

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/145968 A1

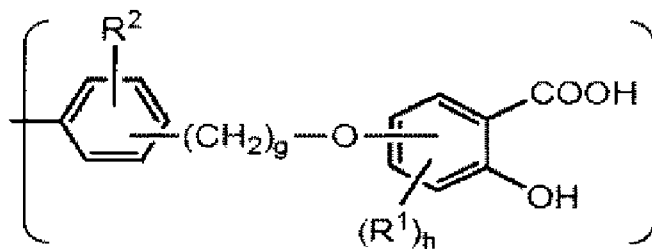
- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) C08F 12/24 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000957
 - (22) 国際出願日: 2015年2月25日(25.02.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-067127 2014年3月27日(27.03.2014) JP
特願 2014-199726 2014年9月30日(30.09.2014) JP
 - (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 榑本 茜(MASUMOTO, Akane); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 中村 邦彦(NAKAMURA, Kunihiko); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 富永英芳(TOMINAGA, Tsuneyoshi); 〒1468501 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 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-6-5丸の内北口ビル22階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: TONER AND PROCESS FOR PRODUCING TONER

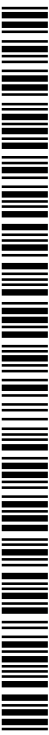
(54) 発明の名称: トナーおよびトナーの製造方法

(1)



(57) Abstract: Provided are: a toner which does not change in charging performance with fluctuations of ambient conditions and which, when used in a high-speed one-component development system, gives highly stable images after a large number of copies are printed in a high-temperature high-humidity environment; and a process for producing the toner. The toner comprises toner particles obtained by adhering resin particles to the surface of toner base particles each comprising a binder resin, a colorant, and a release agent, and is characterized in that the resin particles comprise a resin A, the resin A having an ionic functional group and a pKa (acid dissociation constant) of 7.0-9.0. (In formula (1), R¹ represents a hydroxy group, carboxy group, C₁₋₁₈ alkyl group, or C₁₋₁₈ alkoxy group; R² represents a hydrogen atom, hydroxy group, C₁₋₁₈ alkyl group, or C₁₋₁₈ alkoxy group; g is an integer of 1-3; and h is an integer of 0-3. When h is 2 or 3, the h R¹ groups may be the same or different.)

(57) 要約: 帯電性能の環境差がなく、高速化した一成分現像システムにおいて、高温高湿環境下での多数枚複写動作後の画像安定性の高いトナー、及び、その製造方法を提供すること。結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子を固着させることにより得られたトナー粒子を有するトナーであって、該樹脂粒子が、樹脂Aを含有し、該樹脂Aが、イオン性官能基を有し、且つpKa(酸解離定数)が7.0以上9.0以下であることを特徴とする。(式(1)中、R¹は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、gは1以上3以下の整数を表し、hは0以上3以下の整数を表す。hが2または3である場合、h個のR¹は、同一であっても異なってもよい。)



WO 2015/145968 A1

- 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明 細 書

発明の名称： トナーおよびトナーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法に用いられる静電荷像を現像するためのトナーおよびトナーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、複写機やプリンターは新たな市場地域で使用され、様々な環境下での使用に対して、印刷の高速化と高い画像安定性が求められている。例えば、従来はオフィス内で使用されることが主流であったプリンターなどが、高温高湿の過酷な環境下でも使用されるようになってきている。また、小型化、高速化、高安定化の要求から、高速な一成分現像方式を用いたプリンターが脚光を浴びてきている。一成分現像方式はキャリアを用いる二成分現像方式に比べてトナーと帯電部材との接触機会が少ないため、トナーには比較的高い応力をかけることで帯電量を得る必要がある。これらのことから、通常環境のみならず、高温高湿環境下においてもトナーの耐久性の向上や環境差による帯電性能の安定性の向上が必要とされている。

[0003] 従来から帯電制御剤をトナーに添加することで帯電の安定化を図り、高画質化や、多数枚の印刷後における画質を維持するための検討がなされている。中でも帯電制御樹脂を用いているトナーが有効である。例えば、特許文献1では、ベンジルオキシサリチル酸構造を有する帯電制御樹脂を含有したトナーが提案されている。これによると、良好な帯電性を有し、高温高湿下で保管した場合でも流動性の低下を抑制することができ、帯電性能の安定化を図ることができる。また、特許文献2では、トナー内部に発電機能を有する樹脂を有し、トナー表面に帯電の散逸機能を有する樹脂粒子が固着されたトナーが提案されている。これによると、トナー表面の電荷密度が適度に低く保たれ、多数枚印字後に外添剤が埋め込まれても静電凝集を抑制し、画像不良が起こりにくく、通常環境においては耐久性が向上している。

[0004] しかしながら、苛酷な環境下における帯電性能の安定性や耐久性が十分とはいえなかった。特に、プロセススピードを速めた場合、高温高湿環境下では多数枚印刷後の耐久性が不十分で、画像安定性が満足のものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-256044

特許文献2：特開2011-137967

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 高速化した一成分現像システムにおいて、通常的环境のみならず、苛酷な環境下においても帯電性が安定しており、耐久性が十分で、画像安定性の高いトナー、及び、その製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子を固着させることにより得られたトナー粒子を有するトナーであって、

該樹脂粒子が、イオン性官能基を有する pK_a （酸解離定数）が7.0以上9.0以下である樹脂を含有することを特徴とするトナーに関する。

[0008] また、本発明は、結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子を固着させることにより得られたトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

(i) 重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程と、

(ii) 該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合させて、該トナー母粒子を含有する分散液Bを得る工程と、

(iii) 該分散液Bに該樹脂粒子を添加して、分散液Cを得る工程と、

(iv) 該分散液Cを該トナー母粒子のガラス転移温度(T_g)以上に加熱して、該トナー母粒子の表面に該樹脂粒子を固着させて、トナー粒子を得る工程と

をこの順に有し、

該樹脂粒子が、イオン性官能基を有する pK_a (酸解離定数)が7.0以上9.0以下である樹脂を含有することを特徴とするトナーの製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、通常的环境のみならず、苛酷な環境下においても、帯電性が安定しており、また、耐久性にすぐれ、一成分現像システムにおいて高速で画像形成を行う場合であっても、優れた画像安定性が得られるトナーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明における帯電量の測定装置である。

[図2]電子写真装置の現像部の拡大図である。

[図3]本発明の画像形成方法を用いた電子写真装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0012] 本発明は、結着樹脂、着色剤、及び離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、イオン性官能基を有する pK_a (酸解離定数)が7.0以上9.0以下である樹脂(以下、樹脂Aと称する)を含有する樹脂粒子を固着させたトナー粒子を有するトナーに関する。

このようなトナーは、通常的环境のみならず、苛酷な環境下においても、帯電性が安定しており、また、耐久性にすぐれ、一成分現像システムにおいて高速で画像形成を行う場合であっても、優れた画像安定性が得られるという優れた特性を有する。

上記イオン性官能基を有する pK_a (酸解離定数)が7.0以上9.0以下である樹脂は、高温環境で優れた帯電性能を発揮するため、その点につい

て説明する。

一般的にイオン性官能基を有する樹脂としては、スルホン酸やカルボン酸などの官能基を有したものが多く用いられている。しかしこのような樹脂は水分を吸着し易く、高温高湿下ではその影響で帯電量が低下する場合がある。しかし pK_a (酸解離定数) が 7.0 以上 9.0 以下であれば、樹脂の吸湿性を低減し、高湿環境での帯電量の低下を抑制できる。

pK_a (酸解離定数) が 7.0 未満の場合、水分吸着量が増え、高湿下で帯電性が低下してしまう。 pK_a (酸解離定数) が 9.0 を超える場合、帯電能力が低く十分な帯電量を発現することができない。

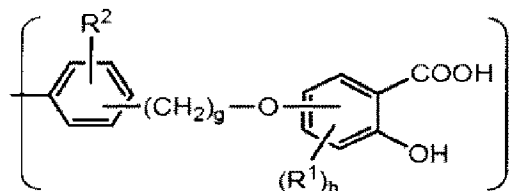
pK_a (酸解離定数) の求め方は後述するが、中和滴定結果から求めることができる。

イオン性官能基を有する樹脂としては、上記 pK_a (酸解離定数) を満たすものであればどのようなものでも構わない。例えば、芳香環に結合した水酸基を有する樹脂や、芳香環に結合したカルボキシル基を有する樹脂が例示される。

[0013] 樹脂Aとしては、分子構造として下記式(1)で示される1価の基aを有する樹脂であることがより好ましい。

[化1]

式(1)



(式(1)中、 R^1 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 g は1以上3以下の整数を表し、 h は0以上3以下の整数を表す。 h が2または3である場合、 h 個の R^1

は、同一であっても異なってもよい。)

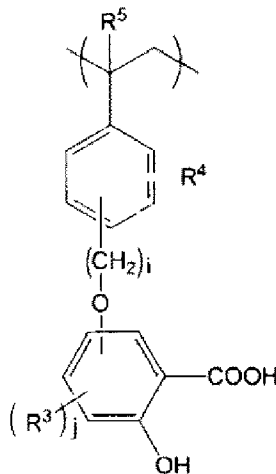
[0014] R¹及びR²におけるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0015] 式(1)で示される1価の基aのより好ましい構造は、R¹が、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、R²は、水素原子を表し、gは、1以上3以下の整数を表し、hは0以上3以下の整数を表し、hが2または3の場合、h個のR¹は、同一であっても異なってもよい。

[0016] 樹脂Aの主鎖構造としては、特に制限はない。例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリエーテル系重合体などが挙げられる。また、これらが2種以上組み合わさったハイブリッド型の重合体も挙げられる。ここに挙げた中でも、トナー母粒子との密着性を考慮すると、ポリエステル系重合体、または、ビニル系重合体であることが好ましい。より好ましくは、式(1)で示される1価の基aを、下記式(2)で表されるユニットを部分構造として有するビニル系重合体である。

[0017] [化2]

式(2)



(式中、 R^3 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 R^4 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表し、 i は、1以上3以下の整数を表し、 j は0以上3以下の整数を表し、 j が2または3の場合、 R^3 はそれぞれ独立して選択できる。)

[0018] R^3 、 R^4 における、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、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0019] 樹脂Aの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により算出した重量平均分子量が1000以上100000以下であることが好ましい。この範囲にあれば、樹脂粒子の強度と帯電性がバランス良く保たれる。重量平均分子量を上記範囲とするためには、樹脂Aを製造する際の試薬量、反応温度、溶媒濃度などの条件を変えることにより制御可能である。また、GPCにより分離、分取することによって、所望の分子量の樹脂Aを得ることができる。

[0020] また、樹脂A 1g当りの式(1)で示される1価の基aの含有量は、 $50 \mu\text{mol}$ 以上 $1000 \mu\text{mol}$ 以下であることが好ましい。 $50 \mu\text{mol}$ 以上とすることで、良好な帯電性と耐久性が発揮できる。また、 $1000 \mu\text{mol}$ 以下にすることで、チャージアップを抑制することができる。

[0021] 一般的に帯電制御樹脂としては、スルホン酸やカルボン酸などの酸性の極性基を有したものが多く用いられている。このような樹脂は水分を吸着し易く、高温高湿下ではその影響で帯電性能が発揮されない場合がある。

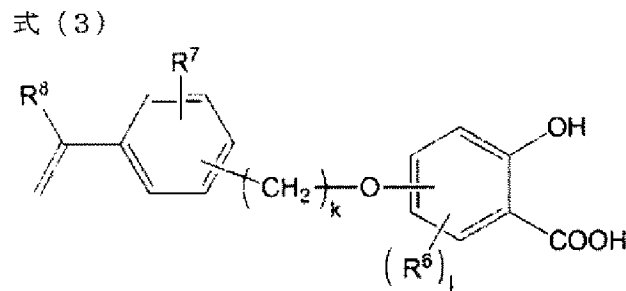
[0022] 本発明のトナーによれば、このような不具合が発生しにくく、帯電性能の環境差を少なくすることが可能になった。詳細は明らかではないが、以下のように考察している。式(1)で示される1価の基aを有する樹脂Aを含有

する樹脂粒子が帯電性能を発揮する。この樹脂Aは、極性基にあたる部分が式(1)で示される1価の基aにより構成されている。この式(1)で示される1価の基aは、通常の帯電制御樹脂に用いられている極性部分の構造と比較するとpKa(酸解離定数)が大きい。そのため、樹脂AのpKaも大きくなり、水分吸着の影響が小さくなることが効いているものと考えている。

[0023] 樹脂AのpKaは、7.0以上8.0以下であることがさらに好ましい。7.0以上であれば水分吸着による帯電性の環境差を少なくする効果が高くなる。8.0以下とすることで、良好な帯電量を発揮することができる。pKaの求め方は後述するが、中和滴定結果から求めることができる。

[0024] 樹脂Aの製造方法としては特に限定されず、公知の手法により製造することができる。ビニル系重合体の場合には、例えば、一例として、式(1)で示される1価の基aを有する重合性単量体M(下記式(3))と、ビニル系単量体とを重合開始剤を用いて共重合させる方法である。

[0025] [化3]



(式中、R⁶は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、

R⁷は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、

R⁸は、水素原子またはメチル基を表し、

kは1以上3以下の整数を表し、lは0以上3以下の整数を表し、lが2または3の場合、R⁶はそれぞれ独立して選択できる。)

[0026] 1価の基aを含有する重合性単量体の具体例を表1に示す。

[0027] [表1]

重合性 単量体	構造式	R6	R7	R8	k	l
		H, OH, COOH, 炭素数1~18の アルキル基または アルコキシ基	H, OH, COOH, 炭素数1~18の アルキル基または アルコキシ基	Hまたは メチル基	1~3	1~3
M-1		tert-Butyl	H	H	1	1
M-2		H	H	H	1	1
M-3		H	H	H	1	1
M-4		H	H	H	1	1
M-5		iso-Octyl	H	H	1	1
M-6		MeO	H	H	1	1
M-7		H	H	H	1	1
M-8		H	OH	H	1	1
M-9		H	Me	H	1	1
M-10		iso-Propyl	tert-Butyl	H	1	1
M-11		H	MeO	H	3	1
M-12		Me	H	H	1	1

[0028] また、重合性単量体Mと共重合させるビニル系単量体としては、特に制限されない。具体的には、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル類；前記アクリル酸エステル類のアクリルをメタクリルに変えたメタクリル酸エステル類；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸アミノエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロールの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。なお、ビニル系単量体は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0029] 上記した重合性単量体成分を共重合させる際に用いることのできる重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものが使用できる。使用できる過酸化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドが挙げられる。無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。具体的には、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネートなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシ

ルパーオキサイド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1，1-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケタール；ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；その他として*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2，2'-アゾビス-（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、1，1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2，2'-アゾビス-4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等が例示される。

[0030] なお、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上同時に用いることもできる。この際使用される重合開始剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対し0.100質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。

