

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6366381号
(P6366381)

(45) 発行日 平成30年8月1日 (2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日 (2018.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/093 (2006.01)

G O 3 G 9/09 (2006.01)

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/093

G O 3 G 9/09

G O 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 10 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2014-132077 (P2014-132077)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成26年6月27日 (2014.6.27)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-11972 (P2016-11972A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成28年1月21日 (2016.1.21)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成29年6月27日 (2017.6.27)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	川口 新太郎
			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	阿部 浩次
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機ケイ素化合物の重合体である有機ケイ素重合体を含有する表層と、
結着樹脂、顔料及び顔料分散剤と、
を有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、
該製造方法が、

該結着樹脂を構成する重合性単量体、
該顔料、
該顔料分散剤、及び、
該有機ケイ素化合物

を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、該重合性単量体を重合することにより、該トナー粒子を製造する工程を有し、

該有機ケイ素重合体が、下記式（1）で表されるユニットを有し、

【化1】



式（1）

（式（1）中、Rは、炭素数6以下の炭化水素基、又はアリール基である。）

該顔料分散剤が、

該顔料への吸着性のある吸着成分、

該結着樹脂及び該重合性単量体への親和性のあるポリマー成分、並びに
該ポリマー成分と該吸着成分とを結合する連結部分

で構成され、

該トナー粒子の表面のX線光電子分光分析（E S C A）を用いた測定において、トナー表面の炭素元素濃度d C、酸素元素濃度d O及びケイ素元素濃度d S iの合計濃度（d C + d O + d S i）に対するケイ素元素濃度d S iが0. 5 a t o m i c %以上であり、

該顔料分散剤の該結着樹脂とのS P値差が± 2. 0以下であり、該顔料への吸着率が30 %以上である

ことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】

前記顔料分散剤が、アゾ化合物である請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】

前記トナー粒子のT H F不溶分の 29 S i - N M Rの測定で得られるチャートにおいて、前記有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対する前記式（1）で表されるユニットに帰属されるピーク面積の割合S T 3が、下記式（a）を満たす

$$S T 3 \geq 0. 4 0 \quad (a)$$

請求項1又は2に記載のトナーの製造方法。

【請求項4】

前記トナー粒子のT H F不溶分の 29 S i - N M Rの測定において、前記有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対し、ケイ素に結合するシロキシ基の数が3. 0である（S X 3）の構造のピーク面積の割合S（S X 3）と、ケイ素に結合するO_{1/2}の数が2. 0である（S X 2）の構造のピーク面積S（S X 2）とが、S（S X 3）／S（S X 2）≥ 1. 00を満たす請求項1～3のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

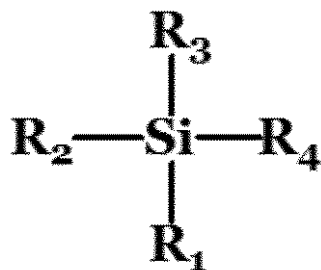
【請求項5】

透過型電子顕微鏡（T E M）を用いた前記トナー粒子の断面の観察において、前記トナー粒子の断面の長軸Lと該長軸Lの中心を通りかつ垂直な軸L 9 0の交点を中心にして均等に16分割したときの中心からの軸をそれぞれR A n（n = 1～32）としたとき、該軸上の32箇所の前記表層の平均厚みD a v. が2. 5 n m以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

【請求項6】

前記有機ケイ素化合物が、下記式（2）で表される化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載のトナーの製造方法。

【化2】



式（2）

（式（2）中、R₁は、炭素数6以下の炭化水素基であり、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基である。）

【請求項7】

前記式（2）中のR₁が、メチル基、エチル基又はプロピル基である請求項6に記載のトナーの製造方法。

【請求項8】

前記式（2）中のR₂、R₃及びR₄が、それぞれ独立して、アルコキシ基である請求項6又は7に記載のトナーの製造方法。

【請求項9】

10

20

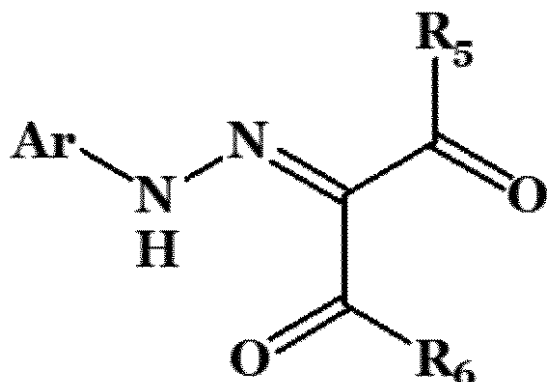
30

40

50

前記顔料分散剤が、下記式（３）で表される構造を有する請求項１～８のいずれか１項に記載のトナーの製造方法。

【化３】



式（３）

10

（式（３）中、 R_5 、 R_6 又は Ar のいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分と結合する構造を有する。）

