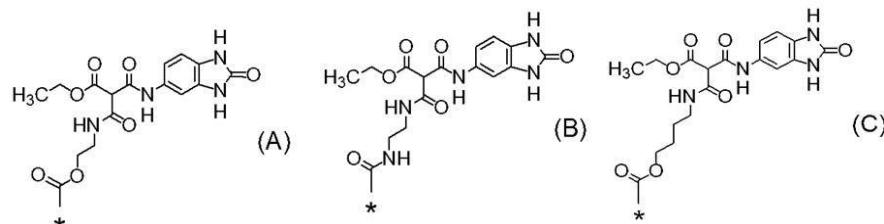


【0051】

式(1)で示される構造の具体例を以下に示す。ただし、本発明で用いられる顔料分散剤の顔料吸着部位はこれに限定されるものではない。

【0052】

【化8】



【0053】

(式(A)～(C)中、\*はポリマー部との結合部位を表す。)

【0054】

本発明で用いる顔料分散剤は、式(1)で示される構造(顔料吸着部位)のうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0055】

次に、式(1)で示される構造のW(連結基)に結合するポリマー部について説明する。ポリマー部は、分散部位として作用する。このポリマー部は、分散媒に親和性を示すポリマーであり、汎用性が高いモノマーを使用して得られるものであることが好ましい。好ましくは、ポリマー部が、汎用性が高いモノマーを使用して得られるビニル系共重合体構造、あるいはポリエステル構造である。さまざまなモノマー種から自由に選択することによって、ポリマー部のSP値(溶解度パラメータ)を媒体のそれに近づけることが可能であり、分散効果を発現させやすい。また、ビニル系共重合体構造の場合には吸着部位を有する化合物が重合性官能基を有する場合に分散剤の製造が容易となるため好ましい。

## 【0056】

10

本発明に用いる顔料分散剤の分散部位がビニル系共重合体構造である場合は、芳香族ビニルモノマー、アクリル酸系モノマー及びメタクリル酸系モノマーの少なくともいずれかを有する組成物の重合物であるビニル系共重合体構造であることが好ましい。

## 【0057】

芳香族ビニルモノマーの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレンなどを挙げることができる。

## 【0058】

アクリル酸系モノマーの具体例としては、アクリル酸、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2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジルなどが挙げられる。メタクリル酸系モノマーの具体例としては、メタクリル酸、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2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジルなどが挙げられる。

20

## 【0059】

これらの芳香族ビニルモノマー、アクリル酸系モノマー、メタクリル酸系モノマーは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、使用する媒体によって適宜選択すればよい。

30

## 【0060】

本発明に用いる顔料分散剤の分散部位がポリエステル構造である場合は、ポリエステル構造は、多価カルボン酸に由来するユニットと、ポリオールに由来するユニットを有する。多価カルボン酸としてはシウ酸、グルタル酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、-メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリジン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸が挙げられる。また、ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えは、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレンテトラカルボン酸等が挙げられる。

40

## 【0061】

ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタ

50

ンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペニタエリスリトール、ジペニタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールA酸化工チレン付加物、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA酸化工チレン付加物、水素化ビスフェノールA酸化プロピレン付加物などが挙げられる。

## 【0062】

上記モノマーの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、分散媒に合わせてポリマーの構成は適宜選択すれば良い。

## 【0063】

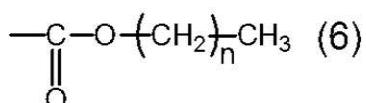
さらに分散部位としては、ポリエステル単位とビニル系共重合体単位とを有する複合ポリマーであってもよい。具体的には、ポリエステル主鎖にビニル系ポリマー単位がグラフト化した複合ポリマー、あるいはポリエステル単位とビニル系ポリマー単位がブロックで結合した構造を有する複合ポリマーを挙げができる。その際、吸着部位(式(1))で示される構造)はポリエステル単位、ビニル系ポリマー単位のどちらに結合していてよい。

## 【0064】

本発明の顔料分散剤は、さらに、下記式(6)で示されるアルコキシカルボニル基を有することが好ましい。このとき、顔料分散剤1分子当たりの下記式(6)で示されるアルコキシカルボニル基の個数が、4以上10以下であることが好ましい。

## 【0065】

## 【化9】



10

20

30

## 【0066】

(式(6)中、nは、3以上21以下の整数を表す。)

## 【0067】

上記アルコキシカルボニル基の個数が4以上である場合、定着助剤との親和性が良くなるため、耐熱保存性が向上しやすく、好ましい。nが3以上である場合も同様に耐熱性が向上しやすく、好ましい。上記アルコキシカルボニル基の個数が10以下である場合、顔料に対する吸着性能を損ないにくいため、着色力が向上しやすく、好ましい。nが21以下である場合も同様に着色力が向上しやすく、好ましい。

## 【0068】

40

上記アルコキシカルボニル基の個数のより好ましい範囲は4以上8以下である。上記アルコキシカルボニル基の個数は顔料分散剤の合成時における単量体の仕込み比や分子量を調整することで制御できる。

## 【0069】

続いて、本発明で用いる顔料分散剤を作製する方法について説明する。顔料分散剤は、式(1)で示される構造である顔料吸着部位に重合性官能基を導入した化合物と、ポリマー部に由来するモノマーとを共重合するか、予めポリマー部に由来するモノマーを重合したポリマー部に顔料吸着部位を導入することにより得ることができる。どちらの方法においても、従来公知の合成方法、重合方法によって得ることが可能である。

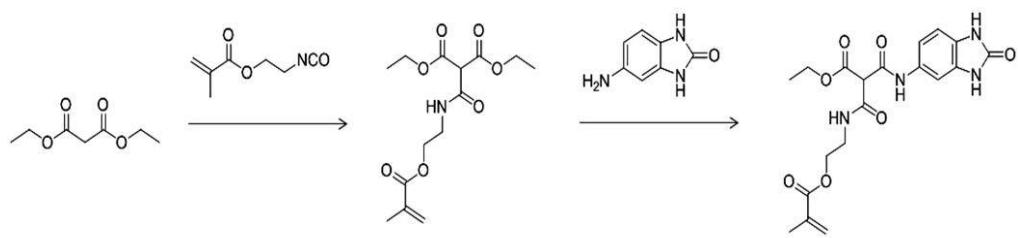
## 【0070】

50

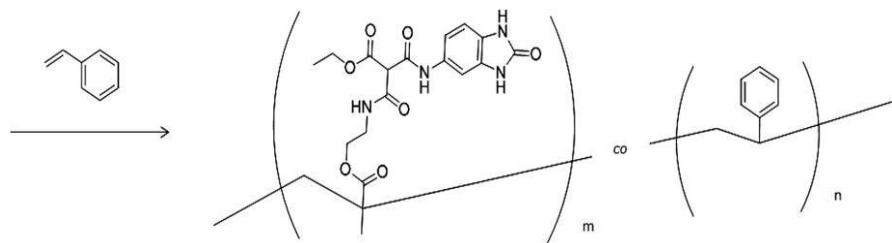
例えば、以下に示すスキームに従って合成することができる。

【0071】

【化10】



10



【0072】

(上記スキーム中、「-co-」は共重合を意味し、m、nはそれぞれの構造単位の繰り返しを表わす。)

20

【0073】

上記スキームの重合性官能基が導入された顔料吸着部位は、ラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの従来公知の方法によってポリマー部に由来するモノマーと重合し、顔料分散剤とすることができます。顔料分散剤中に、顔料吸着部位とポリマー部はランダム状態で存在していてもブロック状態で存在しても良い。

【0074】

各工程の反応温度、反応時間、使用する溶媒や触媒等の種類、及び合成後の精製方法などは、目的物に合わせて適宜選択すれば良い。合成した吸着部位の分子構造や重合した分散剤の物性は、NMR（核磁気共鳴装置）、IR（赤外分光光度計）、MS（質量分析装置）、及びGPC（ゲルパーミッションクロマトグラフィ）等を用いて同定することができる。

30

【0075】

本発明の顔料分散剤の重量平均分子量は、5000以上200000以下の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が5000以上である場合、排除体積効果による顔料間の凝集を抑制できるため、着色力が向上しやすい。一方、重量平均分子量が200000以下では、顔料分散剤を介した顔料同士の架橋が起こりにくいため、着色力が向上しやすい。より好ましくは、10000以上50000以下の範囲である。顔料分散剤の重量平均分子量は、重合時における温度や反応時間を変更することにより、制御できる。

【0076】

40

顔料分散剤中の顔料吸着部位（式（1）で示される構造）の個数は、顔料分散剤1分子中に料吸着部位が2個以上10個以下であることが好ましい。顔料吸着部位が2個以上である場合、顔料に対して十分な量の吸着基が吸着し、着色力が向上し易い。顔料吸着部位が10個以下である場合、吸着基同士の相互作用が抑えられるので、着色力が向上し易い。より好ましくは3個以上8個以下である。

【0077】

本発明の顔料分散剤の含有量は、顔料に対して、1.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましい。1.0質量%以上である場合、顔料に対する吸着量が多くなり、顔料分散剤と定着助剤の内包化がしやすくなるため、着色力と耐熱保存性が向上し易い。50.0質量%以下である場合、顔料分散剤同士の相互作用が低減できるため、着色力が

50

向上し易い。顔料分散剤の含有量は、より好ましくは3.0質量%以上30.0質量%以下である。

【0078】

顔料に対する顔料分散剤との吸着率は、80.0%以上であることが好ましい。吸着率は、スチレン16.0質量部及びn-ブチルアクリレート4.0質量部を混合してなる溶媒20.0質量部、前記顔料分散剤0.1質量部、並びに、前記顔料1.0質量部を混合したときの、前記顔料に対する前記顔料分散剤の吸着率である。吸着率が80.0%以上である場合、顔料分散剤が顔料に強く吸着し、吸着部位が脱離し難くなるため、着色力、耐熱保存性が向上し易くなる。吸着率は顔料吸着部位の構造、ポリマー部位の組成を変更することにより制御することができる。吸着率の測定方法に関しては後述する。