[0031] 一方、式（1）で示される1価の基aを有する樹脂Aがポリエステル樹脂である場合には、種々の公知の製造方法が利用可能である。例えば、

Ⅰ）ポリエステル構造に含まれるカルボキシ基やヒドロキシ基の反応残基を利用して、有機反応により、式（1）で示される1価の基aに変換する方法；

ⅠⅠ）式（1）で示される1価の基aを置換基として有する多価アルコールまたは多価カルボン酸を用いてポリエステルを作製する方法；

ⅠⅠⅠ）多価アルコールまたは多価カルボン酸に、式（1）で示される1価の基aを置換基として導入させやすい官能基をあらかじめ導入しておく方法；

等が挙げられる。

[0032] また、ハイブリッド樹脂である場合には、

Ⅰ V) 式 (1) で示される 1 価の基 a を置換基として含有するポリエステル樹脂をビニル単量体によりハイブリッド化する方法 ;

V) ビニル単量体としてアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ基を有するものを用いて重合した後に、そのカルボキシ基を有機反応により、式 (1) で示される構造に変換する方法 ;

V I) 式 (3) で示される構造 a を有する重合性単量体 M を用いてポリエステル樹脂をハイブリッド化する方法 ;

等が挙げられる。

[0033] ポリエステル樹脂をビニル単量体によってハイブリッド化する方法としては公知の方法が利用可能であり、Ⅰ V) の方法として有効である。具体的には過酸化物系の開始剤によりポリエステルのビニル変性を行う方法、不飽和基を有するポリエステル樹脂をグラフト変性してハイブリッド樹脂を作製する方法等が挙げられる。

[0034] または V) の具体的方法としては、式 (1) で示される 1 価の基 a を導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシ基を式 (1) で示される 1 価の基 a にアミノ基を導入した化合物を用いてアミド化する方法等を挙げることができる。

[0035] また、V I) の具体的方法としては、前述の式 (3) で示される重合性単量体 M を用いることができる。

[0036] 本発明において、樹脂 A の重量平均分子量の調整方法としては公知の方法が使用可能である。具体的には、ポリエステル樹脂の場合には、酸成分とアルコール成分の仕込み比や重合時間を調整することにより任意に調整可能である。またハイブリッド樹脂においてはポリエステル成分の分子量調整に加えて、ビニル変性ユニットの分子量の調整によっても重合体の重量平均分子量の調整が可能となる。具体的には、ビニル変性の反応工程においてラジカル開始剤量や重合温度等を調整することにより任意に調整可能である。本発明でポリエステル樹脂のハイブリッド化に用いることのできるビニル単量体としては、前述したビニル系単量体を用いることができる。

[0037] 樹脂Aの全質量に対する式(1)で示される1価の基aの含有量は、以下に記載の方法により求めることができる。

まず、樹脂Aを後述の方法により滴定することにより、樹脂Aの酸価を定量し、樹脂Aが有する式(1)で示される1価の基aに由来するカルボキシ基の量を算出する。そして、これを基に樹脂A 1g当りの式(1)で示される1価の基aの含有量(μmol)を算出することができる。なお、樹脂Aが式(1)で示される1価の基a以外の部位にカルボキシ基を有している場合は、樹脂Aを作製する際に式(1)で示される1価の基aを付加反応させる直前の化合物(例えばポリエステル樹脂)の酸価をあらかじめ測定しておく。式(1)で示される1価の基aの付加量は、付加反応後の樹脂Aの酸価との差で算出することができる。

[0038] また、NMRを測定し、各単量体成分の特徴的な化学シフト値から導出した積分値より各成分の mol 比を算出し、それを基に含有量(μmol)を算出することができる。

[0039] 本発明のトナーは、樹脂Aを含有する樹脂粒子を固着させたトナーである。本発明において、樹脂粒子は如何なる方法で製造されていても良く、粉体であっても何らかの媒体に分散された状態でも良いが、水系媒体に分散されたものが好適に用いられる。例えば、乳化重合法やソープフリー乳化重合法、転相乳化法の如き公知の方法によって製造されたものを用いることができる。これらの製法の中でも、転相乳化法は、乳化剤や分散安定剤を必要とせず、より小粒径の樹脂粒子が容易に得られるため、特に好ましい。

[0040] 転相乳化法では、自己分散性を有する樹脂、あるいは中和によって自己分散性を発現し得る樹脂を使用する。ここで、水系媒体中での自己分散性は、分子内に親水性基を有している樹脂において発揮される。具体的には、ポリエーテル基やイオン性基を有する樹脂において良好な自己分散性が発揮される。樹脂Aにおいては、1価の基aにカルボキシ基が存在するため、これにより自己分散性が発現される。このカルボキシ基を中和することによって親水性が増大し、水系媒体中での自己分散が可能となる。

- [0041] 樹脂Aを有機溶剤に溶解し、中和剤を加え、攪拌しながら水系媒体と混合すると、樹脂Aの溶解液が転相乳化を起こして微小な粒子を生成する。該有機溶剤は、転相乳化後に加熱、減圧の如き方法を用いて除去する。このように、転相乳化法によれば、実質的に乳化剤や分散安定剤を用いることなく、安定した樹脂粒子の水系分散体を得ることが出来る。
- [0042] さらに、樹脂粒子を水系分散体として得る方法で製造し、トナー母粒子の表面に固着させた場合、多数枚印刷後の画像安定性が特に優れていることが明らかとなった。一成分現像システムにおいて多数枚の印刷を行うと、トナーは現像剤担持体と現像剤規制ブレード間や、現像剤担持体と感光体ドラム間にかかる応力により、外添剤の埋め込みが起こる。これにより、多数枚印刷後は、画像品質が損なわれていた。特に、高温高湿環境下においてプロセススピードが速くなった場合、顕著になっていた。
- [0043] 本発明のトナーによれば、高温高湿環境下においても外添剤の埋め込みを抑制できるため、多数枚印刷後も画像安定性（所謂、耐久性）が保たれるようになるが、樹脂Aとして、式（1）で表される1価の基aを有する樹脂を用いた場合に、特に顕著な効果が得られる。そのメカニズムは明確ではないが、以下のように考察している。式（1）で示される1価の基aは、サリチル酸部位がベンジルオキシ基を介して結合しているため、柔軟性が高く、樹脂Aの主鎖部から飛び出た構造である。樹脂Aを含有する樹脂粒子を水系分散体として得る場合、このサリチル酸のカルボキシ基は、極性が高いため最表面に配向するものと考えられる。そのため、1価の基aを有する樹脂Aを含有する樹脂粒子はサリチル酸部位が最表面で、かつ、近接して配置されるため、水素結合のネットワークが形成され、樹脂粒子の表面強度が増すためであると考えている。あらかじめトナー母粒子の成分として樹脂Aを添加した場合よりも高濃度となるため、緻密な水素結合が形成され、より高い効果を発現するものと考えている。
- [0044] 樹脂粒子の固着量としては、トナー母粒子100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部未満であることが好ましい。0.1質量部以上とする

ことで、トナー粒子間での固着均一性による良好な帯電性と、十分な耐久性が発揮される。また、5.0質量部未満とすることで、良好な耐久性を確保しつつ、余剰な樹脂粒子に起因する画像弊害を抑制することができる。

[0045] 樹脂粒子は、トナー母粒子表面に付着させた後、十分に固着させるために、機械的衝撃力によりトナー母粒子に埋め込ませても良い。また、樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱して、平滑化することで固着させても良い。

[0046] さらに、本発明において、トナー粒子がマグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属元素を含有していると、さらに耐久性が優れているため好ましい。この理由は明らかではないが、トナー母粒子表面のカルボキシ基と樹脂粒子のカルボキシ基が同一の金属元素と結合し、樹脂粒子がトナー母粒子表面に強固に固着しているためであると本発明者は考えている。

[0047] 従って、トナー母粒子が、カルボキシ基を有する樹脂を含有していることが好ましい。カルボキシ基を有する樹脂としては、後述する結着樹脂に使用できる樹脂と同様のものが好適に用いられる。これらの樹脂にカルボキシ基が、樹脂の酸価が5.0 mg KOH/g以上30.0 mg KOH/g以下となるように導入されているものが好ましい。酸価がこの範囲にあると、トナー母粒子表面にカルボキシ基が効果的に配向し、金属元素の導入が促進される。

[0048] 上記金属元素は、トナー粒子の全質量に対して10 ppm以上1000 ppm以下含有されていることが好ましい。さらに、トナー粒子の全質量に対して、20 ppm以上200 ppm以下であることが好ましい。さらに、トナー粒子の全質量に対して、50 ppm以上200 ppm以下であることが特に好ましい。この金属元素の含有量がこの範囲であると、高温高湿下での帯電性と耐久性が特に優れている。金属元素の含有量の定量方法については、後述する。

[0049] トナー中に金属元素を含有させる方法は、いかなる方法を用いても良いが

、水系媒体中でトナー母粒子の表面に樹脂粒子を固着させる方法が好ましい。特に、樹脂粒子のpKaよりも高いpHにて固着すると、樹脂粒子表面のカルボキシ基が解離し易いため、金属元素との結合が促進され、金属元素の含有を促進することができる。また、固着させた後の洗浄時のpHによって、トナー粒子中の金属元素含有量をコントロールすることが可能である。

[0050] 本発明のトナーにおいて使用される結着樹脂としては特に制限はない。例えば以下のようなものを例示することができる。スチレン樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、また、それらの樹脂を任意に結合させたハイブリッド樹脂。中でも以下のものがトナー特性の上で望ましく用いられる。スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂又はスチレン-メタクリル樹脂とポリエステル樹脂とを結合させたハイブリッド樹脂。

[0051] 前記ポリエステル樹脂としては、多価アルコールとカルボン酸、若しくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステルを原料モノマーとして通常製造されるポリエステル樹脂を使用することができる。具体的には、前述したポリエステル樹脂と同様の多価アルコール成分、多価カルボン酸成分が利用可能である。それらの中でも、特に、以下に挙げる成分を縮重合したポリエステル樹脂が好ましい。ジオール成分としてはビスフェノール誘導体。酸成分としては、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物；フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分。

[0052] 本発明のトナーは、磁性トナーとして用いることも可能であり、その場合には、以下に挙げられる磁性体が用いられる。マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、または他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、C

o、Niの如き金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Ca、Mn、Se、Tiのような金属との合金、およびこれらの混合物。四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、酸化鉄ネオジウム (NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム (MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン (MnFe_2O_4)。上述した磁性材料を単独で或いは2種類以上を組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は γ -三二酸化鉄の微粉末である。

[0053] これらの磁性体は、平均粒径が0.1 μm 以上2 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上0.3 μm 以下であることがさらに好ましい。795.8 kA/m (10 kエルステッド) 印加での磁気特性は、抗磁力 (H_c) が1.6 kA/m以上12 kA/m以下 (20エルステッド以上150エルステッド以下)、飽和磁化 (σ_s) が5 Am^2/kg 以上200 Am^2/kg 以下である。好ましくは50 Am^2/kg 以上100 Am^2/kg 以下である。残留磁化 (σ_r) は、2 Am^2/kg 以上20 Am^2/kg 以下のものが好ましい。

[0054] 結着樹脂100質量部に対して、磁性体10.0質量部以上200質量部以下が好ましく、より好ましくは20.0質量部以上150質量部以下である。

[0055] 一方、非磁性トナーとして用いる場合の着色剤としては、従来から知られている種々の染料や顔料等、公知の着色剤を用いることができる。

[0056] マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、81:2、81:3、81:4、81:5、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、

150、163、184、185、202、206、207、209、238、269、282；C. 1. ピグメントバイオレット19；C. 1. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35が挙げられる。かかる顔料を単独で使用しても、染料と顔料を併用しても良い。

[0057] シアン用着色顔料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が挙げられる。

[0058] イエロー用着色顔料としては、縮合アゾ化合物、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が挙げられる。具体的には、C. 1. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C. 1. バットイエロー1、3、20が挙げられる。

[0059] 黒色着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、チタンブラック及び上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。

[0060] 本発明のトナーは、離型剤を含有しても良い。離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの、ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシ基を有する

メチルエステル化合物が挙げられる。

[0061] 離型剤の分子量分布としては、メインピークが分子量400以上2400以下の領域にあることが好ましく、430以上2000以下の領域にあることがより好ましい。これによって、トナーに好ましい熱特性を付与することができる。離型剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して総量で2.50質量部以上40.0質量部以下であることが好ましく、3.00質量部以上15.0質量部以下であることがより好ましい。

[0062] 本発明におけるトナー粒子は、結着樹脂、着色剤、及び離型剤を含有するトナー母粒子の表面に樹脂粒子を固着させることにより得られたものであれば、如何なる方法で製造しても良いが、懸濁重合法によって製造する方法であることが好ましい。

[0063] 本発明において好ましい懸濁重合法を利用したトナー粒子は、次の(i)～(iv)の工程を経て製造される。

[0064] (i) 重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程と、

(ii) 該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合させて、該トナー母粒子を含有する分散液Bを得る工程と、

(iii) 該分散液Bに該樹脂粒子を添加して、分散液Cを得る工程と、

(iv) 該分散液Cを該トナー母粒子のガラス転移温度(T_g)以上に加熱して、該トナー母粒子の表面に該樹脂粒子を固着させて、トナー粒子を得る工程と

をこの順に有し、

該樹脂粒子が、イオン性官能基を有するpK_a(酸解離定数)が7.0以上9.0以下である樹脂を含有することを特徴とする。

[0065] 以下、この製造方法について(i)～(iv)を順に説明する。

[0066] (i)の工程では、重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に加えて、前記水系媒体中で前記重合性単量体組成物の粒子を形成する。より具体的には、まず、トナー粒子の主構成材料となる重合

性単量体に着色剤を加え、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機を用いてこれらを均一に溶解あるいは分散させた重合性単量体組成物を調製する。このとき、上記重合性単量体組成物中には、必要に応じて多官能性単量体や連鎖移動剤、また、離型剤としてのワックスや荷電制御剤、可塑剤、さらに分散剤の如き添加剤を適宜加えることができる。

[0067] 次いで、上記重合性単量体組成物を予め用意しておいた水系媒体中に投入し、高速攪拌機もしくは超音波分散機の如き高速分散機を用いて懸濁させ、造粒を行う。

[0068] ここで、水系媒体は分散安定剤を含有していることが樹脂粒子を均一に付着させ、トナー母粒子と樹脂粒子との密着性を高める観点から好ましい。

[0069] 分散安定剤としては、リン酸カルシウム化合物、リン酸アルミニウム化合物、リン酸マグネシウム化合物、水酸化カルシウム化合物、水酸化アルミニウム化合物、水酸化マグネシウム化合物、炭酸カルシウム化合物、炭酸アルミニウム化合物、および炭酸マグネシウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。これらの分散安定剤であれば、トナー母粒子の粒径コントロールが可能である。また、トナー母粒子表面に分散安定剤由来の金属元素が存在するため、トナー母粒子と樹脂粒子とが金属元素を介して結合し、トナー母粒子と樹脂粒子との固着強度が増すものと考えられる。

[0070] 重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に他の添加剤とともに混合しても良く、水系媒体中に懸濁させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。また、造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で加えることもできる。