R_5 は、アルキル基、フェニル基、 OR_9 基又は $NR_{10}R_{11}$ 基であり、 $R_9 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基である。

但し、 R_5 がポリマー成分と結合する構造を有する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_5 に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_7-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる２価の連結基であり、 R_7 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基である。

20

R_6 は、アルキル基、フェニル基、 OR_{13} 基又は $NR_{14}R_{15}$ 基であり、 R_{14} および R_{15} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基である。

但し、 R_6 がポリマー成分と結合する構造を有する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 R_6 に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_{12}-$ 、 $-NHCOCH(CH_3)_2-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる２価の連結基であり、 R_{12} は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基である。

Ar は、アリール基である。

30

但し、 Ar がポリマー成分と結合する構造を有する場合、単結合又は連結基を介して結合し、 Ar に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、 $-O-$ 、 $-NR_7-$ 及び $-NHCH(CH_2OH)-$ からなる群より選ばれる２価の連結基であり、 R_7 は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基である。

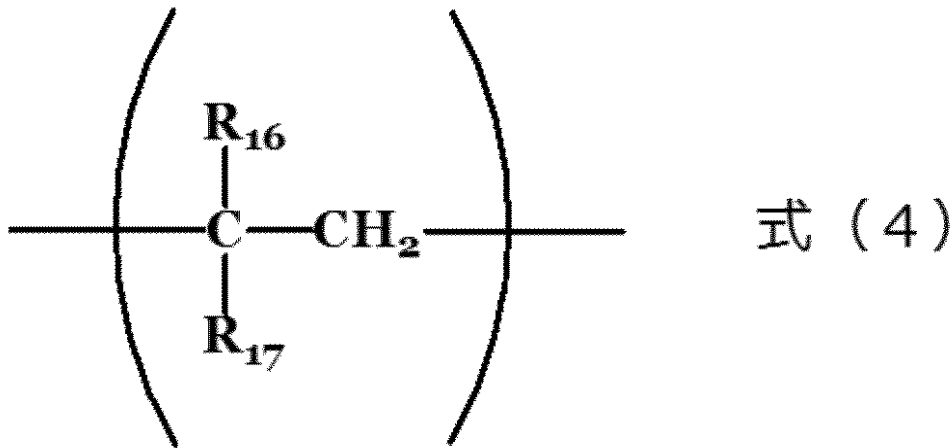
該単結合又は該連結基が、 R_5 、 R_6 又は Ar に結合する場合は、 R_5 、 R_6 又は Ar 中の水素原子と置換して結合する。）

【請求項１０】

前記ポリマー成分が、下記式（４）で表されるユニットを有する重合体又は共重合体である請求項１～９のいずれか１項に記載のトナーの製造方法。

40

【化 4】



10

(式 (4) 中、 R_{16} は、水素原子又は炭素数が 1 若しくは 2 のアルキル基である。 R_{17} は、フェニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

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に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータ及びマルチメディアの発達により、オフィスから家庭まで幅広い分野で、高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。

【0003】

また、複写またはプリントを多く行うようなオフィスでの使用においては、多数枚の複写またはプリントによっても画質低下のない高耐久性が求められている。一方で、スモールオフィスや家庭での使用においては、高画質な画像を得ると共に、省スペース・省エネルギー・軽量化の観点から装置の小型化が求められている。上記要求に対応するために、環境安定性、部材汚染、低温定着性、現像耐久性、長期保存性及び転写性といったトナー性能のさらなる向上が必要となる。