10

【0079】

本発明に用いられる顔料としては、以下に挙げるブラック顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料などが用いられる。

【0080】

ブラック顔料としては、例えば、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0081】

イエロー顔料としては、例えば、縮合顔料、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物などが挙げられる。より具体的には、例えば、C.I.Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193、199などが挙げられる。

20

【0082】

マゼンタ顔料としては、例えば、縮合顔料、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などが挙げられる。より具体的には、例えば、C.I.Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、258、269、C.I.Pigment Violet 19などが挙げられる。

30

【0083】

シアン顔料としては、例えば、フタロシアニン化合物、フタロシアニン化合物の誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などが挙げられる。より具体的には、C.I.Pigment Blue 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66などが挙げられる。

【0084】

これら顔料は、単独あるいは二種以上組み合わせて使用することができる。

【0085】

本発明において、トナー粒子を製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わない。

40

【0086】

例えば、結着樹脂を得るための重合性单量体、顔料、顔料分散剤、定着助剤、及び必要に応じて離型剤等を含む重合性单量体組成物を水系媒体に懸濁させて、重合性单量体を重合する懸濁重合法；各種トナー構成材料を混練、粉碎、分級する混練粉碎法；結着樹脂を乳化して分散した分散液と、定着助剤の分散液、顔料及び顔料分散剤の分散液並びに必要に応じて離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化凝集法；結着樹脂の重合性单量体を乳化重合させ、形成された分散液と、定着助剤の分散液、顔料及び顔料分散剤の分散液並びに必要に応じて離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加

50

熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂、定着助剤、顔料、顔料分散剤及び必要に応じて離型剤等の溶液を水系媒体に懸濁させて造粒する溶解懸濁法；等が使用できる。

【0087】

この中でも本発明のトナーの製造方法は、水系媒体中で造粒して粒子を形成する造粒工程を経てトナー粒子を得る工程を有することが好ましい。懸濁重合法や溶解懸濁法がより好ましい。水系媒体中で造粒して粒子を形成した場合、定着助剤をより内包化できるため、耐熱保存性が向上し易い。

【0088】

次に本発明で用いる定着助剤について具体的に説明する。定着助剤は融点を有することが好ましく、定着助剤の融点は55以上100以下であることが好ましい。融点が55以上である場合、高温保存時においても定着助剤が融解しにくいため、トナー粒子間での融着を抑えられ、耐熱保存性が向上し易い。融点が100以下である場合、定着時に定着助剤が低い設定温度においても融解し易いため、低温定着性が向上し易くなる。定着助剤の融点は定着助剤の組成を変更することにより制御できる。

【0089】

定着助剤の含有量は、結着樹脂と定着助剤との総量に対して、0.5質量%以上20.0質量%以下であることが好ましい。0.5質量%以上である場合、定着時にトナーを軟化させる効果が発現し易くなり、低温定着性が向上し易くなる。20.0質量%以下である場合、定着助剤がトナーの表面に存在する確率が低くなるので、耐熱保存性が向上し易くなる。定着助剤の含有量は、より好ましくは3.0質量%以上15.0質量%以下である。

【0090】

本発明の定着助剤は式(2)

$$(TgA - TgB) = 5.0 \quad (2)$$

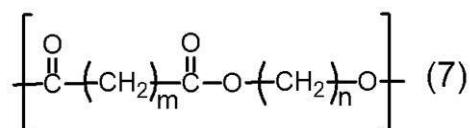
を満たすものであれば、どのようなものであっても構わないが、低温定着性と耐熱保存性との両立の観点から、結晶性の材料を使用することが好ましい。結晶性の材料としては、例えば、結晶性ポリエステルなどの結晶性樹脂、ワックス等が例示できる。本発明における結晶性樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)において明確な吸熱ピークが観測される樹脂である。

【0091】

定着助剤として、結晶性ポリエステルを用いる場合には、下記式(7)で表わされる構造単位を有する結晶性ポリエステルであることが好ましい。

【0092】

【化11】



【0093】

(式(7)中、mは、4以上12以下の整数を表す。nは、4以上12以下の整数を表す。)

【0094】

式(7)中のmが4以上、かつ、nが4以上である場合、結晶性ポリエステルと顔料分散剤との親和性がより高くなるため、耐熱保存性が向上し易くなる。mが12以下、nが12以下である場合、定着時に結着樹脂とより馴染みやすくなるため、低温定着性が向上し易い。

【0095】

また、結晶性ポリエステルの重量平均分子量が10000以上40000以下であるこ

10

20

30

30

40

50

とが好ましい。10000以上である場合、低分子量の成分が少なくなるため、トナー表面に染み出る成分が減少し、耐熱保存性が向上し易い。50000以下である場合、結着樹脂との馴染みが良くなるため、低温定着性が向上し易い。

【0096】

結晶性ポリエステルはジオールとジカルボン酸を縮重合することにより、製造することが可能である。

【0097】

ジカルボン酸としては、例えばアルカンジカルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など）、アルケンジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ドセニルコハク酸、ペントデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ダイマー酸など）、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらは、酸無水物及び（例えば炭素数1～8の）アルキルエステルの形で用いてもよい。

【0098】

ジオールとしては、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA及びスピログリコールなど）、アルキレンエーテルグリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールA・エチレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド2.5モル付加物など）などが挙げられる。

【0099】

ジカルボン酸、ジオール成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。高い結晶性を有するポリエステルを生成する観点から、これらのジカルボン酸及びジオールのうち、アルカンジカルボン酸、アルキレングリコールを用いることが好ましい。

【0100】

また、結晶性ポリエステルは、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤を用いることにより、結晶性ポリエステルの分子量、酸価、水酸基価、結晶化度などを調整することができる。例えば、末端封止剤としては、一価の酸やその誘導体、一価のアルコールなどが挙げられる。一価の酸やその誘導体としては、例えば、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸及びそれらの酸無水物などが挙げられる。一価のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、ヘptaノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどが挙げられる。

【0101】

縮重合反応には、必要に応じて公知の錫化合物やチタン化合物などのエステル化触媒を用いてもよい。

【0102】

結晶性ポリエステルは、結晶性部位と非晶性部位を有するグラフトポリマーやブロックポリマーの態様であってもよく、定着性と耐熱保存性の観点から非晶性部位を有することが好ましい。

【0103】

10

20

30

40

50

非晶性部位を有する結晶性ポリエステルは末端がカルボン酸又はカルボン酸エステルの非晶性樹脂とジオールとジカルボン酸を縮重合することにより製造することが可能である。

【0104】

定着助剤としてワックスを用いる場合は、1価若しくは2価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸のエステル、又は、1価若しくは2価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステルであることが好ましい。

【0105】

1価のアルコールとしては、例えば、ミリスチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール等を挙げることができる。

【0106】

2価以上のアルコールとしては、例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール、1,30-トリアコンタンジオール、ジエチレンギリコール、ジブロピレンギリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ペンタグリセロール等の脂肪族アルコール；1,4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、水素添加ビスフェノールA、フロログルシトール、クエルシトール、イノシトールなどの脂環式アルコール；1,4-フェニレンギリコール、ビスフェノールA、トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼンなどの芳香族アルコール；D-エリトロース、L-アラビノース、D-マンノース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ラムノース、サッカロース、マルトース、ラクトース等の糖；エリトリット、D-トレハロース、L-アラビット、アドニット、キシリットなどの糖アルコール；等を挙げることができる。

【0107】

1価のカルボン酸としては、例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、アラキシン酸、セロチン酸、メリシン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニル酸、テトロル酸、キシメニン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、クミン酸等を挙げることができる。

【0108】

2価以上のカルボン酸としては、例えば、ブタン二酸(コハク酸)、ペンタン二酸(グルタル酸)、ヘキサン二酸(アジピン酸)、ヘプタン二酸(ピメリシン酸)、オクタン二酸(スペリン酸)、ノナン二酸(アゼライン酸)、デカン二酸(セバシン酸)、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸等を挙げることができる。

【0109】

この中でも1価または2価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸のエステル、あるいは、1価または2価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステルが特に好ましい。このようなエステルであると、結着樹脂への可塑効果と結晶性の高さの観点から、低温定着性と耐熱保存性の両立がしやすい。

【0110】

本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、ビニル系樹脂、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など公知の樹脂を用いることができる。

【0111】

ビニル系樹脂は、ラジカル重合が可能なビニル系单量体を重合することにより得られる

10

20

30

40

50

樹脂である。

【0112】

ビニル系单量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、及び*p*-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルfosfateエチルアクリレート、ジエチルfosfateエチルアクリレート、ジブチルfosfateエチルアクリレート、及び2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルfosfateエチルメタクリレート、及びジブチルfosfateエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性单量体類；が挙げられる。

【0113】

多官能性重合性单量体としては、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ジアクリレート、1,6-ヘキサン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、トリプロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、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、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ジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、及びジビニルエーテルが挙げられる。

【0114】

これらは単独あるいは二種以上組み合わせて使用することができる。

【0115】

ポリエステル樹脂に使用できる縮重合单量体としては多価カルボン酸とポリオールが使用できる。

【0116】

多価カルボン酸としては、上記顔料分散剤のポリマー部がポリエステル構造である場合に用いられる多価カルボン酸と同様のものが挙げられる。

【0117】

ポリオールとしては、上記顔料分散剤のポリマー部がポリエステル構造である場合に用いられるポリオールと同様のものが挙げられる。

【0118】

10

20

30

40

50

本発明のトナーは、荷電制御剤を含有してもよい。本発明のトナーに用いられる荷電制御剤としては、従来公知の荷電制御剤を用いることが可能である。負帯電制御剤として、例えば、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸などの芳香族カルボン酸の金属化合物；スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体；アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；ホウ素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。また、正帯電制御剤として、例えば、四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；ニグロシン系化合物；イミダゾール化合物が挙げられる。

## 【0119】

10

スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸などのスルホン酸基含有ビニル系モノマーの単重合体あるいはビニル系单量体と上記スルホン酸基含有ビニル系モノマーの共重合体を用いることが可能である。