[0071] このようにして、水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子を形成する。

[0072] 次に、(i)の工程では、工程(i)を終えた懸濁液を50℃以上90℃以下に加熱し、懸濁液中の重合性単量体組成物の粒子が粒子状態を維持し

、且つ粒子の浮遊や沈降が生じることのないよう、攪拌しながら重合反応を行う。

[0073] 上記重合開始剤は、加熱によって容易に分解し、遊離基（ラジカル）を生成する。生成したラジカルは重合性単量体の不飽和結合に付加し、付加体のラジカルを新たに生成する。そして、生成した付加体のラジカルはさらに重合性単量体の不飽和結合に付加する。このような付加反応を連鎖的に繰り返すことによって重合反応が進行し、前記重合性単量体を主構成材料とするトナー母粒子が形成され、トナー母粒子を含有する分散液Bが得られる。必要に応じて、この後蒸留工程を行い、残留している重合性単量体を除いても良い。

[0074] (i i i) の工程では、前記分散液Bに樹脂粒子を添加して、トナー母粒子の表面に前記樹脂粒子を付与して分散液Cを得る工程である。

[0075] トナー母粒子表面に樹脂微粒子を付着させる方法としては、両者の電位差を利用する方法が好ましい。樹脂微粒子は、ネガ性を示す。そのため、トナー母粒子表面がポジ性を示す状態にすると、トナー母粒子表面に樹脂粒子を付与することが可能である。トナー母粒子表面をポジ性にする方法としては、トナー母粒子中にカチオン性界面活性剤を含有させる方法や、トナー母粒子表面に金属塩の分散安定剤を吸着させる方法等が好適に用いられる。

[0076] これらの中でも、トナー母粒子表面に分散安定剤を吸着させたものを用いる方法が特に好ましい。分散液Bを攪拌しながら、前記分散安定剤に対する極性がトナー母粒子と同じである樹脂粒子を水系媒体に分散させた状態で、分散液Bに添加する。このようにすると、表面に前記分散安定剤を吸着した状態のトナー母粒子に、樹脂粒子を緻密かつ均一に付着させることが可能となる。

[0077] 前記樹脂粒子の単独凝集を防止し、より均一に付着させるため、該樹脂粒子の水系分散体の添加はゆっくり行うことが好ましい。好適な添加速度はトナー母粒子を含有する分散液Bの固形分100質量部に対し、樹脂粒子の固形分として0.1質量部/分以上5.0質量部/分以下である。

[0078] 樹脂粒子を分散液Bに添加する際の温度は、樹脂粒子が単独凝集を起こさない温度であれば良い。あらかじめ分散液Bをトナー母粒子のT_g以上の温度で保温した状態で樹脂粒子を添加しても良い。

[0079] 本発明において、樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー散乱法による粒度分布測定によって求められるメジアン径の値で、5nm以上200nm以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは20nm以上130nm以下の範囲で用いられる。

[0080] 平均粒子径が5nm未満であると、十分な耐久性が得られない場合がある。また、平均粒子径が200nmを超える場合、不均一な固着になってしまう場合がある。

[0081] 樹脂粒子の体積基準のメジアン径(D₅₀)と、体積分布における累積粒子数が10%となる粒子径(D₁₀)との比(D₅₀/D₁₀)が1.0以上3.0以下にあることが好ましい。さらに、樹脂粒子の体積基準のメジアン径(D₅₀)と、体積分布における累積粒子数が90%となる粒子径(D₉₀)との比(D₉₀/D₅₀)が1.0以上3.0以下にあることが好ましい。これらの範囲にあることは樹脂粒子の粒度分布が均一であることを意味し、その結果、固着される樹脂粒子がトナー間においてばらつきが少なく、安定した性能を得ることができる。

樹脂粒子としては、上記式(1)で示される1価の基aを有する樹脂Aを含有することがさらに好ましい。

[0082] その後、(iv)の工程において前記分散液Cをトナー母粒子のガラス転移温度(T_g)以上に加熱して、トナー粒子を得る。

[0083] 樹脂粒子は、トナー母粒子に吸着している分散安定剤に付着する。その後、攪拌エネルギーを受けて分散安定剤が吸着していないトナー母粒子表面に移行し、接触する。この時、トナー母粒子のT_g以上で加熱を行うと、トナー母粒子表面が軟化しているため、接触した樹脂粒子は、トナー母粒子表面に固着される。トナー母粒子のT_g以上で加熱する時間を長くすると、固着が強固となり、トナー母粒子と樹脂粒子との密着性を高めることができる。

樹脂粒子がトナー母粒子表面が露出している部分を埋め尽くし、それ以上に存在する場合は、樹脂粒子のT_g以上で加熱することで、分散安定剤上に付着したまま樹脂粒子同士の融合と平滑化を進行させ、密着性を高めることができる。この密着性を十分高めることで、良好な耐久性が実現可能となる。凝集を抑制し、より製造安定性を高めるために分散安定剤を別途追加して添加してもよい。また、少量の界面活性剤を添加することもできる。

[0084] 工程(i v)の後には、前記樹脂粒子のT_gよりも低い温度で前記分散安定剤を除去する。その後、公知の方法でろ過、洗浄、乾燥してトナー粒子を得る。

[0085] トナー粒子は、外添剤として流動性向上剤が添加されていても良い。流動性向上剤としては、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が挙げられる。流動性向上剤は、窒素吸着によるBET法で測定した比表面積が30.0 m²/g以上、好ましくは50.0 m²/g以上のものが良好な結果を与える。流動性向上剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.010質量部以上8.0質量部以下が好ましく、より好ましくは0.10質量部以上4.0質量部以下である。

[0086] トナーは、より微小な潜像ドットを忠実に現像するために、重量平均粒径(D₄)が3.0 μm以上15.0 μm以下であることが好ましく、4.0 μm以上12.0 μm以下であることがより好ましい。また、個数平均粒子径(D₁)に対する重量平均粒子径(D₄)の比(D₄/D₁)が1.40未満であることが好ましい。

[0087] 本発明のトナーは、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることも可能である。磁性キャリアとしては、表面酸化又は未酸化の鉄、リ

チウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガ、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライトを微粒子化したものが使用できる。

[0088] 現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法においては、磁性キャリアコアの表面を樹脂で被覆した被覆キャリアを用いることが好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解若しくは懸濁させて調製した塗布液を磁性キャリアコア表面に付着させる方法、磁性キャリアコアと被覆材とを粉体で混合する方法が用いられる。

[0089] 磁性キャリアコアの被覆材としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは単独或いは複数で用いる。上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.10質量%以上30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.50質量%以上20質量%以下である。磁性キャリアの平均粒径は、体積基準の50%粒径(D₅₀)で、10.0μm以上100μm以下であることが好ましく、20.0μm以上70.0μm以下であることがさらに好ましい。

二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は、現像剤中のトナー濃度として2.0質量%以上15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは4.0質量%以上13質量%以下である。

[0090] 以下に本発明で用いられる測定方法について示す。

[0091] <ガラス転移温度>

トナー及び樹脂粒子のガラス転移温度(T_g)は、例えば、TAインストルメント社製の示差走査熱量計(Q1000)を用い、以下のようにして求めることができる。

[0092] まず、試料6mgをアルミパンに精秤し、空のアルミパンをリファレンスパンとして用意し、窒素雰囲気下、測定温度範囲20℃以上150℃以下で、昇温速度2℃/分、モジュレーション振幅±0.6℃、周波数1回/分の条件で測定を行う。

- [0093] 測定によって得られた昇温時のリバーシングヒートフロー曲線から、吸熱を示す曲線と前後のベースラインとの接線を描き、それぞれの接線の交点を結ぶ直線の中点を求めて、これをガラス転移温度とする。
- [0094] <トナー粒子の粒径>
- トナーの重量平均粒径（D4）および個数平均粒径（D1）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。
- [0095] 測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。
- [0096] 尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行った。
- [0097] 前記専用ソフトの「標準測定方法（SOMME）を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm 」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μA に、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。
- [0098] 前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μm から60 μm までに設定する。
- [0099] 具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250mL丸底ビーカーに前記電解水溶液200mLを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100mL平底ビーカーに前記電解水溶液30mLを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3mL加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを2mL添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、前記専用ソフトで

グラフ／体積％と設定したときの、「分析／体積統計値（算術平均）」画面の「平均径」が重量平均粒径（D4）である。また、前記専用ソフトでグラフ／個数％と設定したときの、「分析／個数統計値（算術平均）」画面の「平均径」が個数平均粒径（D1）である。

[0100] <樹脂粒子の体積基準のD50>

樹脂粒子の体積基準のメジアン径（D50）は、ゼータサイザーNano-ZS（MALVERN社製）を用い、動的光散乱法（DLS: Dynamic Light Scattering）で粒子径を測定することにより算出する。

[0101] まず、装置の電源を入れ、レーザーを安定するまで30分待つ。その後、Zetasizerソフトウェアを起動する。

[0102] MeasureメニューからManualを選択し、測定の詳細を以下に示すように入力する。

測定モード：粒子径

Material: Polystyrene latex (RI: 1.59、Absorption: 0.01)

Dispersant: Water (Temperature: 25°C、Viscosity: 0.8872 cP、RI: 1.330)

Temperature: 25.0°C

Cell: Clear disposable zeta cell

Measurement duration: Automatic

[0103] 試料は0.50質量％となるように、水で希釈して調製し、ディスポーザブルキャピラリーセル（DTS1060）に充填し、セルを装置のセルホルダに装入する。

[0104] 以上の準備が終わったら測定表示画面のStartボタンを押し、測定する。

[0105] DLS測定から得られる光強度分布をミー理論により変換した体積基準の粒度分布のデータを元に、D50を算出する。

[0106] <酸価>

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。本発明における酸価は、J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

[0107] 0. 1 モル/L 水酸化カリウムエチルアルコール溶液（キシダ化学社製）を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置（京都電子工業株式会社製 電位差滴定測定装置 A T - 5 1 0）を用いて求めることができる。0. 1 0 0 モル/L 塩酸 1 0 0 m L を 2 5 0 m L トールビーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記 0. 1 0 0 モル/L 塩酸は、J I S K 8 0 0 1 - 1 9 9 8 に準じて作成されたものを用いる。

[0108] 下記に酸価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置 A T - 5 1 0（京都電子工業株式会社製）

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型（京都電子工業株式会社製）

滴定装置用制御ソフトウェア：A T - W I N

滴定解析ソフト：T v i e w

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは下記のように行う。

滴定パラメーター

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：2 0 m L

滴定前の待ち時間：3 0 秒

滴定方向：自動

制御パラメーター

終点判断電位：3 0 d E

終点判断電位値：5 0 d E / d m L

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

データ採取電位：4 mV

データ採取滴定量：0.1 mL

[0109] 本試験；

測定サンプル0.100gを250mLのトールビーカーに精秤し、トルエン／エチルアルコール（3：1）の混合溶液150mLを加え、1時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

[0110] 空試験；

試料を用いない（すなわちトルエン／エチルアルコール（3：1）の混合溶液のみとする）以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

[0111] 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.611] / S$$

（式中、A：酸価（mg KOH/g）、B：空試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量（mL）、C：本試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量（mL）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料（g）である。）

[0112] <pKa>

測定サンプル0.100gを250mLのトールビーカーに精秤し、THF 150mLを加え、30分かけて溶解する。この溶液にpH電極を入れ、サンプルのTHF溶液のpHを読み取る。その後、0.1モル/L水酸化カリウムエチルアルコール溶液（キシダ化学社製）を10μLずつ添加し、その都度pHを読み取り滴定を行う。pHが10以上となり、30μL添加してもpHの変化がなくなるまで0.1モル/L水酸化カリウムエチルアルコール溶液を加える。得られた結果から0.1モル/L水酸化カリウムエチルアルコール溶液添加量に対するpHをプロットし、滴定曲線を得る。得られ

た滴定曲線から pH 変化の傾きが一番大きいところを中和点とする。pKa は次のようにして求める。中和点までに必要とした 0.1 モル/L 水酸化カリウムエチルアルコール溶液量の半分量での pH を滴定曲線から読み取り、読み取った pH の値を pKa とする。

[0113] <NMR>

樹脂 A に含まれる 1 価の基 a の含有量は核磁気共鳴分光分析 (1H-NMR) [400MHz、CDCl₃、室温 (25℃)] を用いて行う。

測定装置：FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500Hz

積算回数：64回

[0114] 得られたスペクトルの積分値から各単量体成分の mol 比を求め、これを基に樹脂 A に含まれる 1 価の基 a の mol % を算出する。そして、樹脂 A 1 g 当りの基 a のモル数を算出する。

[0115] <樹脂 A の分子量>

樹脂 A の分子量はゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) によって、ポリスチレン換算で算出される。スルホン酸基を有する重合体は、カラム溶出速度がスルホン酸基の量にも依存してしまうため、正確な分子量及び分子量分布を測定したことにはならない。そのため、予めスルホン酸基をキャッピングした試料を用意する必要がある。キャッピングにはメチルエステル化が好ましく、市販のメチルエステル化剤が使用できる。具体的には、トリメチルシリルジアゾメタンで処理する方法が挙げられる。

[0116] GPC による分子量の測定は、以下の様にして行う。上記樹脂を THF (テトラヒドロフラン) に加え、室温で 24 時間静置した溶液を、ポア径が 0.2 μm 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とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、樹脂の濃度が 0.8 質量% になるように THF の量を調整する。な

お、樹脂がTHFに溶解しにくい場合には、DMFなどの塩基性溶媒を用いることも可能である。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 mL/min

オープン温度：40.0℃

試料注入量：0.10 mL 試料の分子量の算出にあたっては、以下に列挙する標準ポリスチレン樹脂カラムを用いて作成した分子量校正曲線を使用する。具体的には、東ソー社製の商品名「TSK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」である。

[0117] <金属量>

各元素の蛍光X線の測定は、JIS K 0119-1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。

[0118] トナー粒子中に含まれる分散安定剤については、無機分散剤を使用している場合は、蛍光X線により定量する。蛍光X線の測定は、JIS K 0119-1969に準ずるが、具体的には以下の通りである。

[0119] 測定装置としては、波長分散型蛍光X線分析装置「Axios」（PANalytical社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「SuperQ ver. 4.0F」（PANalytical社製）を用いる。尚、X線管球のアノードとしてはRhを用い、測定雰囲気は真空、測定径（コリメーターマスク径）は27 mm、測定時間10秒とする。また、軽元素を測定する場合にはプロポーショナルカウンタ（PC）、重元素を測定する場合にはシンチレーションカウンタ（SC）で検出する。

[0120] 測定サンプルとしては、専用のプレス用アルミリングの中にトナー粒子4gを入れて平らにならし、錠剤成型圧縮機「BRE-32」（前川試験機製作所社製）を用いて、20MPaで、60秒間加圧し、厚さ2mm、直径39mmに成型したペレットを用いる。