30

【0004】

特にフルカラーの場合は、カラートナーを重ね合わせ画像を形成しているが、各々の色のカラートナーが同じように現像されなければ色再現に劣り、色ムラが生じてしまう。トナーの着色剤として用いられている顔料や染料がトナーの表面に析出することで現像に与える影響は大きくなる。さらに、フルカラー画像においては定着時の定着性、混色性が重要である。要望されている高速化を達成するためには低温定着性にふさわしい結着樹脂が選択されるが、この結着樹脂の現像性及び耐久性に与える影響も大きい。さらに、温度及び湿度が異なるような様々な環境において、長期使用可能の高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。この影響の一つとして、温度及び湿度の影響によるトナーの帯電量の変化やトナー表面性の変化が挙げられる。よって、広範な環境に長期保存しても安定した帯電性を有するトナーの開発が求められている。

40

【0005】

温度及び湿度によるトナーの保存安定性や帯電量の変動の原因の一つとしてトナーの離型剤や樹脂成分が、トナーの内部から表面に染み出す現象（以下、この現象をブリード (bleed) ともいう）が生じ、トナーの表面性を変化させることが挙げられる。

【0006】

このような課題を解決する手段の一つとしてトナー粒子の表面を樹脂で覆う方法がある

50

。

【0007】

特許文献1では、高温保存性及び印刷時の常温常湿環境下や高温高湿環境下における印字耐久性に優れたトナーとして、無機微粒子を表面に強く固着させたトナーが開示されている。しかしながら、無機微粒子をトナー粒子に強く固着させたとしても、無機微粒子同士の間隙から離型剤や樹脂成分によるブリードの発生や、耐久劣化による無機微粒子の遊離による過酷環境における耐久性及び部材汚染に対しては更なる改善が必要となっている。

。

【0008】

また、特許文献2では、着色剤や極性物質がトナー表面に露出することなく、狭い帯電量分布を有し、帯電量の湿度依存性が極めて少ないトナーを得るために、反応系にシランカップリング剤を添加することを特徴とする重合トナーの製造方法が開示されている。しかしながら、このような方法では、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、環境安定性及び現像耐久性に対しては更なる改善が必要となっている。

。

【0009】

さらに、特許文献3では、トナーの帯電量制御を行い、温度、湿度の環境に左右されず良質な印刷画像を形成する手段として、シランを用いてトナー表面を覆っている重合トナーが開示されている。しかしながら、有機官能基の極性が大きく、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化やトナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対しては更なる改善が必要となっている。

【0010】

さらに、特許文献4では、流動性、流動化剤の遊離、低温定着性、耐ブロッキング性を改善するトナーとして、ケイ素化合物を含む粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有する重合トナーが開示されている。しかしながら、ケイ素化合物を含む粒子塊の間隙から離型剤や樹脂成分が染み出すブリードの発生に対してさらなる改善が必要となっている。また、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であることによって発生する高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化、トナー融着やケイ素化合物を含む粒状塊の分離による部材汚染の発生や保存安定性に対してさらなる改善が必要となっている。

【0011】

さらに、特許文献5では、外部からのストレスによる付着させた粒子の離脱、埋没に伴うトナー表面特性の変化による画像品質劣化を抑制するために、トナー母粒子の表面にケイ素化合物による外殻層を直接形成するトナーが開示されている。しかしながら、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化やトナー融着による部材汚染の発生や保存安定性に対しては更なる改善が必要となっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-146056号公報

【特許文献2】特開平03-089361号公報

【特許文献3】特開平08-095284号公報

【特許文献4】特開2001-75304号公報

【特許文献5】特開2013-120251号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記課題を解決したトナー及びトナーの製造方法を提供する。より詳しくは

10

20

30

40

50

、環境安定性、保存安定性、低温定着性、転写性に優れたトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記の構成にすることで上記課題を解決することが可能であることを見だし、本発明に至った。

【0015】

すなわち、本発明は、有機ケイ素化合物の重合体である有機ケイ素重合体を含有する表層と、

結着樹脂、顔料及び顔料分散剤と、

を有するトナー粒子を有するトナーの製造方法であって、

該製造方法が、

該結着樹脂を構成する重合性単量体、

該顔料、

該顔料分散剤、及び、

該有機ケイ素化合物

を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、該重合性単量体を重合することにより、該トナー粒子を製造する工程を有し、

該有機ケイ素重合体が、下記式（１）で表されるユニットを有し、

【0016】

【化１】



式（１）

（式（１）中、Rは、炭素数６以下の炭化水素基、又はアリール基である。）

【0017】

該顔料分散剤が、

該顔料への吸着性のある吸着成分、

該結着樹脂及び該重合性単量体への親和性のあるポリマー成分、並びに

該ポリマー成分と該吸着成分とを結合する連結部分

で構成され、

該トナー粒子の表面のX線光電子分光分析（ESCA）を用いた測定において、トナー表面の炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dO及びケイ素元素濃度dSiの合計濃度（dC+dO+dSi）に対するケイ素元素濃度dSiが0.5atomic%以上であり、