## 【0120】

荷電制御剤の含有量は、樹脂100質量部に対して0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましい。

## 【0121】

20

本発明において、トナーの画質向上のために、外添剤がトナー粒子に外部添加されていることが好ましい。外添剤としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、または酸化アルミニウム微粉体のような無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイルまたはそれらの混合物の疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。さらに、本発明のトナーは必要に応じて、前記以外の外添剤をトナー粒子に混合してもよい。

## 【0122】

無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、1.0質量部以上5.0質量部以下であることが好ましい。

## 【0123】

30

この中でも本発明のトナー粒子は、水系媒体中で造粒して粒子を形成することにより得られる懸濁重合法や溶解懸濁法が好ましい。

## 【0124】

懸濁重合法では、まず、重合性单量体、定着助剤、顔料分散剤および顔料、必要に応じてその他の添加物を分散機に依って均一に溶解または分散する。これにラジカル重合開始剤（以下、重合開始剤とも称する）を溶解し、重合性单量体組成物を調製する。次に、重合性单量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行いトナー粒子が製造される。分散機としては、例えば、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機などが挙げられる。

## 【0125】

40

懸濁重合法によってトナー粒子を得る場合の重合性单量体としては、上述した通り、ビニル系单量体、多価カルボン酸、ポリオールなどが挙げられる。

## 【0126】

懸濁重合法によってトナー粒子を得る場合、さらに重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤としては、公知の重合開始剤を用いることが可能である。例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレオニトリル)、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-ジメチルバレオニトリル、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレ-ト、t-ブチルパーオキシソブチレ-ト、t

50

- プチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0127】

懸濁重合法によってトナー粒子を得る場合、さらに公知の連鎖移動剤、重合禁止剤を用いることが可能である。

【0128】

懸濁重合法によってトナー粒子を得る場合、さらに水系媒体に無機または有機の分散安定剤を含有してもよい。分散安定剤としては、公知の分散安定剤を用いることが可能である。無機の分散安定剤としては、例えば、ヒドロキシアパタイト、第三リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛などのリン酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；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などの金属水酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；メタケイ酸カルシウム；ベントナイト；シリカ；アルミナが挙げられる。また、有機の分散安定剤としては、例えば、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、デンプンが挙げられる。

10

【0129】

分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、より細かい粒子を得るために、水系媒体中に上記無機化合物を生成して用いてもよい。例えば、ヒドロキシアパタイトや第三リン酸カルシウムなどのリン酸カルシウムの場合、高攪拌下において、リン酸塩水溶液とカルシウム塩水溶液を混合するとよい。

20

【0130】

懸濁重合法によってトナー粒子を得る場合、さらに水系媒体に界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、公知の界面活性剤を用いることが可能である。例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤；カチオン性界面活性剤；両性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0131】

溶解懸濁法によってトナー粒子を得る場合の有機溶媒としては、水に混和せず、昇温による脱溶剤が容易な溶媒を用いることが好ましい。例えば、酢酸エチルが挙げられる。

30

【0132】

溶解懸濁法によってトナー粒子を得る場合、さらに水系媒体に無機または有機の分散安定剤を含有してもよい。分散安定剤としては上記懸濁重合法の説明で述べた分散安定剤を用いることが可能である。

【0133】

以下、本発明に係る各種物性の測定方法について説明する。

【0134】

<顔料に対する顔料分散剤の吸着率の測定方法>

50m1の耐圧瓶に、顔料1.0gと顔料分散剤0.1gを精秤し、スチレン16.0gとn-ブチルアクリレート4.0gの混合溶媒に混合し、ガラスビーズ（直径0.8mm）を加えた後、ペイントシェイカー（東洋精機株式会社製）にて3時間振とうする。振とう後の分散液を遠心分離器（eppendorf社製・mini spin plus : 14.5k rpm、30分間）で分離し、上澄みを取る。得られた上澄みをマイレクスLH0.45μm（日本ミリポア社製）でろ過し、ろ液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析する。GPCの分析条件は後述の重量平均分子量（Mw）の測定条件に準ずる。得られたチャートのピーク面積をB1（縦軸：濃度に依存した電気的強度、横軸：リテンションタイム）とする。

40

【0135】

次に顔料分散剤0.1gを精秤し、スチレン16.0gとn-ブチルアクリレート4.

50

0 g の混合溶媒に混合させる。得られた溶液を同様にしてろ過し、ろ液を G P C で分析する。この得られたチャートのピーク面積を B 2 とする。なお、以下で B 1 と B 2 との面積比と求めるため、ピーク面積 B 1 および B 2 を求めるチャートは、同じ縮尺度の縦軸及び横軸を用いたチャートを作成する。

## 【 0 1 3 6 】

下記式に基づいて、顔料に対する顔料分散剤の吸着率を算出する。

$$\text{吸着率 (\%)} = (1 - B_1 / B_2) \times 100$$

## 【 0 1 3 7 】

<疎水性パラメータ H P 1 及び H P 2 の測定方法 >

疎水性パラメータ H P 1 および H P 2 は、以下のように測定する。

10

## 【 0 1 3 8 】

8 mL サンプル瓶に顔料分散剤 10 mg (0.01 g) を取り、クロロホルム 1.48 g (1.0 mL) に溶解し、初期質量 (W 1) を測定する。サンプル瓶に攪拌子を入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、(a) ヘプタンを 100 mg 滴下し、20 秒間攪拌を続ける。(b) 目視において白濁しているかを確認する。白濁していないければ(a)、(b) の操作を繰り返し行う。白濁が確認された点(析出点)において操作を止め、質量 (W 2) を測定する。なお測定は全て 25 、常圧 (1 気圧) で行う。

## 【 0 1 3 9 】

以下の式に従い、H P 1 を算出する。尚、25 、1 気圧におけるヘプタンの比重は 0.684 g / mL、クロロホルムの比重は 1.48 g / mL である。

20

$$H P = \{ (W_2 - W_1) / 0.684 \} / \{ (W_2 - W_1) / 0.684 \} + 1 \}$$

同様の測定を 3 回行い、その平均値を H P 1 とする。

## 【 0 1 4 0 】

H P 2 に関しても、上記の測定方法において顔料分散剤を定着助剤(結晶性樹脂、ワックス)に変更する以外は同様にして測定する。

## 【 0 1 4 1 】

<顔料分散剤の組成分析>

顔料分散剤の構造決定は、核磁気共鳴分光分析 (1 H - N M R) により行う。

測定装置: J N M - E X 4 0 0 (日本電子社製)

30

測定周波数: 4 0 0 M H z

パルス条件: 5.0  $\mu$  s

周波数範囲: 1 0 5 0 0 H z

積算回数: 64 回

測定溶媒: C D C 1<sub>3</sub> または D M F - d 7

## 【 0 1 4 2 】

<顔料分散剤、定着助剤の重量平均分子量並びに数平均分子量の測定方法>

重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 並びに数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用い、以下のようにして測定する。

## 【 0 1 4 3 】

まず、室温で、顔料分散剤または定着助剤をテトラヒドロフラン (T H F) に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が 0.2  $\mu$  m の耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」(東ソー社製) で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、T H F に可溶な成分の濃度が 0.8 質量% となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

40

装置: 高速 G P C 装置「H L C - 8 2 2 0 G P C」[東ソー(株)製]

カラム: L F - 6 0 4 の 2 連 [昭和電工(株)製]

溶離液: T H F

流速: 0.6 mL / min

オーブン温度: 40

試料注入量: 0.020 mL

50

サンプルの分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「T S K スタンダード ポリスチレン F - 850、F - 450、F - 288、F - 128、F - 80、F - 40、F - 20、F - 10、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5000、A - 2500、A - 1000、A - 500」、東ソー社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0144】

＜融点の測定方法＞

定着助剤などの融点は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0145】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、サンプル5mgを精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲0以上150以下の間で、昇温速度10/minで測定を行う。なお、測定においては、一度150まで昇温させ、続いて降温速度10/minで0まで降温し、その後に再度昇温を行う。この2度目の昇温過程での温度0以上150以下の範囲におけるDSC曲線の最大の吸熱ピークのピーク温度を融点とする。

【0146】

＜ガラス転移温度TgB測定用サンプルの調製方法＞

結着樹脂0.9gと定着助剤0.1gを8mLバイアル瓶に測り取り、180に設定したホットプレート（アズワン社製 ND-1）上でスパチュラで攪拌し、溶融混合する。10分間攪拌を続けた後に放冷し、25まで冷却し、結着樹脂と定着助剤とを9:1の質量比で混合した樹脂混合物を得る。

【0147】

尚、懸濁重合法を用いて本発明のトナーを作製する場合には、トナー処方から顔料、顔料分散剤および定着助剤を除いて懸濁重合法により樹脂粒子を作製し、得られる樹脂粒子をTg測定時における結着樹脂として用いる。この時、各材料を用いないことによって結着樹脂の重量平均分子量(Mw)が、トナーの重量平均分子量(Mw)から3000以上ずれてしまう場合には、重合開始剤量や重合温度などの条件を調整して、Mwのずれを補正する。

【0148】

＜ガラス転移温度Tg(TgA、TgB)の測定方法＞

ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量分析装置「Q1000」（TA Instruments社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0149】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。具体的には、測定サンプル2mgを精秤し、アルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定範囲0から150の間で、昇温速度10/minの速度で昇温する。100で15分間ホールドし、その後100から0の間で、降温速度10/minの速度で冷却する。0で10分間ホールドし、その後0から100の間で、昇温速度10/minの速度で測定を行う。

【0150】

この2回目の昇温過程における比熱変化曲線の比熱変化が出る前と出た後の、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線とガラス転移の階段状変化部分の曲線が交わる点の温度をTgとする。

【実施例】

【0151】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。実施例中及び比較例中の「部」及び「%」は特に断りがない場