[0121] 上記条件で測定を行い、得られたX線のピーク位置をもとに元素を同定し、単位時間あたりのX線光子の数である計数率（単位：cps）からその濃度を算出する。

[0122] この測定結果と、定量したい金属元素について予め作成した検量線を用いて金属元素の定量を行う。

実施例

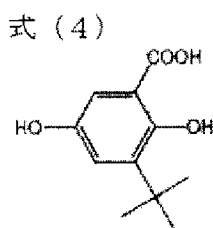
[0123] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、「部」は「質量部」を意味する。

[0124] <重合性単量体M-1の合成例>

（工程1）

2,5-ジヒドロキシ安息香酸100gと80%硫酸1441gとを50℃に加熱混合した。この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加えて50℃で30分間攪拌した。その後、この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加え30分間攪拌する操作を3回行った。反応液を室温まで冷却し、氷水1kgにゆっくり注いだ。析出物を濾過、水洗し、その後、ヘキサン洗浄した。この析出物をメタノール200mLに溶解させ、水3.6Lに再沈殿させた。濾過後、80℃にて乾燥することで下記式（4）に示すサリチル酸中間体74.9gを得た。

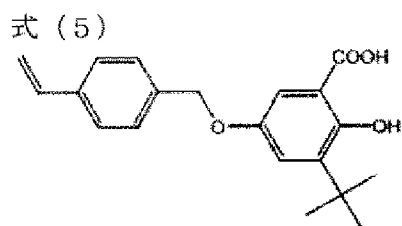
[0125] [化4]



[0126] （工程2）

得られたサリチル酸中間体 25.0 g をメタノール 150 mL に溶解させ、炭酸カリウム 36.9 g を加えて 65°C に加熱した。この反応液に 4-(クロロメチル)スチレン 18.7 g とメタノール 100 mL の混合液を滴下し、65°C にて 3 時間反応させた。反応液を冷却後、濾過し、濾液を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物を pH = 2 の水 1.5 L に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下、酢酸エチルを留去して析出物を得た。析出物をヘキサン洗浄後、トルエンと酢酸エチルにて再結晶することで精製し、下記式 (5) に示す重合性単量体 M-1 を 20.1 g 得た。

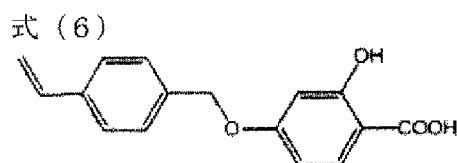
[0127] [化5]



[0128] <重合性単量体 M-2 の合成例>

式 (4) のサリチル酸中間体を 2,4-ジヒドロキシ安息香酸 18 g に変更する以外は、重合性単量体 M-1 の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (6) の重合性単量体 M-2 を得た。

[0129] [化6]

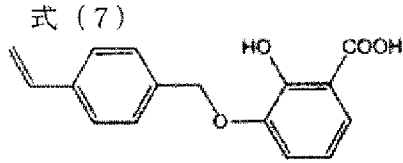


[0130] <重合性単量体 M-3 の合成例>

式 (4) のサリチル酸中間体を 2,3-ジヒドロキシ安息香酸 18 g に変更する以外は、重合性単量体 M-1 の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (7) の重合性単量体 M-3 を得た。

[0131]

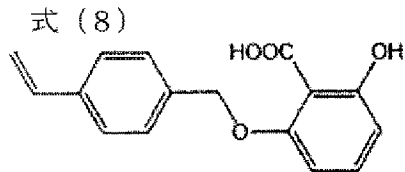
[化7]



[0132] <重合性単量体M-4の合成例>

式(4)のサリチル酸中間体を2, 6-ジヒドロキシ安息香酸18gに変更する以外は、重合性単量体M-1の合成(工程2)と同じ方法で、下記式(8)の重合性単量体M-4を得た。

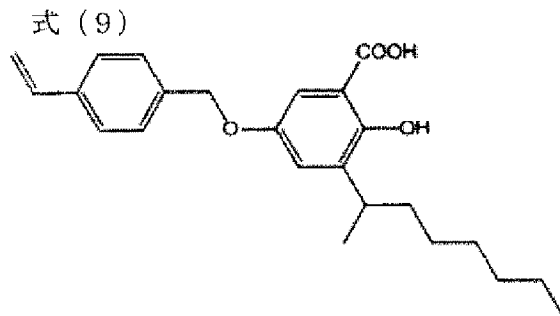
[0133] [化8]



[0134] <重合性単量体M-5の合成例>

tert-ブチルアルコール144gを2-オクタノール253gに変更する以外は、重合性単量体M-1の合成(工程1)と同じ方法で、サリチル酸中間体を得た。ここで得られるサリチル酸中間体32gを用いる以外は、重合性単量体M-1の合成(工程2)と同じ方法で、下記式(9)の重合性単量体M-5を得た。

[0135] [化9]

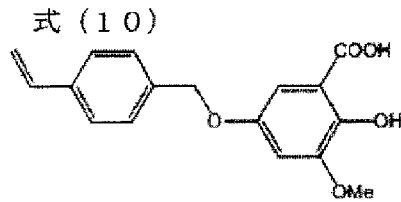


[0136] <重合性単量体M-6の合成例>

式(4)のサリチル酸中間体を2, 5-ジヒドロキシ-3-メトキシ安息

香酸 22 g に変更する以外は、重合性単量体 M-1 の合成（工程 2）と同じ方法で、下記式（10）の重合性単量体 M-6 を得た。

[0137] [化10]



[0138] <樹脂 A-1 の合成例>

式（5）に示す重合性単量体 M-1 9.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート 15.2 g、スチレン 45.8 g を DMF 42.0 mL に溶解させ、窒素バブリングをしながら 1 時間攪拌した後、110℃まで加熱した。この反応液に、開始剤として tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート（日本油脂株式会社製、商品名パーブチル I）2.1 g とトルエン 42 mL の混合液を滴下した。更に 110℃にて 4 時間反応した。その後、冷却しメタノール 1 L に滴下し、析出物を得た。得られた析出物を THF 120 mL に溶解後、メタノール 1.80 L に滴下し、白色析出物を析出させ、濾過し、減圧下 90℃にて乾燥させることで、樹脂 A-1 を 57.6 g 得た。得られた樹脂 A-1 の NMR と酸価を測定し、重合体単量体 M-1 に由来する成分の含有量を確認した。

[0139] <樹脂 A-2～樹脂 A-17 の合成例>

原料の仕込み量を表 2 のように変更する以外は樹脂 A-1 の合成例と同様にして樹脂 A-2～樹脂 A-17 を得た。

[0140] <樹脂 D-1 の合成例>

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にキシレン 200 部を仕込み、窒素気流下で還流した。単量体として、

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	6.0 部
スチレン	72.0 部
2-エチルヘキシルアクリレート	18.0 部

を混合し、前記反応容器に攪拌しながら滴下し10時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下40℃で乾燥し樹脂D-1を得た。得られた樹脂D-1のNMRと酸価を測定し、式(1)で示される1価の基aの含有量を確認した。

[0141] <樹脂D-2の合成例>

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にキシレン200部を仕込み、窒素気流下で還流した。

[0142] 次に、

5-ビニルサリチル酸	9.0部
スチレン	75.0部
2-エチルヘキシルアクリレート	16.0部
ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)	5.0部

を混合し、前記反応容器に攪拌しながら滴下し10時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下40℃で乾燥し樹脂D-2を得た。得られた樹脂D-2のNMRと酸価を測定し、式(1)で示される1価の基aの含有量に由来する成分の含有量を確認した。

[0143] 得られた樹脂A-1~樹脂A-17、樹脂D-1、樹脂D-2の物性を表2に記載する。式中、Stは「スチレン」、2EHAは「2-エチルヘキシルアクリレート」、BAは「n-ブチルアクリレート」、HEMAは「2-ヒドロキシエチルメタクリレート」を意味する。

[0144]

[表2]

	重合性単量体M		St	2EHA	BA	HEMA	開始剤	重量平均 分子量 (Mw)	T _g (°C)	構造式(1) で示される 1個の基aの 含有量 ($\mu\text{mol/g}$)	酸解離 定数 pKa
	種	仕込み量 (g)									
樹脂A-1	重合性単量体 M-1	9.0	45.8	15.2	0.0	0.0	2.1	28700	69.5	421	7.1
樹脂A-2	重合性単量体 M-2	7.6	46.9	15.5	0.0	0.0	2.1	29600	70.2	439	7.3
樹脂A-3	重合性単量体 M-3	7.6	46.9	15.5	0.0	0.0	2.1	29400	69.8	402	7.7
樹脂A-4	重合性単量体 M-4	7.6	46.9	15.5	0.0	0.0	2.1	30300	71.3	424	7.8
樹脂A-5	重合性単量体 M-5	10.3	44.8	14.9	0.0	0.0	2.1	31200	72.1	405	7.3
樹脂A-6	重合性単量体 M-6	8.3	46.3	15.4	0.0	0.0	2.1	30100	70.5	397	8.0
樹脂A-7	重合性単量体 M-2	8.2	50.3	0.0	11.6	0.0	2.1	30300	83.2	463	7.0
樹脂A-8	重合性単量体 M-2	8.4	61.6	0.0	0.0	0.0	4.2	16800	85.7	453	7.2
樹脂A-9	重合性単量体 M-2	8.3	58.5	0.0	0.0	3.2	4.2	15600	85.2	432	7.5
樹脂A-10	重合性単量体 M-2	8.0	46.5	0.0	0.0	15.5	4.2	16800	86.3	417	8.5
樹脂A-11	重合性単量体 M-2	1.6	52.0	16.4	0.0	0.0	2.1	32100	72.1	60	7.4
樹脂A-12	重合性単量体 M-2	0.8	52.7	16.5	0.0	0.0	2.1	29700	70.8	43	7.2
樹脂A-13	重合性単量体 M-2	3.9	50.0	16.1	0.0	0.0	2.1	30200	71.4	208	7.2
樹脂A-14	重合性単量体 M-2	10.4	44.5	15.1	0.0	0.0	2.1	33200	72.0	555	7.3
樹脂A-15	重合性単量体 M-2	14.2	41.2	14.6	0.0	0.0	2.1	29600	70.1	944	7.5
樹脂A-16	重合性単量体 M-2	17.9	38.1	14.0	0.0	0.0	2.1	29700	71.0	1004	7.6
樹脂A-17	重合性単量体 M-2	9.2	60.8	0.0	0.0	0.0	2.1	31200	105.0	477	7.3
樹脂D-1	明細書中に記載							24500	68.9	0	-0.6
樹脂D-2	明細書中に記載							14400	75.2	0	6.6

[0145] <樹脂粒子E-1の水分散体の製造例>

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン200.0部を仕込み、樹脂A-1を100.0部加えて溶解した。次いで、1.0モル/L水酸化カリウム水溶液をゆっくり加え、10分間攪拌を行った後、イオン交換水500.0部をゆっくり滴下し、乳化させた。得られた乳化物を減圧蒸留して脱溶剤し、イオン交換水を加えて樹脂濃度が20%になるように調製することで、樹脂粒子E-1の水分散体を得た。得られた樹脂粒子Aの水分散体の物性値を表3に示す。

[0146] <樹脂粒子E-2～樹脂粒子E-19の水分散体の製造例>

樹脂A-1と、1.0モル/L水酸化カリウム水溶液の量を表3に示すように変更した以外は、樹脂粒子E-1の製造例と同様にして樹脂粒子E-2～樹脂粒子E-19の水分散体を得た。得られた樹脂粒子E-1～樹脂粒子E-19の水分散体の物性値を表3に示す。

[0147] [表3]

水分散体	樹脂種	KOH量 (質量部)	粒径 D50 (nm)
樹脂粒子E-1	樹脂A-1	39.7	66
樹脂粒子E-2	樹脂A-2	41.5	72
樹脂粒子E-3	樹脂A-3	37.9	96
樹脂粒子E-4	樹脂A-4	40.1	58
樹脂粒子E-5	樹脂A-5	38.2	63
樹脂粒子E-6	樹脂A-6	37.5	82
樹脂粒子E-7	樹脂A-7	43.7	52
樹脂粒子E-8	樹脂A-8	42.8	61
樹脂粒子E-9	樹脂A-9	40.8	64
樹脂粒子E-10	樹脂A-10	39.4	73
樹脂粒子E-11	樹脂A-11	8.9	95
樹脂粒子E-12	樹脂A-12	4.5	86
樹脂粒子E-13	樹脂A-13	21.8	71
樹脂粒子E-14	樹脂A-14	49.2	65
樹脂粒子E-15	樹脂A-15	67.2	53
樹脂粒子E-16	樹脂A-16	75.3	48
樹脂粒子E-17	樹脂A-17	45.1	50
樹脂粒子E-18	樹脂D-1	35.4	56
樹脂粒子E-19	樹脂D-2	49.9	72

[0148] (極性樹脂Fの合成例)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えた反応容器にメチルエチルケトン100.0部を仕込み、窒素雰囲気下、温度80℃に昇温した。次いで、以下の単量体からなる混合物に重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3.0部を添加し、攪拌しながら2時間かけて滴下した。

スチレン

72.2部

n-ブチルアクリレート（アクリル酸 n-ブチル） 14.0部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 4.0部

[0149] 次に、上記温度を保持しながら10時間重合反応を行い、冷却後、反応溶液をヘキサン中に滴下して再沈精製を行い、濾過し、乾燥させて極性樹脂Fを得た。得られた極性樹脂Fは、カルボキシ基由来の酸価は0mg KOH/gであった。

[0150] [実施例1]

（トナー母粒子の作製）

高速攪拌装置クレアミックス（エム・テクニク社製）を備えた容器中に0.1mol/L-Na₃PO₄水溶液850.0部を添加し、回転数を15000rpmに調整し、60℃に加熱した。ここに1.0mol/L-CaCl₂水溶液68.0部を添加し、微細な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を調製し、30分間攪拌した後、pHを6.0に調整した。

[0151] また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて100r/minで溶解して溶解液を調製した。

・スチレン 70.0部

・n-ブチルアクリレート 30.0部

・飽和ポリエステル樹脂 3.0部

（テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA共重合体、酸価13mg KOH/g、Mw14500）

[0152] 次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

・C. I. ピグメントブルー15:3 6.5部

・エステルワックス 12.0部

（主成分C₂₁H₄₃COOC₂₂H₄₅、融点72.5℃）

[0153] その後、混合液を温度60℃に加熱した後にTK式ホモキサー（特殊機化工業製）にて、9000r/minにて攪拌し、溶解、分散した。

[0154] これに重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10.0部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。上記水系媒体中に

上記重合性単量体組成物を投入し、温度60℃にてクレアミックスを15000rpmで回転させながら15分間造粒した。

[0155] その後、プロペラ式攪拌装置に移して100rpmで攪拌しつつ、温度70℃で5時間反応させた後、温度80℃まで昇温し、更に5時間反応を行った。

[0156] 次に、イオン交換水を200.0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行った。蒸留留分は700.0部であった。30℃まで冷却し、重合体スラリーを得た。イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が20%になるように調整し、トナー母粒子の分散液を得た。