該顔料分散剤の該結着樹脂とのSP値差が±2.0以下であり、該顔料への吸着率が30%以上である

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】

【0018】

本発明によれば、環境安定性、保存安定性、低温定着性、転写性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図１】TEMによって観測された本発明のトナーの断面画像の一例を示す図である。

【図２】本発明のトナー粒子の ^{29}Si -NMRにより測定されたチャートである。a. はd. 測定結果からb. 合成ピークをひいた合成ピーク差分である。b. は分割ピークを合成した合成ピークである。c. は合成ピークを分割した分割ピークである。d. は測定結果のピークである。

【図３】本発明のトナーの示差走査熱量計（DSC）により測定されたリバーシングヒートフロー曲線を示す図である。

【図４】本発明で使用する画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表層と結着樹脂、顔料、顔料分散剤を有するトナー粒子を有するトナーであり、該有機ケイ素重合体は、下記式（1）で表わされるユニットを有し、

【0022】

【化2】



式（1）

10

（式（1）中、Rは、炭素数6以下の炭化水素基、又はアリール基である。）

【0023】

上記トナー粒子の表面のX線光電子分光分析（ESCA）を用いた測定において、トナー表面の炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dO、ケイ素元素濃度dSiの合計濃度（dC+dO+dSi）に対するケイ素元素の濃度dSiが0.5atomic%以上であることを特徴とする。

【0024】

ESCAは数nmの最表面の元素分析を行うものであり、トナー粒子の最表層にケイ素元素の濃度が0.5atomic%以上あることで最表層の表面エネルギーを小さくすることができる。ケイ素元素の濃度を0.5atomic%以上に調整することによって流動性がさらに向上し、カブリの発生をより抑制することができる。トナー粒子の最表層のケイ素元素の濃度は反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の量で制御することができる。なお、本発明において最表層部とはトナー表面からトナーの中心に向かって0.0nm以上10.0nm以下のことである。

20

【0025】

前記顔料分散剤の前記結着樹脂とのSP値差が±2.0以下であり、顔料への吸着率が30%以上であることを特徴とする。また、前記顔料分散剤がアゾ化合物であることを特徴とし、顔料への吸着性のある吸着成分と、結着樹脂及び分散媒体への親和性があるポリマー成分及び、ポリマー成分と吸着成分を結合する連結部分で構成されことを特徴とする。

30

【0026】

顔料分散剤の吸着率を上記範囲にすることにより、顔料を顔料分散剤で覆うことができ、顔料自体の極性によるトナー帯電性への影響を低減することができる。また、SP値を上記の範囲にすることにより、顔料に吸着した顔料分散剤のポリマー鎖が、結着樹脂中に伸びた状態で存在する。これにより、立体障害により顔料の凝集を防止し、結着樹脂中に均一に顔料を分散させることができるとともに、伸びたポリマー鎖の効果によりトナーのリーク効果が高まり、帯電性、転写性が良化する。さらに、顔料分散剤により顔料表面を覆い、かつ結着樹脂中に分散させることにより、顔料の表層近傍への析出を抑制することができ、有機ケイ素重合体を含有する表層を形成する際により強固な表層を形成でき、過酷環境安定性、長期保存性や現像耐久性が良化する。なお、本発明において、結着樹脂とは、トナー粒子の表層から300nm以内に存在する樹脂とする。この領域に存在する樹脂中に均一に顔料を分散させることで、上記の効果が得られる。また、本発明においては、結着樹脂として複数の樹脂を用いることも可能である。その場合は、結着樹脂として用いるそれぞれの樹脂のSP値と、顔料分散剤のSP値の差をとともに±2.0以下にすることで本発明の効果を発揮することが可能となる。