10

20

30

40

50

合、全て質量基準である。

【0152】

<顔料分散剤の合成>

まず、下記表1に示す構造の顔料吸着部位(A-1)~(A-10)を合成した。

【0153】

【表1】

顔料吸着部位 (式(1))	吸着基構造						
	X	Y	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W
A-1	-NH-	-O-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-2	-NH-	-O-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CONH-
A-3	-NH-	-O-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-COO-
A-4	-NH-	-NH-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	ベンズイミダゾリノン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-5	-NH-	-NH-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-6	-NH-	-O-	-NH-	フェニルウレайд	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-7	-NH-	-O-	-NH-	アントラキノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-8	-O-	-O-	-NH-	ベンズイミダゾリノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-9	-NH-	-O-	-O-	ベンズイミダゾリノン	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-
A-10	-NCH <sub>3</sub> -	-NCH <sub>3</sub> -	-NCH <sub>3</sub> -	フェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-COO-

10

20

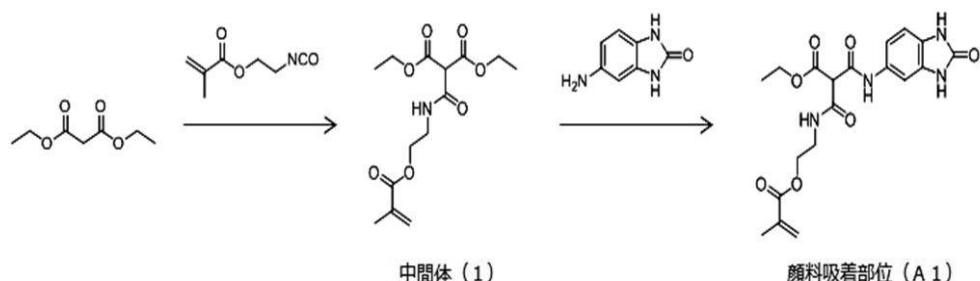
【0154】

<顔料吸着部位(A-1)の合成>

以下に示す方法に従って、顔料吸着部位(A-1)を合成した。

【0155】

【化12】



30

【0156】

特開平10-316643号公報の合成例1の記載を参考にして、中間体(1)を合成した。具体的には、マロン酸ジエチル20.6部(0.129モル)、2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート(商品名「カレンズMOI」、昭和電工製)19.8部(0.128モル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.284部(1.29ミリモル)をキシレン100部(0.942モル)に溶解し、60℃に加熱した。ナトリウムメトキサイド0.214部(3.96ミリモル)を投入して8時間反応させた後、水200部(11.1モル)を投入して反応を停止させた。有機層をトルエンで抽出及び濃縮し、得られた残渣をトルエンで晶析して上記中間体(1)を得た。

40

【0157】

中間体(1)19.8部(62.8ミリモル)、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン11.4部(76.4ミリモル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.138部(0.626ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド141部(1.93モル)に溶解し、80℃で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。

50

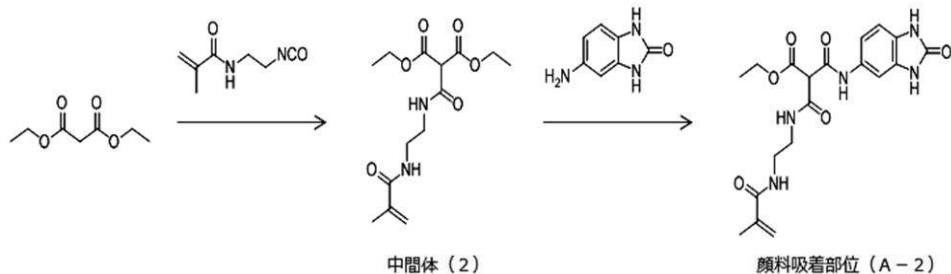
析出物をろ過して、顔料吸着部位（A-1）を得た。

【0158】

<顔料吸着部位（A-2）の合成>

【0159】

【化13】



【0160】

2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートを2-メタクロイルアミノエチルイソシアネートに変更したこと以外は、前述の中間体（1）の合成と同様の方法で中間体（2）を合成した。

【0161】

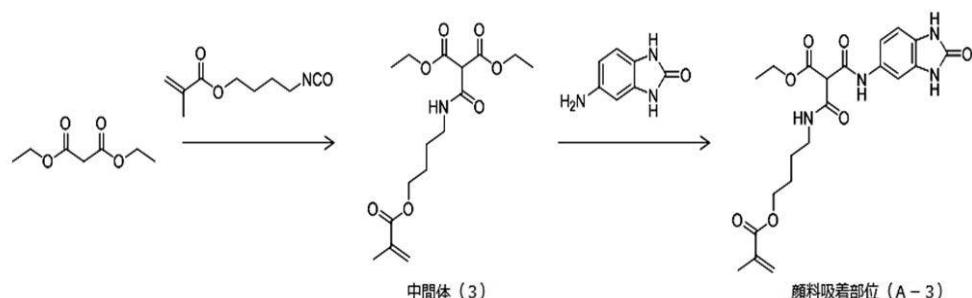
顔料吸着部位（A-1）の合成において、中間体（1）を中間体（2）に変更したこと以外は、前述の顔料吸着部位（A-1）の合成と同様の方法で顔料吸着部位（A-2）を合成した。

【0162】

<顔料吸着部位（A-3）の合成>

【0163】

【化14】



【0164】

中間体（1）の合成において、2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートを4-メタクロイルオキシブチルイソシアネートに変更したこと以外は、前述の中間体（1）の合成と同様の方法で中間体（3）を合成した。

【0165】

顔料吸着部位（A-1）の合成において、中間体（1）を中間体（3）に変更したこと以外は、顔料吸着部位（A-1）の合成と同様の方法で顔料吸着部位（A-3）を合成した。

【0166】

<顔料吸着部位（A-4）の合成>

【0167】

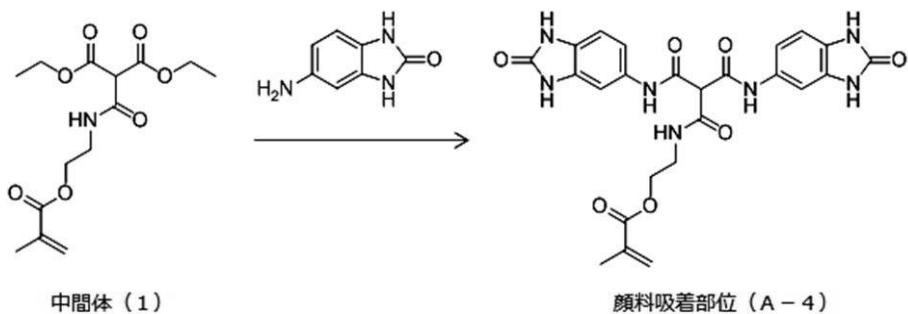
10

20

30

40

## 【化15】



中間体 (1)

顔料吸着部位 (A-4)

10

## 【0168】

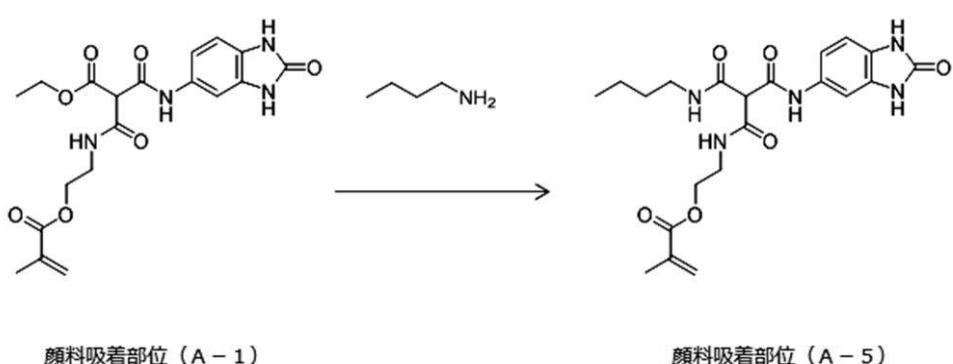
顔料吸着部位 (A-1) の合成において、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンの添加量を 2 倍にし、反応時間を 16 時間に変更したこと以外は、前述の顔料吸着部位 (A-1) の合成と同様の方法で顔料吸着部位 (A-4) を合成した。

## 【0169】

<顔料吸着部位 (A-5) の合成>

## 【0170】

## 【化16】



顔料吸着部位 (A-1)

顔料吸着部位 (A-5)

20

## 【0171】

顔料吸着部位 (A-1) 20.0 部 (47.8 ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド 60.0 部 (0.821 モル)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.105 部 (0.478 ミリモル)、及び N-ブチルアミン 17.5 部 (0.239 モル) を混合し、80°で 6 時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水 300 部 (16.7 モル) を投入した。析出物をろ過して、顔料吸着部位 (A-5) を得た。

## 【0172】

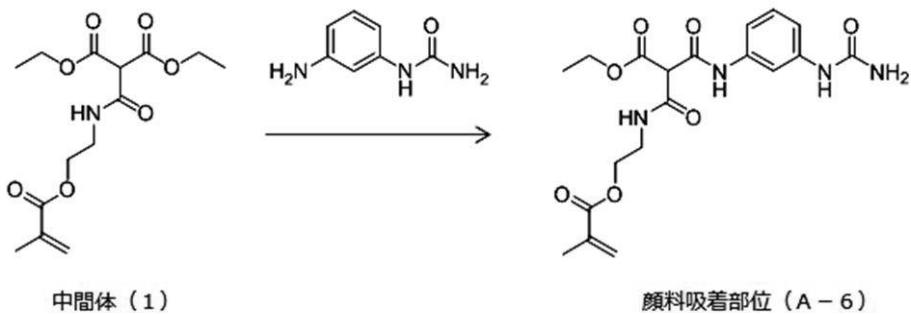
<顔料吸着部位 (A-6) の合成>

## 【0173】

30

40

## 【化17】



中間体 (1)

顔料吸着部位 (A-6)