[0157] 得られたトナー母粒子の分散液を少量抜き取り、10%塩酸を加えpHを1.0に調整して2時間攪拌した後、ろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥を行い、ガラス転移温度T_gを測定した。T_gは50.3℃であった。

[0158] (樹脂粒子の固着)

還流冷却管、攪拌機、温度計を備えた反応容器に上記トナー母粒子の分散液500.0部(固形分100.0部)を入れ、攪拌しながら、炭酸ナトリウム水溶液を加え、pHを8.5に調整した(固着pH)。ここに、樹脂粒子E-1の水分散体15.0部(固形分3.0部)を22℃で(添加温度)緩やかに添加し、200回転/分で15分間攪拌を行った。次いで、加熱用オイルバスを用いて樹脂粒子が付着したトナー母粒子の分散液の温度を80℃(加熱温度)に保持し、1時間攪拌を続けた。その後分散液を20℃まで冷却した後(酸処理温度)、10%塩酸を加えてpHを1.0に調整して2時間攪拌し、ろ過し、イオン交換水で洗浄した(酸処理)。得られたろ物をイオン交換水で再分散し、10%塩酸を加えてpHを1.0に調整し、2時間攪拌してろ過した。ろ物を再分散し、酸処理する操作を3回繰り返した。その後、乾燥および分級してトナー粒子1を得た。

[0159] 上記トナー粒子1 100.0部に対して、疎水性シリカ微粉体2.0部

をヘンシェルミキサー（三井三池製）で3000rpmで15分間混合してトナー1を得た。なお、疎水性シリカ微粉体は、流動性向上剤として、ジメチルシリコンオイル（20質量%）で処理され、1次粒子の個数平均径：10nm、BET比表面積：170m²/gのものを用いた。

[0160] [実施例2～実施例27]

実施例1において、pH調整、樹脂粒子の水分散体の種類及び添加部数、樹脂粒子の水分散体の添加温度、加熱温度を表4に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー2～27を得た。

[0161] [表4]

		固着pH	樹脂粒子の水分散体				加熱温度
		pH	樹脂微粒子種	添加部数(質量部)	固形分部数(質量部)	添加温度(°C)	(°C)
実施例1	トナー1	8.5	E-1	15.0	3.0	22	80
実施例2	トナー2	8.5	E-2	15.0	3.0	22	80
実施例3	トナー3	8.5	E-3	15.0	3.0	22	80
実施例4	トナー4	8.5	E-4	15.0	3.0	22	80
実施例5	トナー5	8.5	E-5	15.0	3.0	22	80
実施例6	トナー6	8.5	E-6	15.0	3.0	22	80
実施例7	トナー7	8.5	E-7	15.0	3.0	22	90
実施例8	トナー8	8.5	E-8	15.0	3.0	22	90
実施例9	トナー9	8.5	E-9	15.0	3.0	22	90
実施例10	トナー10	8.5	E-10	15.0	3.0	22	90
実施例11	トナー11	8.5	E-11	15.0	3.0	22	80
実施例12	トナー12	8.5	E-12	15.0	3.0	22	80
実施例13	トナー13	8.5	E-13	15.0	3.0	22	80
実施例14	トナー14	8.5	E-14	15.0	3.0	22	80
実施例15	トナー15	8.5	E-15	15.0	3.0	22	80
実施例16	トナー16	8.5	E-16	15.0	3.0	22	80
実施例17	トナー17	8.5	E-2	0.5	0.1	22	80
実施例18	トナー18	8.5	E-2	1.5	0.3	22	80
実施例19	トナー19	8.5	E-2	2.5	0.5	22	80
実施例20	トナー20	8.5	E-2	5.0	1.0	22	80
実施例21	トナー21	8.5	E-2	10.0	2.0	22	80
実施例22	トナー22	8.5	E-2	25.0	5.0	22	80
実施例23	トナー23	8.5	E-2	15.0	3.0	50	80
実施例24	トナー24	8.5	E-2	15.0	3.0	70	80
実施例25	トナー25	8.5	E-2	15.0	3.0	80	80
実施例26	トナー26	8.5	E-17	2.5	0.5	22	80
実施例27	トナー27	8.5	E-17	2.5	0.5	22	45

[0162] [実施例28]

樹脂A-1を凍結粉碎して、樹脂A-1の凍結粉碎品を得た。

[0163] 実施例1と同様にしてトナー母粒子の分散液を得た。得られたトナー母粒

子の分散液のpHを1.5に調整した。そのまま2時間攪拌し、ろ過と水による洗浄を3回繰り返した後に固形分を回収し、30℃の減圧乾燥機で1日間乾燥した。

[0164] (微粒子固着工程)

乾燥させたトナー母粒子100.0部に樹脂A-1の凍結粉碎品を3.0部添加し、乾式粒子複合化装置(ホソカワミクロン製 ノビルタNOB-130)に投入した。処理温度30℃、回転式処理ブレード90m/sec.の条件にて固着を行い、トナー粒子28を得た。

[0165] 上記トナー粒子28の100.0部に対して、疎水性シリカ微粉体2.0部をヘンシェルミキサー(三井三池製)で3000rpmで15分間混合してトナー28を得た。なお、疎水性シリカ微粉体は、流動性向上剤として、ジメチルシリコンオイル(20質量%)で処理され、1次粒子の個数平均径:10nm、BET比表面積:170m²/gのものを用いた。

[0166] [実施例29]

樹脂粒子E-1の水分散体を乾燥させ、樹脂粒子E-1の乾燥品を得た。得られた樹脂粒子E-1の乾燥品を凍結粉碎して樹脂粒子E-1の凍結粉碎品を得た。

[0167] 樹脂A-1の凍結粉碎品を、得られた樹脂粒子E-1の凍結粉碎品に変更する以外は、実施例28と同様にしてトナー29を得た。

[0168] [実施例30]

トナー母粒子の作製までは実施例1と同様に行い、トナー母粒子分散液を得た。

[0169] (樹脂粒子の固着)

還流冷却管、攪拌機、温度計を備えた反応容器に上記トナー母粒子の分散液500.0部(固形分100.0部)を入れ、攪拌しながら、炭酸ナトリウム水溶液を加え、pHを9.0に調整した(固着pH)。ここに、樹脂粒子E-2の水分散体15.0部(固形分3.0部)を22℃で(添加温度)緩やかに添加し、200回転/分で15分間攪拌を行った。次いで、加熱用

オイルバスを用いて樹脂粒子が付着したトナー母粒子の分散液の温度を80℃（加熱温度）に保持し、1時間攪拌を続けた。その後分散液を20℃まで冷却した後、10%塩酸でpHを1.5に調整し（酸処理pH）2時間攪拌（酸処理時間）した後、ろ過し、イオン交換水で十分に洗浄し、乾燥および分級してトナー粒子30を得た。

[0170] 上記トナー粒子30は、実施例1と同様に疎水性シリカ微粉体を外添処理し、トナー30を得た。

[0171] [実施例31]

実施例1の（トナー母粒子の作製）における1.0mol/L-CaCl₂水溶液を1.0mol/L-MgCl₂水溶液に変更した以外は、実施例1と同様に行い、トナー母粒子の分散液を得た。

[0172] （樹脂粒子の固着）

以降は、実施例30と同様にして、トナー31を得た。

[0173] [実施例32]

実施例1の（トナー母粒子の作製）における1.0mol/L-CaCl₂水溶液を1.0mol/L-BaCl₂水溶液に変更した以外は、実施例1と同様に行い、トナー母粒子の分散液を得た。

[0174] （樹脂粒子の固着）

以降は、実施例30と同様にして、トナー32を得た。

[0175] [実施例33]

（トナー母粒子の作製）

実施例1の（トナー母粒子の作製）における1.0mol/L-CaCl₂水溶液を0.7mol/L-AlCl₃水溶液に変更した以外は、実施例1と同様に行い、トナー母粒子の分散液を得た。

[0176] （樹脂粒子の固着）

以降は、実施例30と同様にして、トナー33を得た。

[0177] [実施例34]

高速攪拌装置クレアミックス（エム・テクニク社製）を備えた容器中に

、塩化カルシウム13.2部をイオン交換水250部に溶解した水溶液を入れ回転数を18000rpmに調整した。ここに、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム4.8部を溶解した水溶液を攪拌しながら徐々に添加して、水酸化カルシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製し、pHを6.0に調整した。

[0178] また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて100rpmで溶解して溶解液を調製した。

- ・スチレン 70.0部
- ・n-ブチルアクリレート 30.0部
- ・飽和ポリエステル樹脂 3.0部

（テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA共重合体、酸価13mgKOH/g、Mw14500）

[0179] 次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

- ・C. I. ピグメントブルー15:3 6.5部
- ・エステルワックス 12.0部

（主成分 $C_{21}H_{43}COOC_{22}H_{45}$ 、融点72.5℃）

[0180] その後、混合液を温度60℃に加熱した後にTK式ホモミキサー（特殊機化工業製）にて、9000rpmにて攪拌し、溶解、分散した。

[0181] これに重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10.0部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60℃にてクレアミックスを18000rpmで回転させながら15分間造粒した。

[0182] その後、プロペラ式攪拌装置に移して100rpmで攪拌しつつ、温度70℃で5時間反応させた後、温度80℃まで昇温し、更に5時間反応を行った。

[0183] 次に、イオン交換水を500.0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行った。蒸留留分は500.0部であった。30℃まで冷却し、重合体スラリーを得た。イオ

ン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が20%になるように調整し、トナー母粒子の分散液を得た。

[0184] 得られたトナー母粒子の分散液を少量抜き取り、10%塩酸を加えpHを1.0に調製して2時間攪拌した後、ろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥を行い、ガラス転移温度T_gを測定した。T_gは50.6℃であった。

[0185] (樹脂粒子の固着)

以降は、実施例30と同様にしてトナー34を得た。

[0186] [実施例35]

実施例34の塩化カルシウム13.2部を塩化マグネシウム11.3部に変更した以外は、実施例34と同様にしてトナー35を得た。

[0187] [実施例36]

実施例34の塩化カルシウム13.2部を塩化バリウム24.7部に変更した以外は、実施例34と同様にしてトナー36を得た。

[0188] [実施例37]

実施例34の塩化カルシウム13.2部を塩化アルミニウム10.5部に変更した以外は、実施例34と同様にしてトナー37を得た。

[0189] [実施例38]

高速攪拌装置クレアミックス(エム・テクニク社製)を備えた容器中に、炭酸ナトリウム12.6部をイオン交換水250部に溶解した水溶液を入れ回転数を18000rpmに調整した。ここに、イオン交換水50部に塩化カルシウム13.2部を溶解した水溶液を攪拌しながら一気に添加して、30分間攪拌した後、pHを6.0に調整した。

[0190] また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて100rpmで溶解して溶解液を調製した。

・ スチレン	70.0部
・ n-ブチルアクリレート	30.0部
・ 飽和ポリエステル樹脂	3.0部

(テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA共重合体、酸価13mg KOH/g、Mw14500)

[0191] 次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

- ・ C. 1. ピグメントブルー15 : 3 6. 5部
- ・ エステルワックス 12. 0部

(主成分 $C_{21}H_{43}COOC_{22}H_{45}$ 、融点72. 5℃)

[0192] その後、混合液を温度60℃に加温した後にTK式ホモキサー(特殊機化工業製)にて、9000r/minにて攪拌し、溶解、分散した。

[0193] これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10. 0部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60℃にてクリアミックスを18000rpmで回転させながら15分間造粒した。

[0194] その後、プロペラ式攪拌装置に移して100rpmで攪拌しつつ、温度70℃で5時間反応させた後、温度を80℃まで昇温し、更に5時間反応を行った。

[0195] 次に、イオン交換水を500. 0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行った。蒸留留分は500. 0部であった。30℃まで冷却し、重合体スラリーを得た。イオン交換水を加えて分散液中の重合体粒子濃度が20%になるように調整し、トナー母粒子の分散液を得た。

[0196] 得られたトナー母粒子の分散液を少量抜き取り、10%塩酸を加えpHを1. 0に調製して2時間攪拌した後、ろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥を行い、ガラス転移温度 T_g を測定した。 T_g は50. 3℃であった。

[0197] (樹脂粒子の固着)

以降は、実施例30と同様にしてトナー38を得た。

[0198] [実施例39]

実施例38の塩化カルシウム13. 2部を塩化マグネシウム11. 3部に

変更した以外は実施例 38 と同様にしてトナー 39 を得た。

[0199] [実施例 40]

実施例 38 の塩化カルシウム 13、2部を塩化バリウム 24、7部に変更した以外は実施例 38 と同様にしてトナー 40 を得た。

[0200] [実施例 41]

実施例 38 の塩化カルシウム 13、2部を塩化アルミニウム 10、5部に変更した以外は実施例 38 と同様にしてトナー 41 を得た。

[0201] [実施例 42～実施例 52]

実施例 30 の樹脂粒子の固着工程での固着 pH、酸処理 pH、及び酸処理時間を表 5 のように変更した以外は実施例 30 と同様にしてトナー 42～トナー 52 を得た。

[0202] [表5]

	固着pH	酸処理pH	酸処理時間 (時間)
実施例42	7.5	1.0	2.0
実施例43	7.5	1.5	2.0
実施例44	8.0	1.5	2.0
実施例45	8.5	1.0	2.0
実施例46	8.5	2.0	2.0
実施例47	8.5	2.5	2.0
実施例48	8.5	3.0	2.0
実施例49	8.5	3.5	2.0
実施例50	9.0	2.0	1.0
実施例51	9.0	3.0	1.0
実施例52	9.0	3.5	0.5

[0203] [実施例 53]

実施例 30 の飽和ポリエステル樹脂を極性樹脂 F に変更した以外は実施例 30 と同様にしてトナー 53 を得た。

[0204] [実施例 54]

実施例 1 の酸処理温度を 65℃に変更した以外は実施例 1 と同様にし、トナー粒子 54 を得た。得られたトナー粒子は著しく粗粒化しており、その後のトナー化と評価は実施しなかった。

[0205] [実施例 55]

下記の手順に従って、溶解懸濁法によってトナーを製造した。

[0206] まず、以下の手順に従って、水系媒体と溶解液の調整を行い、トナーを製作した。

[0207] 水660.0部、48.5質量%ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液25.0部を混合攪拌し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10000rpmにて攪拌して水系媒体を調製した。

[0208] また、下記の材料を酢酸エチル500部へ投入し、プロペラ式攪拌装置にて100rpmで溶解して溶解液を調製した。

・スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体（共重合比：スチレン/*n*-ブチルアクリレート=75/25、 $M_p=17000$ ） 100.0部

・飽和ポリエステル樹脂 3.0部

（テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA共重合体、酸価13mgKOH/g、 M_w14500 ）

・C. I. ピグメントブルー15：3 6.5部

・最大吸熱ピークのピーク温度が77℃の炭化水素ワックス（HNp-51，日本精蠟社製） 9.0部

[0209] 次に水系媒体150.0部を容器に入れ、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い、回転数12000rpmで攪拌し、これに上記溶解液100部を添加し、10分間混合して乳化スラリーを調製した。