40

【0027】

また、前記顔料分散剤の顔料への吸着率は、該顔料分散剤のアゾ骨格部分の構造を適宜

50

選択することで、上記範囲に制御することが可能である。

【0028】

さらに、該トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定において、該有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対する前記式(1)の構造に帰属されるピーク面積の割合ST3が、下記式(a)を満たすことにより、疎水性を向上することができ、環境安定性に優れたトナーを得ることができる。

$$\text{ST3} \geq 0.40 \quad (\text{a})$$

【0029】

トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定において、該有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対する、式(1)の構造に帰属されるピーク面積の割合ST3が前記式(a)を満たすことで、トナー表面の表面自由エネルギーを低くすることができるため、環境安定性及び部材汚染に優れた効果がある。また、該重合体の式(1)の構造による耐久性と式(1)中のRの疎水性及び帯電性により、表層よりも内部の染み出しやすい低分子量(Mw1000以下)の樹脂、低Tg(40℃以下)の樹脂や離型剤のブリードが抑えられ、トナー攪拌性が良化し、特に印字率が30%以上の高印字率耐久時の環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。さらに、低温定着性良化のために、ガラス転移点を下げたトナーにおいても保存安定性を確保することができ、低温定着性と保存安定性を両立させるトナーを得ることができる。

【0030】

ST3のピーク面積はモノマー種、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

【0031】

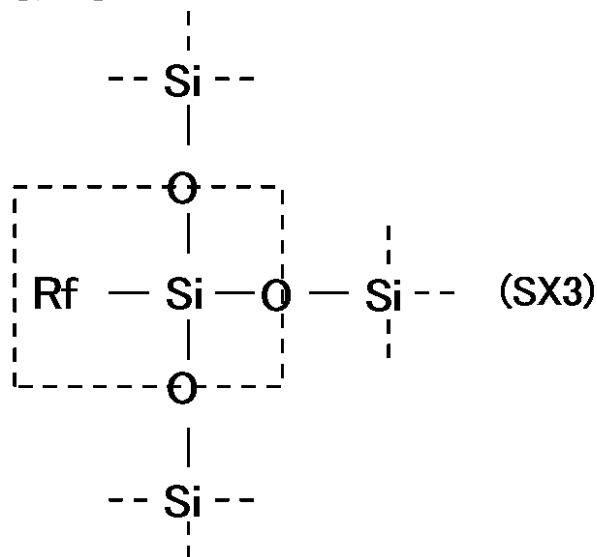
本発明において、トナー粒子のTHF不溶分の ^{29}Si -NMRの測定において、該有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対するケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が3.0である(SX3)の構造のピーク面積の割合S(SX3)とケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が2.0である(SX2)構造のピーク面積S(SX2)の割合の関係が

$$S(\text{SX3}) / S(\text{SX2}) \geq 1.00 \quad (\text{b})$$

を満たすことが好ましい。

【0032】

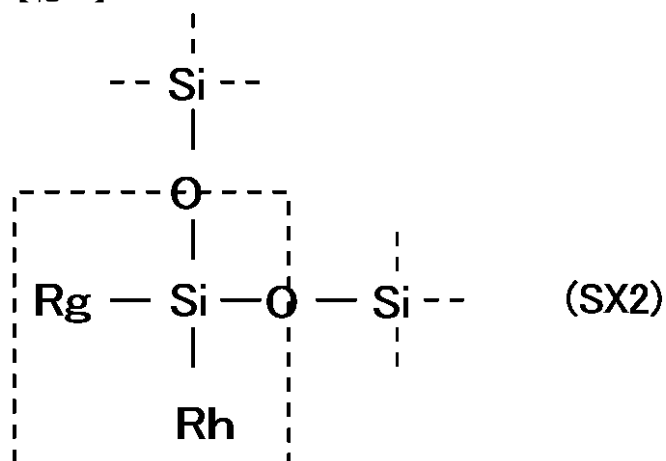
【化3】



(式(SX3)中のRfはケイ素に結合している有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基)

【0033】

【化 4】



(式 (SX2) 中の Rg、Rh はケイ素に結合している有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基)

【0034】

前記式 (b) を満たすことにより、式 (1) を含有し、3 架橋成分が 2 架橋成分以上の方が機械的強度が高く、表層より内部の成分のブリード成分が抑えられ過酷環境安定性、長期保存性及現像耐久性に優れている。また、有機ケイ素化合物自体の帯電性が良好になるため、広範な環境においてもカブリに優れている。