10

## 【0174】

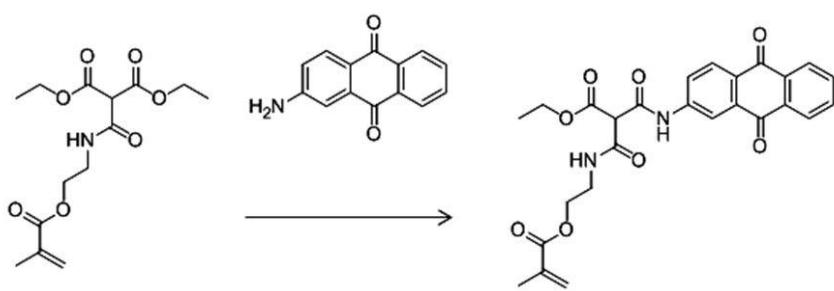
顔料吸着部位 (A-1) の合成において、5 - アミノ - 2 - ベンズイミダゾリノンを 3 - アミノフェニルウレイドに変更したこと以外は、前述の顔料吸着部位 (A-1) の合成と同様の方法で顔料吸着部位 (A-6) を合成した。

## 【0175】

<顔料吸着部位 (A-7) の合成>

## 【0176】

## 【化18】



中間体 (1)

顔料吸着部位 (A-7)

20

30

## 【0177】

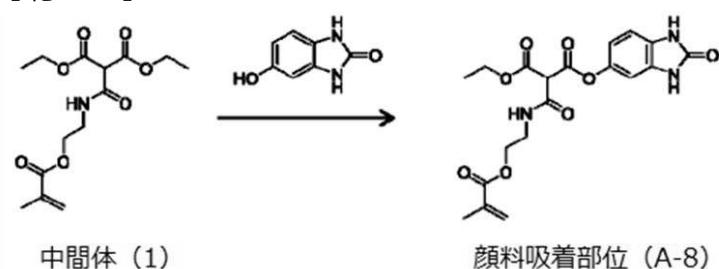
顔料吸着部位 (A-1) の合成において、5 - アミノ - 2 - ベンズイミダゾリノンを 2 - アミノアントラキノンに変更したこと以外は、前述の顔料吸着部位 (A-1) の合成と同様の方法で顔料吸着部位 (A-7) を合成した。

## 【0178】

<顔料吸着部位 (A-8) の合成>

## 【0179】

## 【化19】



中間体 (1)

顔料吸着部位 (A-8)

40

## 【0180】

顔料吸着部位 (A-1) の合成での 5 - アミノ - 2 - ベンズイミダゾリノンを 5 - ヒドロキシ - 2 - ベンズイミダゾリノンに変更したこと以外は、前述の顔料吸着部位 (A-1) の合成と同様の方法で顔料吸着部位 (A-8) を合成した。

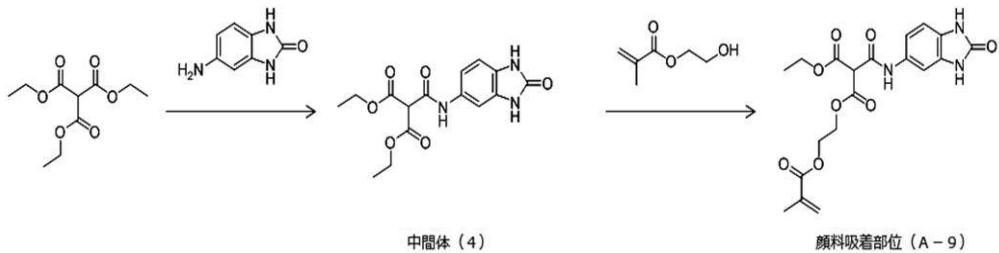
50

## 【0181】

&lt;顔料吸着部位(A-9)の合成&gt;

## 【0182】

## 【化20】



10

## 【0183】

カルボキシマロン酸トリエチル 14.5 部 (62.4 ミリモル)、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン 11.4 部 (76.4 ミリモル)、及び 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.138 部 (0.626 ミリモル) を N,N-ジメチルホルムアミド 141 部 (1.93 モル) に溶解し、80°で 6 時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水 300 部 (16.7 モル) を投入した。析出物をろ過して、中間体 (4)を得た。

## 【0184】

20

中間体 (4) 18.8 部 (56.1 ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド 50.0 部 (0.684 モル)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.124 部 (0.563 ミリモル)、及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 21.9 部 (0.168 モル) を混合し、80°で 10 時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水 300 部 (16.7 モル) を投入した。析出物をろ過して、顔料吸着部位 (A-9)を得た。

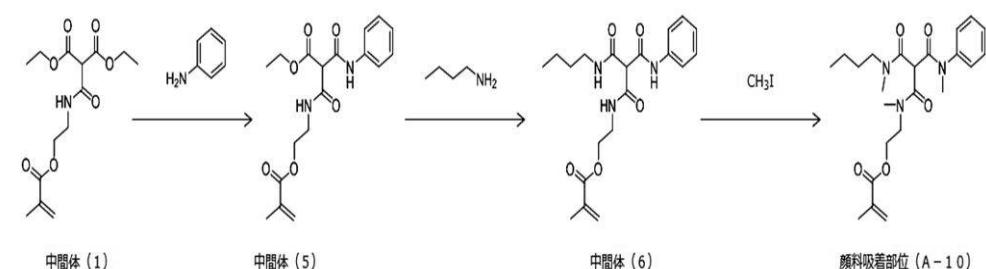
## 【0185】

&lt;顔料吸着部位(A-10)の合成&gt;

## 【0186】

## 【化21】

30



## 【0187】

顔料吸着部位 (A-1)において、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンをアニリンに変更したこと以外は、顔料吸着部位 (A-1)の合成と同様の方法で中間体 (5)を合成した。さらに顔料吸着部位 (A-5)において、顔料吸着部位 (1)を中間体 (5)に変更したこと以外は、顔料吸着部位 (A-5)の合成と同様の方法で、中間体 (6)を得た。

40

## 【0188】

中間体 (6) 19.0 部 (48.8 ミリモル) と炭酸カリウム 67.4 部 (0.488 モル) を N,N-ジメチルホルムアミド 141 部 (1.93 モル) に溶解し、氷冷下でヨードメタン 41.6 部 (0.293 モル) を滴下した。その後、反応液を 60°に昇温し、40°で 6 時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水 200 部 (11.1 モル) 及びクロロホルム 200 部 (1.50

50

6.8モル)を投入して分液し、目的物を有機層に抽出した。有機層を水洗浄、硫酸マグネシウムによる乾燥後、濃縮し、顔料吸着部位(A-10)を得た。

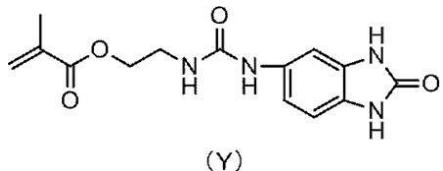
【0189】

<顔料吸着部位(A-11)の合成>

特許文献2(特開2003-238837号公報)の合成例1の記載を参考にして、下記式(Y)で表される顔料吸着部位(A-11)を合成した。

【0190】

【化22】



10

【0191】

<顔料分散剤(S-1)の合成>

窒素置換したナス型フラスコに、スチレン58.6部(0.563モル)、顔料吸着部位(A-1)10.5部(25.0ミリモル)、メタクリル酸ステアリル12.7部(37.5ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド150.0部(2.05モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル1.37部(8.33ミリモル)を投入し、80で攪拌した。分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止して顔料分散剤(S-1)を得た。

20

【0192】

得られた顔料分散剤(S-1)を貧溶媒であるメタノール中で固液分離して精製した後、NMR及びGPCを用いて顔料分散剤(S-1)の分子量および分子組成を分析した。表3に分析した結果を示す。

【0193】

<顔料分散剤(S-2)~(S-26)の合成>

表2に示す組成に従って、使用するモノマーの種類及びそれぞれの量を適宜変更したこと以外は、前述の顔料分散剤(S-1)と同様の方法で顔料分散剤(S-2)~(S-26)を合成した。合成した各顔料分散剤の分析結果を表3に示す。

30

【0194】

【表2】

顔料分散剤	モノマー組成比 (mol%)					
	顔料吸着部位		スチレン	メタクリル酸 ステアリル	アクリル酸 ベヘニル	アクリル酸 ブチル
	種類	(mol%)				
S-1	A-1	4	90	6	0	0
S-2	A-1	4	95	1	0	0
S-3	A-1	4	86	10	0	0
S-4	A-2	4	90	6	0	0
S-5	A-3	4	90	6	0	0
S-6	A-4	4	92	4	0	0
S-7	A-5	4	90	6	0	0
S-8	A-6	4	90	6	0	0
S-9	A-7	4	90	6	0	0
S-10	A-8	4	90	6	0	0
S-11	A-9	4	90	6	0	0
S-12	A-10	4	90	6	0	0
S-13	A-1	4	92	4	0	0
S-14	A-1	4	84	12	0	0
S-15	A-1	4	90	0	0	6
S-16	A-1	4	90	0	6	0
S-17	A-3	7	80	13	0	0
S-18	A-3	11	67	22	0	0
S-19	A-3	2.5	93	4.5	0	0
S-20	A-3	2	95	3	0	0
S-21	A-3	5	88	7	0	0
S-22	A-2	4	92	4	0	0
S-23	A-1	4	87.5	8.5	0	0
S-24	A-1	2	92.5	5.5	0	0
S-25	A-1	4	94	2	0	0
S-26	A-11	4	92	4	0	0

【0195】

10

20

【表3】

顔料分散剤	顔料吸着部位	アシルオキシ基 個数	顔料吸着 部位個数	分子量	
				Mn	Mw
S-1	A-1	6.0	4.0	13000	25000
S-2	A-1	1.0	4.0	12000	25000
S-3	A-1	9.7	3.9	14000	28000
S-4	A-2	6.0	4.0	13000	25000
S-5	A-3	4.0	4.0	12500	25000
S-6	A-4	4.1	4.1	13000	25000
S-7	A-5	6.0	4.0	13000	25000
S-8	A-6	6.0	4.0	13000	25000
S-9	A-7	6.0	4.0	13000	25000
S-10	A-8	6.0	4.0	13000	25000
S-11	A-9	6.0	4.0	13000	25000
S-12	A-10	6.0	4.0	13000	25000
S-13	A-1	4.1	4.1	13000	25000
S-14	A-1	12.0	4.0	14500	32000
S-15	A-1	6.0	4.0	11000	24000
S-16	A-1	5.9	3.9	13000	25000
S-17	A-3	5.9	3.2	7000	12000
S-18	A-3	5.9	2.9	5000	9000
S-19	A-3	6.0	3.7	18000	45000
S-20	A-3	5.9	3.9	23000	60000
S-21	A-3	5.9	4.2	11500	20000
S-22	A-2	4.0	4.0	12500	25000
S-23	A-1	8.1	3.8	13000	25000
S-24	A-1	5.8	2.1	13000	25000
S-25	A-1	2.0	4.0	12000	25000
S-26	A-11	4.0	4.0	12500	26500