[0210] その後、脱気用配管、攪拌機及び温度計をセットしたフラスコに、乳化スラリー100部を仕込み、攪拌周速20m/分間で攪拌しながら30℃にて12時間減圧下、脱溶剤し45℃で4時間熟成させて、脱溶剤スラリーとした。脱溶剤スラリーを減圧濾過した後、得られた濾過ケーキにイオン交換水300.0部を添加し、TK式ホモミキサーで混合、再分散（回転数12000rpmにて10分間）した後、濾過した。得られた濾過ケーキを乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩いトナー母粒子55を得た。得られたトナー母粒子55の一部を抜き取り、ガラス転移温度T_gを測定したところ、51.8℃であった。

- [0211] 高速攪拌装置クレアミックス（エム・テクニック社製）を備えた容器中に $0.1 \text{ mol/L} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液 850.0 部を添加し、回転数を 15000 rpm に調整し、 60°C に加温した。ここに $1.0 \text{ mol/L} - \text{CaCl}_2$ 水溶液 68.0 部を添加し、微少な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を調製した。
- [0212] 上記水系媒体中に上記トナー母粒子 55 を 250.0 部投入し、温度 60°C にてクレアミックスを 15000 rpm で回転させながら 15 分間分散した。イオン交換水を加えて分散液中のトナー母粒子濃度が 20% になるように調整し、トナー母粒子 55 の分散液を得た。
- [0213] 還流冷却管、攪拌機、温度計を備えた反応容器に上記トナー母粒子 55 の分散液 500.0 部（固形分 100.0 部）を入れ、攪拌しながら、樹脂微粒子 E-2 の分散液 15.0 部（固形分 3.0 部）を緩やかに添加し、200 回転/分で 15 分間攪拌を行った。次いで、加熱用オイルバスを用いて樹脂微粒子が付着したトナー母粒子分散液の温度を 80°C （加熱温度）に保持し、1 時間攪拌を続けた。その後分散液を 20°C まで冷却した後、pH が 1.0 になるまで 10% 塩酸を加え 2 時間攪拌し、ろ過した。得られたろ物をイオン交換水で再分散し、10% 塩酸を加えて pH を 1.0 に調整し、2 時間攪拌した。その後、ろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥および分級してトナー粒子 55 を得た。
- [0214] トナー粒子 55 は、実施例 1 と同様に疎水性シリカ微粉体を外添処理し、トナー 55 を得た。
- [0215] 〔比較例 1〕
樹脂粒子 E-1 の水分散体を樹脂粒子 E-18 の水分散体に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 56 を得た。
- [0216] 〔比較例 2〕
樹脂粒子 E-1 の水分散体を樹脂粒子 E-19 の水分散体に変更する以外は実施例 1 と同様にしてトナー 57 を得た。
- [0217] 〔比較例 3〕

(トナー母粒子の作製)

高速攪拌装置クレアミックス (エム・テクニク社製) を備えた容器中に 0.1 mol/L- Na_3PO_4 水溶液 850.0 部を添加し、回転数を 15000 rpm に調整し、60°C に加温した。ここに 1.0 mol/L- CaCl_2 水溶液 68.0 部を添加し、微細な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を調製し、30 分間攪拌した後、pH を 6.0 に調整した。

[0218] また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて 100 rpm で溶解して溶解液を調製した。

- ・ スチレン 70.0 部
- ・ n-ブチルアクリレート 30.0 部
- ・ 飽和ポリエステル樹脂 3.0 部

(テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 共重合体、酸価 13 mg KOH/g、Mw 14500)

- ・ 樹脂 A-1 3.0 部

[0219] 次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

- ・ C. I. ピグメントブルー 15 : 3 6.5 部
- ・ エステルワックス 12.0 部

(主成分 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOC}_{22}\text{H}_{45}$ 、融点 72.5°C)

[0220] その後、混合液を温度 60°C に加温した後に TK 式ホモキサー (特殊機化工業製) にて、9000 r/min にて攪拌し、溶解、分散した。

[0221] これに重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10.0 部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 60°C にてクレアミックスを 15000 rpm で回転させながら 15 分間造粒した。

[0222] その後、プロペラ式攪拌装置に移して 100 rpm で攪拌しつつ、温度 70°C で 5 時間反応させた後、温度 80°C まで昇温し、更に 5 時間反応を行った。

次に、イオン交換水を 200.0 部添加して、還流管を取り外し、蒸留装

置を取り付けた。容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行った。蒸留留分は700.0部であった。30℃まで冷却し、重合体スラリーを得た。得られた重合体スラリーのpHを1.0に調製した。そのまま2時間攪拌し、ろ過と水による洗浄を3回繰り返した後に固形分を回収し、30℃の減圧乾燥機で1日間乾燥し、トナー粒子58を得た。

[0223] 上記トナー粒子58の100.0部に対して、疎水性シリカ微粉体 2.0部をヘンシェルミキサー（三井三池製）で3000rpmで15分間混合してトナー58を得た。なお、疎水性シリカ微粉体は、流動性向上剤として、ジメチルシリコンオイル（20質量%）で処理され、1次粒子の個数平均径：10nm、BET比表面積：170m²/gのものを用いた。

[0224] 得られたトナー粒子1～53、及び、トナー粒子55～58について、金属元素含有量を蛍光X線測定を行い定量した。検出下限以下のものはNDとし、その結果を表6に示す。また、トナー1～53、及び、トナー55～58は、以下の方法に従って性能評価を行った。結果を表7に示す。

[0225] <トナー帯電量の評価>

下記のように二成分現像剤を作製した。

[0226] 帯電量の評価を行うために以下のようにサンプル調製を行った。磁性キャリアF813-300（パウダーテック社製）276gと評価トナー24gを500mLの蓋付きプラスチックボトルに投入し、振とう器（YS-LD：（株）ヤヨイ製）で、1秒間に4往復のスピードで1分間振とうを行った。

[0227] トナー並びに二成分現像剤について、以下の通りに評価を行った。

[0228] <高温高湿下でのトナー帯電量の評価>

帯電量の測定は二成分現像剤30gを分取し、高温高湿環境（30℃/85%RH）で5昼夜放置し、その後50mLの絶縁性のプラスチック容器に入れ、200回/分の速度で3分間振とうさせ、図1の装置を用いて測定した。

[0229] （帯電量の測定方法）

図1に示す底に500メッシュ（目開き25 μ m）のスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとする二成分現像剤を0.500g入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW1（g）とする。次に、吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。

[0230] このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC（ μ F）とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤りW2（g）とする。このトナーの摩擦帯電量は下記式の如く計算される。

$$\text{摩擦帯電量 (mC/kg)} = (C \times V) / (W1 - W2)$$

[0231] <トナー帯電量の環境依存性評価>

二成分現像剤の放置環境が、低温低湿環境（10 $^{\circ}$ C／15%RH）である以外は前述の高温高湿下でのトナー帯電量の評価に記載の方法と同様にトナー帯電量の測定を行った。評価は低温低湿時と高温高湿時の帯電量の比（低温低湿下の帯電量／高温高湿下の帯電量）の絶対値を計算した。

[0232] <帯電量立ち上がり特性の評価>

二成分現像剤30gを分取し、高温高湿環境（30 $^{\circ}$ C／85%RH）で5昼夜放置し、その後50mLの絶縁性のプラスチック容器に入れた。200回／分の速度で30秒間振とうさせ、図1の装置を用いて帯電量を測定した。高温高湿下でのトナー帯電量の評価にて求めた摩擦帯電量を飽和帯電量とし、立ち上がり（%）を下記式により算出した。

$$\text{立ち上がり (\%)} =$$

$$\{180\text{回振とう時の帯電量 (mC/kg)} / \text{飽和帯電量 (mC/kg)}\} \times 100$$

[0233] <画像濃度及びカブリの評価>

図2に示す一成分接触現像システムの現像装置の改造機（Satera LBP5300；キヤノン製）において、現像剤容器にトナーを70g充填

する。なお、転写紙としてはXerox 4200（ゼロックス社製、75 g / m²紙）を用いた。

[0234] 高温高湿（温度30℃、湿度85%RH）の環境下にて、図2に示す現像装置を、図3のユニット104a部に装着した。シアン単色モードにてプロセス速度を200 mm / sとした。転写紙上にトナー量の載り量が0.40 mg / cm²となるようにベタ画像（画像印字率4%）を連続印字して、1枚目、4000枚目、8000枚目の画像の画像濃度とカブリを測定した。結果を表7に示す。

[0235] また、トナー2、トナー30～トナー53、及び、トナー55～トナー58については、下記モードでも評価を実施した。

[0236] 高温高湿（温度30℃、湿度85%RH）の環境下にて、図2に示す現像装置を、図3のユニット104a部に装着した。シアン単色モードにてプロセス速度を200 mm / sとした。転写紙上にトナー量の載り量が0.40 mg / cm²となるようにベタ画像（画像印字率1%）を連続印字して、1枚目、8000枚目の画像の画像濃度とカブリを測定した。結果を表8に示す。

[0237] （画像濃度の測定方法）

ベタ部分の画像濃度により評価した。尚、画像濃度の測定には「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白下地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

[0238] （カブリの測定方法）

プリントアウトした画像の非画像部の反射率（%）を「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）で測定した。得られた反射率を、同様にして測定した未使用のプリントアウト用紙（標準紙）の反射率（%）から差し引いた数値（%）を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

[0239]

[表6]

		各金属元素の含有量(ppm)			
		Mg	Ca	Ba	Al
実施例1	トナー粒子1	ND	ND	ND	ND
実施例2	トナー粒子2	ND	ND	ND	ND
実施例3	トナー粒子3	ND	ND	ND	ND
実施例4	トナー粒子4	ND	ND	ND	ND
実施例5	トナー粒子5	ND	ND	ND	ND
実施例6	トナー粒子6	ND	ND	ND	ND
実施例7	トナー粒子7	ND	ND	ND	ND
実施例8	トナー粒子8	ND	ND	ND	ND
実施例9	トナー粒子9	ND	ND	ND	ND
実施例10	トナー粒子10	ND	ND	ND	ND
実施例11	トナー粒子11	ND	ND	ND	ND
実施例12	トナー粒子12	ND	ND	ND	ND
実施例13	トナー粒子13	ND	ND	ND	ND
実施例14	トナー粒子14	ND	ND	ND	ND
実施例15	トナー粒子15	ND	ND	ND	ND
実施例16	トナー粒子16	ND	ND	ND	ND
実施例17	トナー粒子17	ND	ND	ND	ND
実施例18	トナー粒子18	ND	ND	ND	ND
実施例19	トナー粒子19	ND	ND	ND	ND
実施例20	トナー粒子20	ND	ND	ND	ND
実施例21	トナー粒子21	ND	ND	ND	ND
実施例22	トナー粒子22	ND	ND	ND	ND
実施例23	トナー粒子23	ND	ND	ND	ND
実施例24	トナー粒子24	ND	ND	ND	ND
実施例25	トナー粒子25	ND	ND	ND	ND
実施例26	トナー粒子26	ND	ND	ND	ND
実施例27	トナー粒子27	ND	ND	ND	ND
実施例28	トナー粒子28	ND	ND	ND	ND
実施例29	トナー粒子29	ND	ND	ND	ND
実施例30	トナー粒子30	ND	45	ND	ND
実施例31	トナー粒子31	52	ND	ND	ND
実施例32	トナー粒子32	ND	ND	46	ND
実施例33	トナー粒子33	ND	ND	ND	30
実施例34	トナー粒子34	ND	66	ND	ND
実施例35	トナー粒子35	56	ND	ND	ND
実施例36	トナー粒子36	ND	ND	61	ND
実施例37	トナー粒子37	ND	ND	ND	35
実施例38	トナー粒子38	ND	44	ND	ND
実施例39	トナー粒子39	46	ND	ND	ND
実施例40	トナー粒子40	ND	ND	51	ND
実施例41	トナー粒子41	ND	ND	ND	57
実施例42	トナー粒子42	ND	9	ND	ND
実施例43	トナー粒子43	ND	12	ND	ND
実施例44	トナー粒子44	ND	18	ND	ND
実施例45	トナー粒子45	ND	23	ND	ND
実施例46	トナー粒子46	ND	110	ND	ND
実施例47	トナー粒子47	ND	162	ND	ND
実施例48	トナー粒子48	ND	190	ND	ND
実施例49	トナー粒子49	ND	230	ND	ND
実施例50	トナー粒子50	ND	473	ND	ND
実施例51	トナー粒子51	ND	968	ND	ND
実施例52	トナー粒子52	ND	1192	ND	ND
実施例53	トナー粒子53	ND	ND	ND	ND
実施例54	トナー粒子54	粗粒化のため未測定			
実施例55	トナー粒子55	ND	ND	ND	ND
比較例1	トナー粒子56	ND	ND	ND	ND
比較例2	トナー粒子57	ND	ND	ND	ND
比較例3	トナー粒子58	ND	ND	ND	ND

[0240] [表7]

		高温高湿下 でのトナー 帯電量 (mC/kg)	トナー 帯電量の 環境依存性	帯電量 立ち上がり 特性 (%)	画像濃度			カブリ(%)		
					1枚目	4000枚目	8000枚目	1枚目	4000枚目	8000枚目
実施例1	トナー1	-65.2	1.08	80	1.45	1.44	1.42	0.0	0.1	0.2
実施例2	トナー2	-64.3	1.10	83	1.44	1.44	1.42	0.1	0.1	0.2
実施例3	トナー3	-63.4	1.12	82	1.45	1.45	1.43	0.2	0.2	0.3
実施例4	トナー4	-62.7	1.12	84	1.48	1.48	1.48	0.0	0.1	0.2
実施例5	トナー5	-61.0	1.09	84	1.47	1.46	1.42	0.0	0.0	0.2
実施例6	トナー6	-55.6	1.13	88	1.40	1.39	1.39	0.2	0.3	0.5
実施例7	トナー7	-66.1	1.10	83	1.45	1.45	1.44	0.1	0.2	0.4
実施例8	トナー8	-68.2	1.12	84	1.46	1.45	1.43	0.1	0.1	0.2
実施例9	トナー9	-61.8	1.13	82	1.42	1.42	1.40	0.1	0.2	0.4
実施例10	トナー10	-43.5	1.15	87	1.39	1.38	1.35	0.4	0.5	0.6
実施例11	トナー11	-50.6	1.18	80	1.40	1.38	1.30	0.2	0.4	0.8
実施例12	トナー12	-44.6	1.25	75	1.38	1.31	1.25	0.5	0.8	1.2
実施例13	トナー13	-60.1	1.11	80	1.42	1.42	1.41	0.2	0.2	0.3
実施例14	トナー14	-67.3	1.07	82	1.48	1.47	1.46	0.1	0.1	0.2
実施例15	トナー15	-70.3	1.19	76	1.37	1.35	1.30	0.3	0.5	0.7
実施例16	トナー16	-71.6	1.18	70	1.33	1.29	1.22	0.1	0.4	1.3
実施例17	トナー17	-45.3	1.13	83	1.38	1.36	1.35	0.3	0.4	0.6
実施例18	トナー18	-55.3	1.12	84	1.43	1.42	1.40	0.2	0.2	0.4
実施例19	トナー19	-58.3	1.10	80	1.44	1.44	1.42	0.2	0.3	0.4
実施例20	トナー20	-60.1	1.10	82	1.42	1.41	1.40	0.1	0.1	0.3
実施例21	トナー21	-64.8	1.12	83	1.43	1.42	1.41	0.2	0.2	0.3
実施例22	トナー22	-65.7	1.13	85	1.45	1.40	1.37	0.1	0.3	0.5
実施例23	トナー23	-63.5	1.13	80	1.45	1.44	1.44	0.1	0.1	0.2
実施例24	トナー24	-64.2	1.12	82	1.44	1.44	1.43	0.2	0.2	0.3
実施例25	トナー25	-63.8	1.13	81	1.45	1.44	1.42	0.1	0.1	0.2
実施例26	トナー26	-60.3	1.15	82	1.45	1.43	1.42	0.1	0.3	0.4
実施例27	トナー27	-30.2	1.45	71	1.39	1.32	1.23	0.4	0.6	1.2
実施例28	トナー28	-43.1	1.23	79	1.39	1.30	1.21	0.6	1.0	1.3
実施例29	トナー29	-52.5	1.19	81	1.40	1.38	1.35	0.3	0.5	0.8
実施例30	トナー30	-66.2	1.10	81	1.45	1.45	1.45	0.0	0.1	0.1
実施例31	トナー31	-64.6	1.08	80	1.44	1.44	1.43	0.1	0.1	0.2
実施例32	トナー32	-65.8	1.07	80	1.43	1.43	1.43	0.2	0.2	0.2
実施例33	トナー33	-64.2	1.10	81	1.43	1.43	1.42	0.1	0.2	0.2
実施例34	トナー34	-63.1	1.13	83	1.42	1.42	1.42	0.2	0.3	0.3
実施例35	トナー35	-63.9	1.12	81	1.45	1.44	1.44	0.1	0.2	0.2
実施例36	トナー36	-62.8	1.13	80	1.43	1.43	1.41	0.2	0.2	0.3
実施例37	トナー37	-63.8	1.12	81	1.44	1.44	1.43	0.1	0.2	0.2
実施例38	トナー38	-64.4	1.10	80	1.45	1.44	1.44	0.2	0.2	0.3
実施例39	トナー39	-64.7	1.11	81	1.42	1.42	1.42	0.1	0.1	0.2
実施例40	トナー40	-64.3	1.10	80	1.41	1.41	1.41	0.2	0.2	0.2
実施例41	トナー41	-64.5	1.11	81	1.43	1.43	1.42	0.1	0.1	0.2
実施例42	トナー42	-65.1	1.09	80	1.44	1.43	1.43	0.1	0.2	0.2
実施例43	トナー43	-65.4	1.08	80	1.42	1.42	1.42	0.1	0.2	0.3
実施例44	トナー44	-65.5	1.07	81	1.43	1.43	1.42	0.2	0.2	0.3
実施例45	トナー45	-65.7	1.08	80	1.43	1.42	1.42	0.2	0.2	0.2
実施例46	トナー46	-66.6	1.10	82	1.44	1.44	1.44	0.1	0.1	0.1
実施例47	トナー47	-64.8	1.09	81	1.43	1.43	1.43	0.1	0.1	0.1
実施例48	トナー48	-64.2	1.08	80	1.44	1.44	1.43	0.2	0.1	0.1
実施例49	トナー49	-66.9	1.16	80	1.42	1.42	1.42	0.1	0.1	0.2
実施例50	トナー50	-67.2	1.18	80	1.42	1.42	1.43	0.2	0.2	0.3
実施例51	トナー51	-67.6	1.21	80	1.43	1.43	1.43	0.1	0.2	0.2
実施例52	トナー52	-70.2	1.33	77	1.42	1.41	1.40	0.3	0.3	0.4
実施例53	トナー53	-65.2	1.08	80	1.45	1.44	1.41	0.0	0.1	0.3
実施例54	トナー54				粗粒化したため未評価					
実施例55	トナー55	-44.3	1.32	78	1.40	1.30	1.24	0.4	0.7	1.4
比較例1	トナー56	-18.6	2.36	65	1.18	1.15	1.14	1.5	2.0	2.3
比較例2	トナー57	-50.3	1.24	70	1.30	1.12	1.09	0.8	1.8	2.1
比較例3	トナー58	-60.0	1.19	85	1.43	1.30	1.20	0.1	0.6	2.3

[0241]

[表8]

		画像濃度		カブリ(%)	
		1枚目	8000枚目	1枚目	8000枚目
実施例2	トナー2	1.45	1.20	0.1	1.2
実施例30	トナー30	1.45	1.44	0.1	0.2
実施例31	トナー31	1.43	1.43	0.1	0.1
実施例32	トナー32	1.43	1.42	0.2	0.3
実施例33	トナー33	1.43	1.43	0.2	0.2
実施例34	トナー34	1.42	1.42	0.2	0.2
実施例35	トナー35	1.44	1.44	0.1	0.1
実施例36	トナー36	1.43	1.43	0.2	0.2
実施例37	トナー37	1.43	1.42	0.2	0.3
実施例38	トナー38	1.44	1.43	0.2	0.3
実施例39	トナー39	1.43	1.42	0.1	0.1
実施例40	トナー40	1.42	1.42	0.2	0.2
実施例41	トナー41	1.42	1.41	0.1	0.1
実施例42	トナー42	1.44	1.25	0.1	1.0
実施例43	トナー43	1.44	1.30	0.2	0.8
実施例44	トナー44	1.43	1.36	0.2	0.6
実施例45	トナー45	1.42	1.40	0.2	0.4
実施例46	トナー46	1.44	1.43	0.1	0.1
実施例47	トナー47	1.43	1.42	0.1	0.1
実施例48	トナー48	1.43	1.41	0.2	0.3
実施例49	トナー49	1.42	1.39	0.1	0.5
実施例50	トナー50	1.42	1.38	0.2	0.7
実施例51	トナー51	1.43	1.33	0.1	0.8
実施例52	トナー52	1.40	1.23	0.4	1.2
実施例53	トナー53	1.44	1.21	0.1	1.2
比較例1	トナー56	1.18	1.1	1.3	2.4
比較例2	トナー57	1.28	1.05	0.7	2.5
比較例3	トナー58	1.44	1.15	0.1	2.5

符号の説明

[0242] 1 吸引機、2 測定容器、3 スクリーン、4 蓋、5 真空計、6 風量調節弁、7 吸引口、8 コンデンサー、9 電位計、10 潜像担持体（感光ドラム）、11 接触帯電部材、12 電源、13 現像ユニット、14 トナー担持体、15 トナー供給ローラ、15 a トナー供給ローラ軸、16 規制部材、17 非磁性トナー、23 現像剤容器、24 規制部材支持板金、25 トナー攪拌部材、26 トナー吹き出し防止シート、27 電源、29 帯電ローラ、30 抑圧部材、101 a～d 感光ドラム、102 a～d 一次帯電手段、103 a～d スキャナー、104 a～d 現像部、106 a～d クリーニング手段、108 b 給紙ローラ、

108c レジストローラ、109a 静電吸着搬送ベルト、109b 駆動ローラ、109c 固定ローラ、109d テンションローラ、109e 固定ローラ、110 定着器、110c 排出ローラ、110d 除電シート、111 定着器枠体、111a 通紙ガイド、112 定着器メンテナンス用扉、112a 定着器固定部材、113 排出トレイ、115、116 排出ローラ、117 通紙ガイド、S 記録媒

[0243] この出願は2014年9月30日に出願された日本国特許出願第2014-199726及び2014年3月27日に出願された日本国特許出願第2014-067127からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

[請求項1] 結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子を固着させることにより得られたトナー粒子を有するトナーであって、

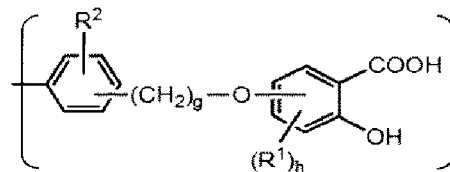
前記樹脂粒子が、樹脂Aを含有し、

前記樹脂Aが、イオン性官能基を有し、且つpKa（酸解離定数）が7.0以上9.0以下であることを特徴とするトナー。

[請求項2] 前記樹脂Aが、下記式（1）で示される1価の基aを有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

[化1]

式（1）



（式（1）中、 R^1 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 g は1以上3以下の整数を表し、 h は0以上3以下の整数を表す。 h が2または3である場合、 h 個の R^1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。）

[請求項3] 前記基aの含有量が、前記樹脂A1g当り、 $50\mu\text{mol}$ 以上 $1000\mu\text{mol}$ 以下である請求項2に記載のトナー。

[請求項4] 前記トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のトナー。

[請求項5] 前記トナー粒子に含有される前記金属元素の含有量が、前記トナー

粒子の全質量に対して10ppm以上1000ppm以下である請求項4に記載のトナー。

[請求項6] 前記トナー粒子に含有される前記金属元素の含有量が、前記トナー粒子の全質量に対して20ppm以上200ppm以下である請求項4に記載のトナー。

[請求項7] 前記トナー母粒子が、カルボキシ基を有する樹脂を含有する請求項1乃至6のいずれか1項に記載のトナー。

[請求項8] 結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子が固着されたトナー粒子の製造方法であって、

(i) 重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程と、

(ii) 該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合させて、該トナー母粒子を含有する分散液Bを得る工程と、

(iii) 該分散液Bに該樹脂粒子を添加して、分散液Cを得る工程と、

(iv) 該分散液Cを該トナー母粒子のガラス転移温度(T_g)以上に加熱して、該トナー母粒子の表面に該樹脂粒子を固着させて、トナー粒子を得る工程と

をこの順に有し、

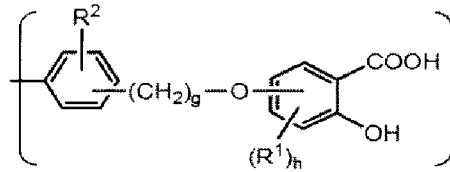
該樹脂粒子が、樹脂Aを含有し、

該樹脂Aが、イオン性官能基を有し、且つpK_a(酸解離定数)が7.0以上9.0以下である、ことを特徴とするトナー粒子の製造方法。

[請求項9] 該樹脂Aが、下記式(1)で示される1価の基aを有することを特徴とする請求項8に記載のトナー粒子の製造方法。

[化2]

式(1)



(式(1)中、 R^1 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 g は1以上3以下の整数を表し、 h は、0以上3以下の整数を表す。 h が2または3である場合、 h 個の R^1 は、同一であっても異なってもよい。)

[請求項10] 前記水系媒体が、無機分散安定剤を含有する請求項8または9に記載のトナー粒子の製造方法。

[請求項11] 前記無機分散安定剤が、リン酸カルシウム化合物、リン酸アルミニウム化合物、リン酸マグネシウム化合物、水酸化カルシウム化合物、水酸化アルミニウム化合物、水酸化マグネシウム化合物、炭酸カルシウム化合物、炭酸アルミニウム化合物、および炭酸マグネシウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項8乃至10のいずれか1項に記載のトナー粒子の製造方法。

[請求項12] 前記製造方法が、前記トナー粒子を得る工程の後に、前記トナー母粒子のガラス転移温度 (T_g) 以下の温度で前記無機分散安定剤を除去する工程を有する請求項8乃至11のいずれか1項に記載のトナー粒子の製造方法。

補正された請求の範囲
[2015年7月15日(15.07.2015)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後)

結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子を固着させることにより得られたトナー粒子を有するトナーであって、

前記樹脂粒子が、ネガ帯電性であって、樹脂Aを含有し、

前記該樹脂Aが、イオン性官能基を有し、且つpKa（酸解離定数）が7.0以上9.0以下であることを特徴とするトナー。

[請求項2] (補正後)

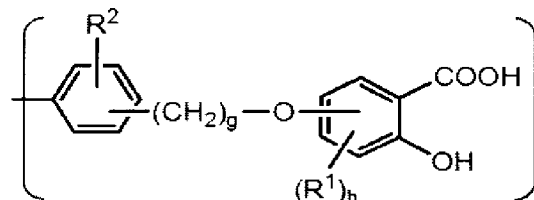
前記樹脂粒子が、樹脂Aの粒子であって、ネガ帯電性であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

[請求項3] (補正後)

前記樹脂Aが、下記式(1)で示される1価の基aを有することを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

[化1]

式(1)



(式(1)中、R¹は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、gは1以上3以下の整数を表し、hは0以上3以下の整数を表す。hが2または3である場合、h個のR¹は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

[請求項4] (補正後)

前記基aの含有量が、前記樹脂A1g当り、50μmol以上10

0.0 μm 以下である請求項 3 に記載のトナー。

[請求項 5] (補正後)

前記トナー粒子が、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアルミニウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

[請求項 6] (補正後)

前記トナー粒子に含有される前記金属元素の含有量が、前記トナー粒子の全質量に対して 10 ppm 以上 1000 ppm 以下である請求項 5 に記載のトナー。

[請求項 7] (補正後)

前記トナー粒子に含有される前記金属元素の含有量が、前記トナー粒子の全質量に対して 20 ppm 以上 200 ppm 以下である請求項 5 に記載のトナー。

[請求項 8] (補正後)

前記トナー母粒子が、カルボキシ基を有する樹脂を含有する請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

[請求項 9] (補正後)

結着樹脂、着色剤および離型剤を含有するトナー母粒子の表面に、樹脂粒子が固着されたトナー粒子の製造方法であって、

(i) 重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する工程と、

(ii) 該重合性単量体組成物の該粒子に含有される該重合性単量体を重合させて、該トナー母粒子を含有する分散液 B を得る工程と、

(iii) 該分散液 B に該樹脂粒子を添加して、分散液 C を得る工程と、

(iv) 該分散液 C を該トナー母粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上に加熱して、該トナー母粒子の表面に該樹脂粒子を固着させて、トナー粒子を得る工程と

をこの順に有し、

該樹脂粒子が、樹脂 A を含有し、

該樹脂 A が、イオン性官能基を有し、且つ pK_a (酸解離定数)

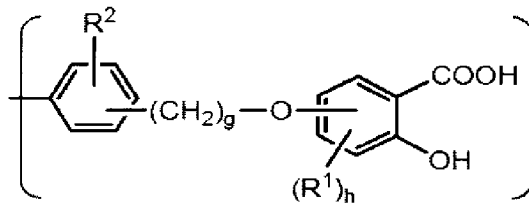
が7.0以上9.0以下である、ことを特徴とするトナー粒子の製造方法。

[請求項10] (補正後)

該樹脂Aが、下記式(1)で示される1価の基aを有することを特徴とする請求項9に記載のトナー粒子の製造方法。

[化2]