## 【0196】

## &lt;定着助剤1の製造&gt;

攪拌機、温度計、窒素導入管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、キシレン100部を窒素置換しながら、140℃に加熱し、還流させた。これに、スチレン100.0部、2,2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)6.0部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を3時間攪拌した。その後、160℃、1hPaにて、キシレン及び残存スチレンを留去しビニルポリマー(1)を得た。

## 【0197】

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたビニルポリマー(1)100.0部、有機溶媒としてキシレン88.0部、1,12-ドデカンジオール128.0部にエステル化触媒としてチタン(IV)イソブロポキシド0.43部を加えて、窒素雰囲気下、150℃で4時間反応させた。その後、セバシン酸117.0部を加えて150℃で3時間、180℃で4時間反応させた。その後、さらに180℃、1hPaで所望の重量平均分子量(Mw)となるまで反応させて定着助剤1を得た。得られた定着助剤1のDSC測定(示差走査熱量分析)における融点は78℃であった。得られた定着助剤1の物性を表4に示す。なお、定着助剤1は、式(7)で示される構造単位を有する結晶性ポリエステル部位とビニルポリマー部位を有するブロックポリマーであり、式(7)において、m=8、n=12である。

## 【0198】

## &lt;定着助剤3、6および9の製造&gt;

表4に示すように原料を変更すること以外は定着助剤1の製造と同様にして定着助剤3、6および9を得た。得られた定着助剤の物性を表4に示す。

10

20

30

40

50

【0199】

【表4】

定着助剤	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	スチレン	質量部	Mw	融点(℃)
定着助剤1	セバシン酸	117	1,12-デカンジオール	128	スチレン	100	25000	78
定着助剤3	セバシン酸	147	1,6-ヘキサンジオール	95	スチレン	100	25000	66
定着助剤6	1,10-デカンジカルボン酸	124	1,12-デカンジオール	120	スチレン	100	25000	77
定着助剤9	1,12-デカンジカルボン酸	131	1,12-デカンジオール	113	スチレン	100	25000	85

10

【0200】

&lt;定着助剤2の製造&gt;

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、及び、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0部及び、1,9-ノナンジオール87.2部を添加して攪拌しながら温度130まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.7部を加えた後、温度160に昇温し5時間かけて縮重合した。その後、温度180に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させて定着助剤2を得た。得られた定着助剤2のDSC測定における融点は67であった。得られた定着助剤2の物性を表5に示す。なお、定着助剤2は、式(7)で示される構造単位を有する結晶性ポリエステルであり、式(7)において、m=8、n=9である。

20

【0201】

&lt;定着助剤4、7、8、10~13および17の製造&gt;

表5に示すように材料を変更すること以外は定着助剤2の製造と同様にして定着助剤4、7、8、10~13および17を得た。得られた定着助剤の物性を表5に示す。

【0202】

【表5】

結晶性ポリエステル	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	Mw	融点(℃)
定着助剤2	セバシン酸	100	1,9-ノナンジオール	87.2	21000	67
定着助剤4	1,10-デカンジカルボン酸	100	1,12-デカンジオール	96.6	21000	81
定着助剤7	ピメリン酸	100	1,10-デカンジオール	119.7	21000	61
定着助剤8	ピメリン酸	100	1,5-ペンタンジオール	71.5	21000	50
定着助剤10	セバシン酸	100	1,9-ノナンジオール	87.2	12000	67
定着助剤11	セバシン酸	100	1,9-ノナンジオール	75.3	8000	67
定着助剤12	セバシン酸	100	1,9-ノナンジオール	87.2	38000	67
定着助剤13	セバシン酸	100	1,9-ノナンジオール	87.2	45000	67
定着助剤17	1,14-テトラデカンジカルボン酸	100	1,12-デカンジオール	77.7	45000	85

30

【0203】

&lt;定着助剤5、14~16&gt;

定着助剤5、14~16として以下の表6のものを用いた。セバシン酸ベヘニルは、セバシン酸とベヘニルアルコールとのエステルである。ベヘン酸ベヘニルは、ベヘン酸とベヘニルアルコールとのエステルである。セバシン酸ジステアリルは、セバシン酸とステアリルアルコールとのエステルである。ペンタエリスリトールテトラステアリレートは、ペンタエリスリトールとステアリン酸とのエステルである。

40

【0204】

【表6】

定着助剤	名称	融点(℃)
定着助剤5	セバシン酸ジベヘニル	78
定着助剤14	ベヘン酸ベヘニル	66
定着助剤15	セバシン酸ジステアリル	77
定着助剤16	ペンタエリスリトールテトラステアリレート	85

## 【0205】

&lt; ブラックトナー粒子1の製造例 &gt;

10

(着色剤分散液1の調製工程)

- ・スチレン 100.0部
- ・カーボンブラック(CB) 20.0部

Nipex 35 (Orion Engineerred Carbons社製)

- ・顔料分散剤(S-1) 2.0部

上記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液1を得た。

## 【0206】

(トナー組成物溶解液の調製工程)

20

- ・着色剤分散液1 48.8部
- ・スチレン 27.5部
- ・n-ブチルアクリレート 22.5部
- ・定着助剤1 5.0部
- ・離型剤(パラフィンワックス) 10.0部

(HNP-9:日本精蠅社製、融点75)

- ・極性樹脂1 5.0部

(スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、Mw=14800、Tg=89、酸価Av=22mgKOH/g、水酸基価OHv=8mgKOH/g)

30

- ・サリチル酸系化合物 1.0部

(ボントロンE84(オリエント化学工業社製))

上記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液1を得た。

## 【0207】

(ブラックトナー粒子1の分散液の調製工程)

T.K.ホモミクサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水710部に0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450部を投入し60に加温した。その後、1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウムを含む水系媒体を得た。次に、トナー組成物溶解液へ重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液8.0部を溶解し、十分に混合したのち上記水系媒体へ投入した。これを、温度62、N<sub>2</sub>雰囲気下において、12,000rpmで10分間攪拌して重合性单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温度75に昇温し、7.5時間重合を行い、重合反応を終了した。次いで、減圧下で残存モノマーを留去し、水系媒体を冷却しブラックトナー粒子分散液1を得た。

40

## 【0208】

ブラックトナー粒子分散液1に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウムを溶解させた。これを加压濾過器にて、固液分離を行い、トナーケーキを得た。イオン交換水を用いた洗浄操作を、三度繰り返したのち乾燥し、ブラックトナー粒子1を得た。得られたブラックトナー粒子1の重量平均粒径(D4)は、5.8μmである。

50

った。ブラックトナー粒子1について表7-1に示す。

【0209】

<ブラックトナー粒子2~13および16~31の製造例>

ブラックトナー粒子1の製造例で、ブラックトナー粒子1の組成を表7-1のように変更した以外は同様にして、ブラックトナー粒子2~13および16~31を得た。ブラックトナー粒子2~13および16~31の物性を表7-2に示す。

【0210】

<ブラックトナー粒子14の製造例>

(着色剤分散液2の調製工程)

・トルエン	350.0部	10
・カーボンブラック(CB)(Nipex35)	56.0部	
(Orion Engineered Carbons社製)		
・顔料分散剤(S-1)	5.6部	
・サリチル酸系化合物(ボントロンE84)	10.0部	

上記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液2を調製した。

【0211】

(トナー組成物溶解液2の調製工程)

・着色剤分散液2	250.0部	20
・極性樹脂1	25.0部	
・スチレンアクリル樹脂1	450.0部	
(スチレン:n-ブチルアクリレート=75:25(質量比)の共重合物)(Mw=30,000、Tg=55)		
・定着助剤2	25.0部	
・離型剤(パラフィンワックス;HNP-9)	35.0部	

上記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサーを用いて、5,000rpmにて60分間均一に分散し、トナー組成物溶解液2を得た。

【0212】

(トナー粒子分散液2の調製工程)

T.K.ホモミクサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水1200部に0.5M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液300部を投入した。その後、12,000rpmに調整して60に加温した。その後、1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液25.7部を徐々に添加してリン酸カルシウムを含む水系媒体を得た。

【0213】

次に、トナー組成物溶解液2を上記水系媒体へ投入した。これを、温度65、N<sub>2</sub>雰囲気下において、12,000rpmで30分間攪拌してトナー組成物溶解液2の粒子を造粒した。次いで、減圧下で溶媒を留去し、水系媒体を冷却しブラックトナー粒子分散液14を得た。

【0214】

ブラックトナー粒子分散液14に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウムを溶解させた。これを加圧濾過器にて固液分離を行い、トナーケーキを得た。次に、イオン交換水を用いて洗浄操作を、三度繰り返したのち乾燥し、ブラックトナー粒子14を得た。得られたブラックトナー粒子14の重量平均粒径(D4)は、6.1μmであった。ブラックトナー粒子14のトナー粒子の物性を表7-2に示す。

【0215】

<ブラックトナー粒子15の製造例>

・スチレンアクリル樹脂1	90.0部	40
・定着助剤2	5.0部	
・極性樹脂1	5.0部	

・カーボンブラック ( C B ) ( N i p e x 3 5 )	8 . 0 部
・サリチル酸系化合物 ( ボントロン E 8 4 )	1 . 0 部
・離型剤 ( パラフィンワックス ; H N P - 9 )	5 . 0 部
・顔料分散剤 ( S - 1 )	0 . 8 部

上記の处方の材料を、F Mミキサ ( 日本コークス工業社製 ) でよく混合した後、温度 130 に設定した 2 軸混練機にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 2 mm 以下に粗粉碎し、粗粉碎物を得た。