式(1)



(式(1)中、R¹は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、gは1以上3以下の整数を表し、hは、0以上3以下の整数を表す。hが2または3である場合、h個のR¹は、同一であっても異なってもよい。)

[請求項11] (補正後)

前記水系媒体が、無機分散安定剤を含有する請求項9または10に記載のトナー粒子の製造方法。

[請求項12] (補正後)

前記無機分散安定剤が、リン酸カルシウム化合物、リン酸アルミニウム化合物、リン酸マグネシウム化合物、水酸化カルシウム化合物、水酸化アルミニウム化合物、水酸化マグネシウム化合物、炭酸カルシウム化合物、炭酸アルミニウム化合物、および炭酸マグネシウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項9乃至11のいずれか1項に記載のトナー粒子の製造方法。

[請求項13] (追加)

前記製造方法が、前記トナー粒子を得る工程の後に、前記トナー母

粒子のガラス転移温度（ T_g ）以下の温度で前記無機分散安定剤を除去する工程を有する請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のトナー粒子の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

出願当初の請求の範囲第1項から第12項を新たな請求の範囲に置換えた。

請求の範囲第1項は出願当初の請求の範囲第1項に対応し、樹脂粒子の特性をより明確にした。

請求の範囲第2項は、樹脂粒子の構成及び特性をより明確にした新たな請求項である。

請求の範囲第3項は出願当初の請求の範囲第2項に対応する。

請求の範囲第4項は出願当初の請求の範囲第3項に対応する。

請求の範囲第5項は出願当初の請求の範囲第4項に対応する。

請求の範囲第6項は出願当初の請求の範囲第5項に対応する。

請求の範囲第7項は出願当初の請求の範囲第6項に対応する。

請求の範囲第8項は出願当初の請求の範囲第7項に対応する。

請求の範囲第9項は出願当初の請求の範囲第8項に対応する。

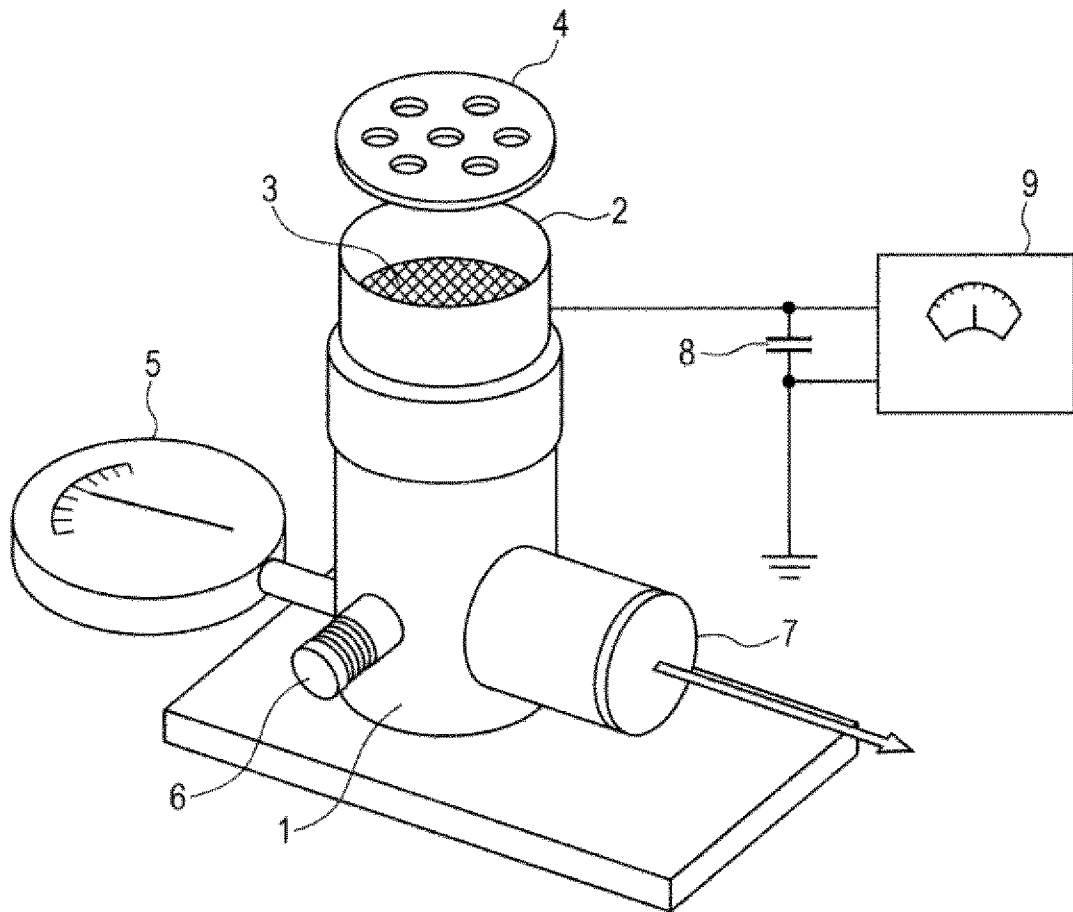
請求の範囲第10項は出願当初の請求の範囲第9項に対応する。

請求の範囲第11項は出願当初の請求の範囲第10項に対応する。

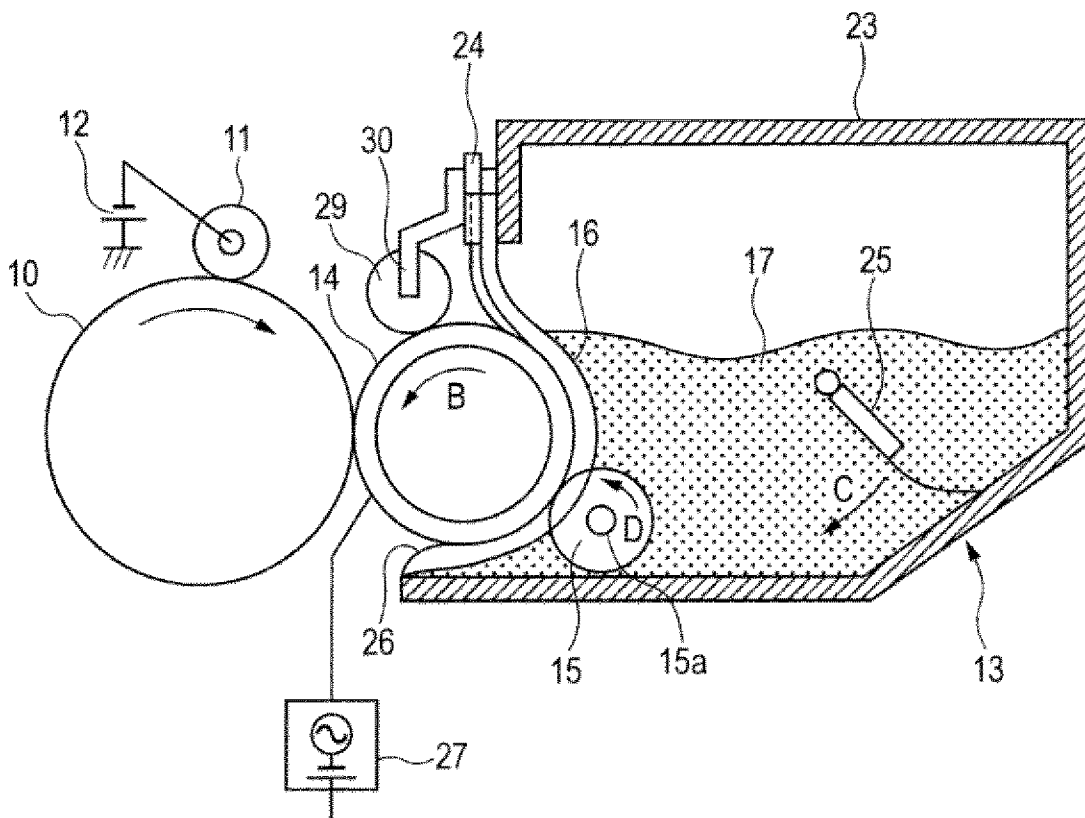
請求の範囲第12項は出願当初の請求の範囲第11項に対応する。

請求の範囲第13項は出願当初の請求の範囲第12項に対応する。

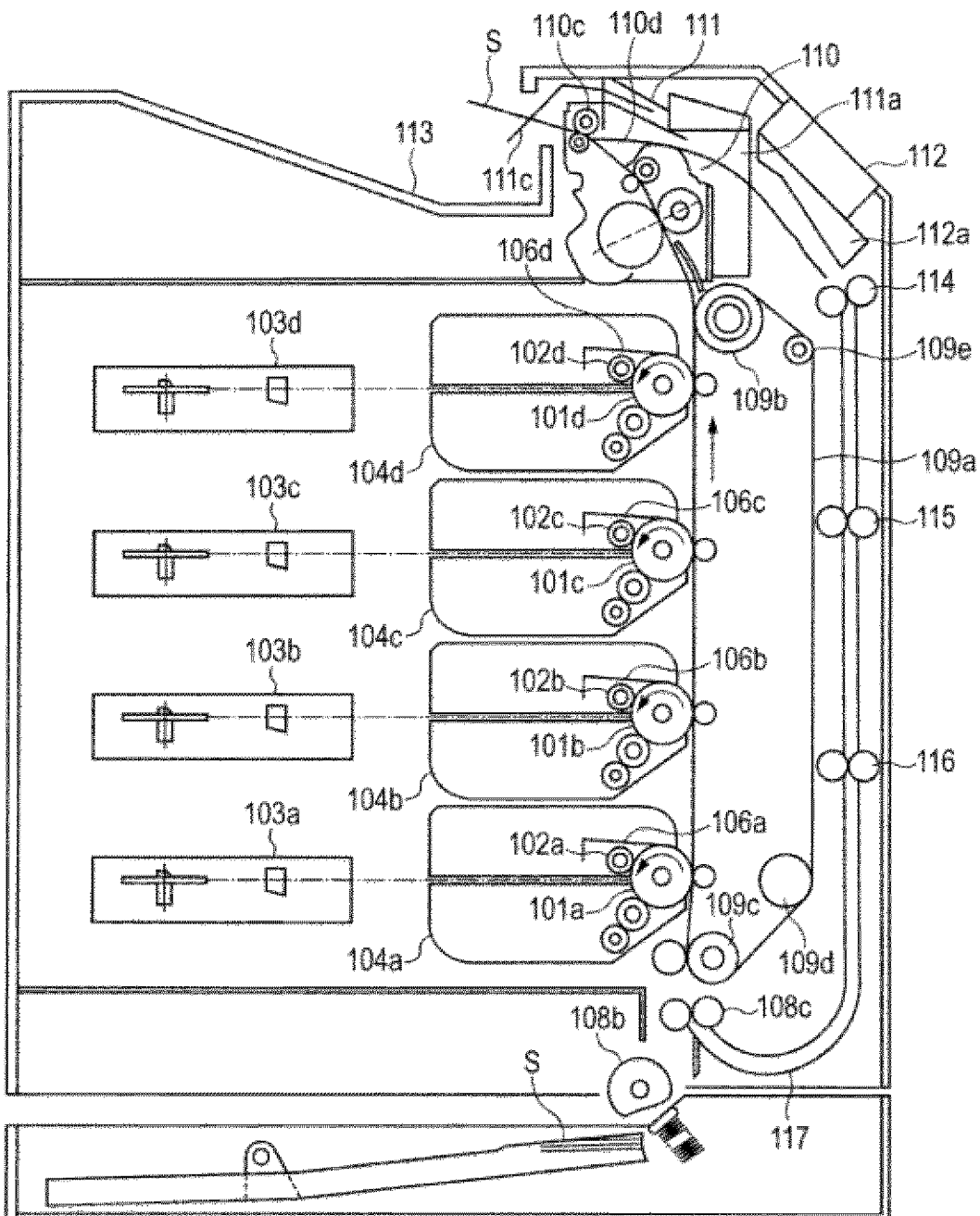
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08(2006.01)i, C08F12/08(2006.01)i, C08F12/24(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, C08F12/08, C08F12/24, G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-75934 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0074] to [0075], [0080] to [0083], [0138] to [0155] (Family: none)	1, 4-8, 10-12 2-3, 9
X A	JP 2007-86567 A (KYOCERA Chemical Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0031], [0040] (Family: none)	1, 4-6, 8, 10-12 2, 3, 7, 9
X	JP 2013-120210 A (Morimura Chemicals Ltd.), 17 June 2013 (17.06.2013), paragraphs [0062] to [0066], [0071] to [0073] (Family: none)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April 2015 (24.04.15)Date of mailing of the international search report
12 May 2015 (12.05.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-130726 A (Ricoh Co., Ltd.), 13 May 1994 (13.05.1994), paragraphs [0068], [0077] to [0078] & US 5429901 A & EP 594126 A1	1
A	JP 2011-215311 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraph [0049] (Family: none)	1
A	WO 2012/157713 A1 (Orient Chemical Industries, Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims (Family: none)	2, 9
A	JP 2012-256042 A (Canon Inc.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims & US 2014/0106272 A1 & WO 2012/157782 A1 & EP 2710431 A & CN 103534649 A & KR 10-2014-0007481 A	2, 9
P, X	JP 2014-67021 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims 7 to 10; paragraphs [0015] to [0018], [0024], [0037], [0057] to [0066], [0072], [0077] (Family: none)	1, 4-8, 10-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/08(2006.01)i, C08F12/08(2006.01)i, C08F12/24(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/08, C08F12/08, C08F12/24, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-75934 A (日本ゼオン株式会社) 2011.04.14, [0074] - [0075]、[0080] - [0083]、[0138] - [0155] (ファミリーなし)	1, 4-8, 10-12 2-3, 9
X A	JP 2007-86567 A (京セラケミカル株式会社) 2007.04.05, [0031]、[0040] (ファミリーなし)	1, 4-6, 8, 10-12 2, 3, 7, 9
X	JP 2013-120210 A (森村ケミカル株式会社) 2013.06.17, [0062] - [0066]、[0071] - [0073] (ファミリーなし)	1

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24.04.2015
 国際調査報告の発送日 12.05.2015

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 福田 由紀
 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-130726 A (株式会社リコー) 1994. 05. 13, [0068]、[0077] – [0078] & US 5429901 A & EP 594126 A1	1
A	JP 2011-215311 A (三菱化学株式会社) 2011. 10. 27, [0049] (ファミリーなし)	1
A	WO 2012/157713 A1 (オリエント化学工業株式会社) 2012. 11. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 9
A	JP 2012-256042 A (キヤノン株式会社) 2012. 12. 27, 特許請求の範囲 & US 2014/0106272 A1 & WO 2012/157782 A1 & EP 2710431 A & CN 103534649 A & KR 10-2014-0007481 A	2, 9
P, X	JP 2014-67021 A (三菱化学株式会社) 2014. 04. 17, [請求項7] – [請求項10]、[0015] – [0018]、[0024]、[0037]、[0057] – [0066]、[0072]、[0077] (ファミリーなし)	1, 4-8, 10-12