#### 【 0 2 1 6 】

得られた粗粉碎物を、機械式粉碎機 ( ターボ工業社製 ; ターボミル T 2 5 0 - R S 型 ) を用いて微粉碎した。その後、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、ブラックトナー粒子 1 5 を得た。ブラックトナー粒子 1 5 の物性を表 7 - 2 に示す。 10

#### 【 0 2 1 7 】

＜比較用ブラックトナー粒子 1 および 2 の製造例＞

ブラックトナー粒子 1 の製造例で、ブラックトナー粒子 1 の組成を表 7 - 1 のように変更した以外は同様にして、比較用ブラックトナー粒子 1 および 2 を得た。比較用ブラックトナー粒子 1 および 2 の物性を表 7 - 2 に示す。 15

#### 【 0 2 1 8 】

【表 7 - 1】

ブラックトナー粒子	製造方法	樹脂成分				顔料分散剤	
		接着樹脂		定着助剤			
		種類	部数	種類	部数	種類	部数
ブラックトナー粒子 1	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-1</b>	0.8
ブラックトナー粒子 2	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-2</b>	0.8
ブラックトナー粒子 3	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤3	5.0	<b>S-3</b>	0.8
ブラックトナー粒子 4	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤4	10.0	<b>S-1</b>	0.8
ブラックトナー粒子 5	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤2	5.0	<b>S-4</b>	0.8
ブラックトナー粒子 6	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤2	5.0	<b>S-5</b>	0.8
ブラックトナー粒子 7	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤5	5.0	<b>S-6</b>	0.8
ブラックトナー粒子 8	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-7</b>	0.8
ブラックトナー粒子 9	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-8</b>	0.8
ブラックトナー粒子 10	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-9</b>	0.8
ブラックトナー粒子 11	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-10</b>	0.8
ブラックトナー粒子 12	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-11</b>	0.8
ブラックトナー粒子 13	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-12</b>	0.8
ブラックトナー粒子 14	溶解懸濁	スチレンアクリル樹脂1	90.0	定着助剤2	5.0	<b>S-1</b>	0.8
ブラックトナー粒子 15	混練粉碎	スチレンアクリル樹脂1	90.0	定着助剤2	5.0	<b>S-1</b>	0.8
ブラックトナー粒子 16	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-17</b>	0.8
ブラックトナー粒子 17	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-18</b>	0.8
ブラックトナー粒子 18	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-19</b>	0.8
ブラックトナー粒子 19	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	<b>S-20</b>	0.8
ブラックトナー粒子 20	懸濁重合	S t / B A	70.5/23.5	定着助剤2	1.0	<b>S-21</b>	0.8
ブラックトナー粒子 21	懸濁重合	S t / B A	70.9/23.6	定着助剤2	0.5	<b>S-21</b>	0.8
ブラックトナー粒子 22	懸濁重合	S t / B A	56.25/18.75	定着助剤2	20.0	<b>S-21</b>	0.8
ブラックトナー粒子 23	懸濁重合	S t / B A	48.75/16.25	定着助剤2	30.0	<b>S-21</b>	0.8
ブラックトナー粒子 24	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤5	5.0	<b>S-22</b>	0.1
ブラックトナー粒子 25	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤5	5.0	<b>S-22</b>	0.0
ブラックトナー粒子 26	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤5	5.0	<b>S-22</b>	3.6
ブラックトナー粒子 27	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤5	5.0	<b>S-22</b>	4.8
ブラックトナー粒子 28	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤9	5.0	<b>S-23</b>	10.0
ブラックトナー粒子 29	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤14	5.0	<b>S-25</b>	10.0
ブラックトナー粒子 30	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤15	5.0	<b>S-25</b>	10.0
ブラックトナー粒子 31	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤16	5.0	<b>S-25</b>	10.0
比較用ブラックトナー粒子 1	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤2	5	<b>S-26</b>	0.8
比較用ブラックトナー粒子 2	懸濁重合	S t / B A	67.5/22.5	定着助剤2	5	-	-

10

20

30

40

【0219】

【表 7 - 2】

ブラックトナー粒子	粒径	TgA-TgB (℃)	(HP1-HP2)	吸着率 (%)
	D4(μm)			
ブラックトナー粒子 1	5.8	10.9	-0.04	91.0
ブラックトナー粒子 2	6.0	10.9	-0.21	96.0
ブラックトナー粒子 3	5.9	16.9	0.13	91.0
ブラックトナー粒子 4	6.2	5.92	-0.01	91.0
ブラックトナー粒子 5	6.1	8.4	-0.09	95.0
ブラックトナー粒子 6	5.7	8.4	-0.09	91.0
ブラックトナー粒子 7	6.1	18	0.11	91.0
ブラックトナー粒子 8	6.0	10.9	-0.04	86.0
ブラックトナー粒子 9	6.1	10.9	-0.04	86.0
ブラックトナー粒子 10	6.0	10.9	-0.04	88.0
ブラックトナー粒子 11	6.2	10.9	-0.04	81.0
ブラックトナー粒子 12	6.0	10.9	-0.04	82.0
ブラックトナー粒子 13	6.0	10.9	-0.04	80.0
ブラックトナー粒子 14	6.1	8.4	-0.09	96.0
ブラックトナー粒子 15	6.3	8.4	-0.09	96.0
ブラックトナー粒子 16	6.1	8.4	-0.04	86.0
ブラックトナー粒子 17	6.2	8.4	-0.04	88.0
ブラックトナー粒子 18	6.3	8.4	-0.04	85.0
ブラックトナー粒子 19	6.3	8.4	-0.04	84.0
ブラックトナー粒子 20	5.7	8.4	-0.09	86.0
ブラックトナー粒子 21	5.6	8.4	-0.09	86.0
ブラックトナー粒子 22	6.3	8.4	-0.09	86.0
ブラックトナー粒子 23	6.4	8.4	-0.09	86.0
ブラックトナー粒子 24	6.1	18	0.11	91.0
ブラックトナー粒子 25	6.3	18	0.11	91.0
ブラックトナー粒子 26	6.0	18	0.11	91.0
ブラックトナー粒子 27	5.9	18	0.11	91.0
ブラックトナー粒子 28	5.8	5.9	0.03	89.0
ブラックトナー粒子 29	5.9	21	0.01	94.0
ブラックトナー粒子 30	6.0	23	0.08	94.0
ブラックトナー粒子 31	5.9	19	0.11	94.0
比較用ブラックトナー粒子 1	6.1	8.4	0.05	78.0
比較用ブラックトナー粒子 2	5.8	8.4	-	-

10

20

30

40

【0220】

&lt;マゼンタトナー粒子 1 の製造例 &gt;

(着色剤分散液 3 の調製工程)

- ・スチレンモノマー 100.0 部
- ・C. I. ピグメントレッド 122 (P R - 1 2 2) 16.7 部  
(T o n e r M a g e n t a E [クラリアント社製])
- ・顔料分散剤 (S - 1) 1.67 部

上記材料をアトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 2.5 mm のジルコニアビーズ (200 部) を用いて 200 rpm、25°で 180 分間攪拌を行い、着色剤分散液 3 を調製した。

50

## 【0221】

(トナー組成物溶解液3の調製工程)

・着色剤分散液3	63.9部
・スチレン	13.5部
・n-ブチルアクリレート	22.5部
・定着助剤2	5.0部
・離型剤(パラフィンワックス; HNP-9)	10.0部
・極性樹脂1	5.0部
・サリチル酸系化合物(ボントロンE84)	1.0部

上記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサーを用いて、5,000r.p.mにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液3を得た。 10

## 【0222】

以降、ブラックトナー粒子1と同様にしてマゼンタトナー粒子1を得た。得られたマゼンタトナー粒子1の重量平均粒径(D4)は、6.2μmであった。得られたマゼンタトナー粒子1について表8-2に示す。 20

## 【0223】

&lt;マゼンタトナー粒子2~13の製造例&gt;

マゼンタトナー粒子1の製造例で、マゼンタトナー粒子1の組成物を表8-1のように変更した以外は同様にして、マゼンタトナー粒子2~13を得た。得られたマゼンタトナー粒子2~13について表8-2に示す。 20

## 【0224】

## 【表8-1】

トナー粒子	製造方法	樹脂成分				着色剤		顔料分散剤	
		接着樹脂		定着助剤					
		種類	組成比	種類	組成比	種類	組成比	種類	組成比
マゼンタトナー粒子1	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤2	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子2	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤6	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子3	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤6	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子4	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤6	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子5	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤6	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子6	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤6	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子7	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤7	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子8	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤8	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子9	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤1	5.0	極性樹脂	5.0	PR150	9.0
マゼンタトナー粒子10	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤10	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子11	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤11	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子12	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤12	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0
マゼンタトナー粒子13	懸濁重合	St/BA	67.5/22.5	定着助剤13	5.0	極性樹脂	5.0	PR122	9.0

## 【0225】

20

30

40

【表 8 - 2】

トナー粒子	粒径	TgA-TgB (°C)	(HP1-HP2)	吸着率 (%)
	D4(μm)			
マゼンタトナー粒子 1	6.2	8.4	-0.09	98.0
マゼンタトナー粒子 2	6.1	8.9	-0.13	98.0
マゼンタトナー粒子 3	6.3	8.9	0.06	93.0
マゼンタトナー粒子 4	5.8	8.9	0.10	95.0
マゼンタトナー粒子 5	5.8	8.9	-0.10	98.0
マゼンタトナー粒子 6	5.7	8.9	-0.01	95.0
マゼンタトナー粒子 7	5.6	9.5	0.02	98.0
マゼンタトナー粒子 8	6.3	12.0	0.06	98.0
マゼンタトナー粒子 9	6.3	10.9	-0.04	65.0
マゼンタトナー粒子 10	6.0	8.4	-0.09	97.0
マゼンタトナー粒子 11	6.2	8.4	-0.09	97.0
マゼンタトナー粒子 12	6.2	8.4	-0.09	97.0
マゼンタトナー粒子 13	6.0	8.4	-0.09	97.0

10

## 【0226】

&lt;イエロートナー粒子1の製造例&gt;

20

(着色剤分散液4の調製工程)

- ・スチレンモノマー 100.0部
- ・C.I.ピグメントイエロー155 (PY-155) 16.7部  
(Peliotol Yellow D1155 [BASF社製])
- ・顔料分散剤 (S-2) 1.67部

上記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液4を調製した。

## 【0227】

(トナー組成物溶解液4の調製工程)

30

- ・着色剤分散液4 63.9部
- ・スチレン 13.5部
- ・n-ブチルアクリレート 22.5部
- ・定着助剤1 5.0部
- ・離型剤(パラフィンワックス; HNP-9) 10.0部
- ・極性樹脂1 5.0部
- ・サリチル酸系化合物(ボントロンE84) 1.0部

上記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサーを用いて、5,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液4を得た。以降、ブラックトナー粒子1と同様にしてイエロートナー粒子1を得た。得られたトナー粒子の重量平均粒径(D4)は、6.3μm、(TgA-TgB)は10.9、(HP1-HP2)は-0.04、吸着率は64.0%であった。

40

## 【0228】

&lt;トナーの製造例&gt;

ブラックトナー粒子1 100.0部と、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を1.5部(一次粒子の数平均粒径(D1)10nm)とを、FMMキサ(日本コークス工業社製)を用いて300秒間混合を行い、ブラックトナー1を得た。

## 【0229】

同様にして、ブラックトナー粒子2~31、マゼンタトナー粒子1~13、イエロートナー粒子1および比較用ブラックトナー粒子1および2に上記疎水性シリカ微粉体を添加

50

した。そして、ブラックトナー 2 ~ 3 1、マゼンタトナー 1 ~ 1 3、イエロートナー 1 および比較用ブラックトナー 1 および 2 を得た。

### 【 0 2 3 0 】

< 実施例 1 ~ 7、参考例 8、実施例 9 ~ 4 5、比較例 1 および 2 >

ブラックトナー 1 ~ 3 1、マゼンタトナー 1 ~ 1 3、イエロートナー 1 および比較用ブラックトナー 1 および 2 について、下記の様に、着色力、低温定着性、耐熱性の評価を行った。評価結果を表 9 に示す。

### 【 0 2 3 1 】

< 着色力評価方法 >

市販のカラーレーザープリンター S a t e r a L B P 7 7 0 0 C (キヤノン(株)社製)用のカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、試験トナー (150 g) を充填した。また、S a t e r a L B P 7 7 0 0 C (キヤノン(株)社製)を一部改造し、コントローラーにより画像濃度を調節可能にした。さらに、一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改造した。

10

### 【 0 2 3 2 】

上記カートリッジをプリンターに装着し、トナー載り量が 0.30 mg / cm<sup>2</sup> となるようコントローラーを設定して、転写材中央に 6.5 cm × 14.0 cm の長方形のベタ画像の出力を行い評価画像とした。転写材は、レターサイズの H P L A S E R J E T P A P E R (ヒューレットパッカード社製、90.0 g / m<sup>2</sup>) を用いた。

### 【 0 2 3 3 】

評価画像中の画像濃度を測定して着色力を評価した。なお、画像濃度の測定には「 X - R i t e カラー反射濃度計 (color reflection densitometer X - R i t e 4 0 4 A) 」を用いて測定した。原稿濃度が 0.00 の白下地部分とベタ画像部の相対濃度を測定し、ベタ画像部の右上、左上、中央、右下、左下の 5 点の濃度を測定し、平均値を画像濃度として評価した。評価基準は以下の通りである。

20

A : 画像濃度が 1.50 以上

B : 画像濃度が 1.40 以上 1.50 未満

C : 画像濃度が 1.25 以上 1.40 未満

D : 画像濃度が 1.25 未満

### 【 0 2 3 4 】

30

< 低温定着性評価方法 >

定着ユニットを外したカラーレーザープリンター (H P C o l o r L a s e r J e t 3 5 2 5 d n、H P 社製) を用意し、シアンカートリッジからトナーを取り出して、代わりに評価するトナーを充填した。次いで、受像紙 (キヤノン製オフィスプランナー 64 g / m<sup>2</sup>) 上に、充填したトナーを用いて、縦 2.0 cm 横 15.0 cm の未定着のトナー画像 (0.9 mg / cm<sup>2</sup>) を、通紙方向に対し上端部から 1.0 cm の部分に形成した。次いで、取り外した定着ユニットを定着温度とプロセススピードを調節できるように改造し、これを用いて未定着画像の定着試験を行った。

### 【 0 2 3 5 】

常温常湿環境下 (23、60% R H)、プロセススピードを 230 mm / s に設定し、上記未定着画像を 100 から 160 まで 5 ずつ変えて定着し、低温定着開始温度を測った。低温定着開始温度とは、低温オフセットが発生しない最低温度である。

40

(評価基準)

A : 低温定着開始温度が 120 以下

B : 低低温定着開始温度が 125 又は 130

C : 低温定着開始温度が 135 又は 140

D : 低温定着開始温度が 145 以上

### 【 0 2 3 6 】

< 耐熱保存性 (ブロッキング) >

各トナー 5 g を 50 cc ポリカップに取り、温度 50 / 湿度 10% R H、温度 55

50

/ 湿度 10% RH の 2 環境でそれぞれ 72 時間放置した。放置したトナーの凝集塊の有無を調べて評価した。

(評価基準)

A : 凝集塊発生せず

B : 軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる

C : 凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない

D : 完全に凝集

【0 2 3 7】

【表 9】

実施例	トナー	評価					
		着色力		低温定着性		耐熱保存性	
		値	ランク	値	ランク	50°C	55°C
実施例 1	ブラックトナー粒子 1	1.56	A	115	A	A	A
実施例 2	マゼンタトナー粒子 1	1.54	A	115	A	A	A
実施例 3	ブラックトナー粒子 2	1.53	A	115	A	B	B
実施例 4	ブラックトナー粒子 3	1.55	A	110	A	B	B
実施例 5	ブラックトナー粒子 4	1.55	A	130	B	A	A
実施例 6	ブラックトナー粒子 5	1.55	A	115	A	A	A
実施例 7	ブラックトナー粒子 6	1.54	A	115	A	A	A
参考例 8	ブラックトナー粒子 7	1.52	A	110	A	A	B
実施例 9	ブラックトナー粒子 8	1.51	A	110	A	A	B
実施例 10	ブラックトナー粒子 9	1.51	A	115	A	A	B
実施例 11	ブラックトナー粒子 10	1.52	A	115	A	A	B
実施例 12	ブラックトナー粒子 11	1.45	B	115	A	B	B
実施例 13	ブラックトナー粒子 12	1.42	B	115	A	B	B
実施例 14	ブラックトナー粒子 13	1.41	B	115	A	B	B
実施例 15	ブラックトナー粒子 14	1.55	A	115	A	A	A
実施例 16	ブラックトナー粒子 15	1.56	A	110	A	B	C
実施例 17	マゼンタトナー粒子 2	1.53	A	115	A	A	B
実施例 18	マゼンタトナー粒子 3	1.50	A	115	A	A	A
実施例 19	マゼンタトナー粒子 4	1.47	B	115	A	A	A
実施例 20	マゼンタトナー粒子 5	1.55	A	115	A	A	B
実施例 21	マゼンタトナー粒子 6	1.50	A	115	A	A	A
実施例 22	マゼンタトナー粒子 7	1.55	A	115	A	A	B
実施例 23	マゼンタトナー粒子 8	1.55	A	110	A	B	B
実施例 24	マゼンタトナー粒子 9	1.48	B	115	A	A	B
実施例 25	イエロートナー粒子 1	1.45	B	115	A	A	B
実施例 26	ブラックトナー粒子 16	1.51	A	115	A	A	A
実施例 27	ブラックトナー粒子 17	1.47	B	115	A	A	A
実施例 28	ブラックトナー粒子 18	1.50	A	115	A	A	A
実施例 29	ブラックトナー粒子 19	1.45	B	115	A	A	A
実施例 30	ブラックトナー粒子 20	1.55	A	130	B	A	A
実施例 31	ブラックトナー粒子 21	1.57	A	135	C	A	A
実施例 32	ブラックトナー粒子 22	1.55	A	110	A	A	B
実施例 33	ブラックトナー粒子 23	1.55	A	110	A	B	B
実施例 34	ブラックトナー粒子 24	1.44	B	115	A	A	B
実施例 35	ブラックトナー粒子 25	1.39	C	115	A	B	B
実施例 36	ブラックトナー粒子 26	1.51	A	115	A	A	A
実施例 37	ブラックトナー粒子 27	1.47	B	115	A	A	A
実施例 38	ブラックトナー粒子 28	1.55	A	120	A	A	A
実施例 39	マゼンタトナー粒子 10	1.54	A	110	A	A	B
実施例 40	マゼンタトナー粒子 11	1.54	A	110	A	B	B
実施例 41	マゼンタトナー粒子 12	1.54	A	120	A	A	A
実施例 42	マゼンタトナー粒子 13	1.54	A	125	B	A	A
実施例 43	ブラックトナー粒子 29	1.56	A	110	A	A	B
実施例 44	ブラックトナー粒子 30	1.55	A	110	A	A	B
実施例 45	ブラックトナー粒子 31	1.55	A	110	A	B	B
比較例 1	比較用ブラックトナー粒子 1	1.35	C	115	A	B	D
比較例 2	比較用ブラックトナー粒子 2	1.22	D	115	A	C	D

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 久保 晴子  
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 板橋 仁  
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2015-069078 (JP, A)  
特開2015-069079 (JP, A)  
特開2015-043049 (JP, A)  
特開2015-064566 (JP, A)  
特開2015-106135 (JP, A)  
特開2013-210632 (JP, A)  
特開2002-212142 (JP, A)  
特開2017-049404 (JP, A)  
特開2017-173811 (JP, A)  
特開2016-161592 (JP, A)  
特開2016-157104 (JP, A)  
特開2016-053020 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 03 G 9 / 08 - 9 / 097