【0035】

さらに、トナー粒子の断面観察における透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面観察において、トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み Dav. が 2.5 nm 以上であることにより、表層よりも内部の離型剤や樹脂成分のブリードが抑えられる。それにより、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み Dav. が 2.5 nm 以下ではトナー中の樹脂成分や離型剤がブリードしやすい。そのため、トナーの表面性が変化して過酷環境安定性、現像耐久性が悪くなる傾向がある。トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み Dav. が 150.0 nm 以上では低温定着性が悪くなる傾向がある。

【0036】

トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み Dav. は、加水分解、付加重合及び縮合重合の反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH によって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の量で制御することができる。

【0037】

前記有機ケイ素重合体は下記式 (2) で表わされる構造有する化合物を重合して得られる重合体であることが好ましい。

【0038】

【化 5】



【0039】

前記式 (2) 中の R₁ は炭素数 6 以下の炭化水素基であることが好ましい。R₁ の炭化水素基による疎水性を向上することができ、環境安定性に優れたトナーを得ることができる

。R₁の疎水性が大きいと広範な環境において帯電量変動が大きくなる傾向がある。特に環境安定性に優れている炭素数3個数以下が好ましい。

【0040】

本発明において、式(2)の炭化水素基R₁の炭素数が3個数以下の有機ケイ素化合物として、メチル基、エチル基、プロピル基が特に好ましい。帯電性が良好でありカブリが良好である。R₂、R₃、R₄は、それぞれ独立したハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基である(以下反応基ともいう)これらの反応基が加水分解、付加重合及び縮合重合して架橋構造を形成し、部材汚染及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。加水分解性が穏やかであり、トナー表面の析出性と被覆性の観点からメトキシ基やエトキシ基が最も好ましい。また、R₂～R₄の加水分解、付加重合及び縮合重合は反応温度、反応時間

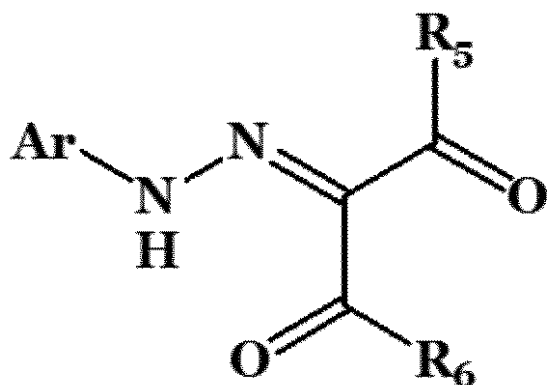
10

【0041】

本発明においては、前記顔料分散剤の吸着成分が下記式(3)で表されることが好ましい。

【0042】

【化6】



式(3)

20

[前記一般式(3)中、R₅、R₆及びArのいずれかは、単結合又は連結基を介してポリマー成分が結合する構造を有し、R₅は、アルキル基、フェニル基、OR₉基又はNR₁₀R₁₁基を表し、R₉～R₁₁は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₅がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₅に結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₇-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₇は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₆は、アルキル基、フェニル基、OR₁₃基又はNR₁₄R₁₅基を表し、R₁₄～R₁₅は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。R₆がポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、R₆に結合する連結基は、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₁₂-、-NHCOCH(CH₃)₂-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₁₂は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。Arは、アリール基を表し、Arがポリマー成分と結合する場合、単結合又は連結基を介して結合し、Arに結合する連結基は、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレア基、アルキレン基、フェニレン基、-O-、-NR₇-及び-NHCH(CH₂OH)-からなる群より選ばれる二価の連結基であり、R₇は、水素原子、アルキル基、フェニル基又はアラルキル基を表す。前記単結合又は連結基が、R₅、R₆、又はArに結合する場合は、R₅、R₆、又はArの水素原子と置換して結合する。]

30

40

【0043】

吸着成分が、前記の構造であることにより、吸着成分の立体障害、顔料とのπ-π相互作用性、及び水素結合性の観点から顔料への吸着率が向上する。

【0044】

50

また、前記ポリマー成分は、トナーの結着樹脂との親和性の点から、トナーの結着樹脂と親和性のある骨格を有することが好ましい。また、懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、結着樹脂を構成する重合性単量体と親和性のある骨格を有することが好ましい。すなわち、トナーの結着樹脂が、ビニル樹脂である場合、上記顔料分散剤のポリマー成分は、ビニル樹脂を主成分とすることが好ましい。一方、トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、上記顔料分散剤のポリマー成分は、ポリエステル樹脂を主成分とすることが好ましい。

【0045】

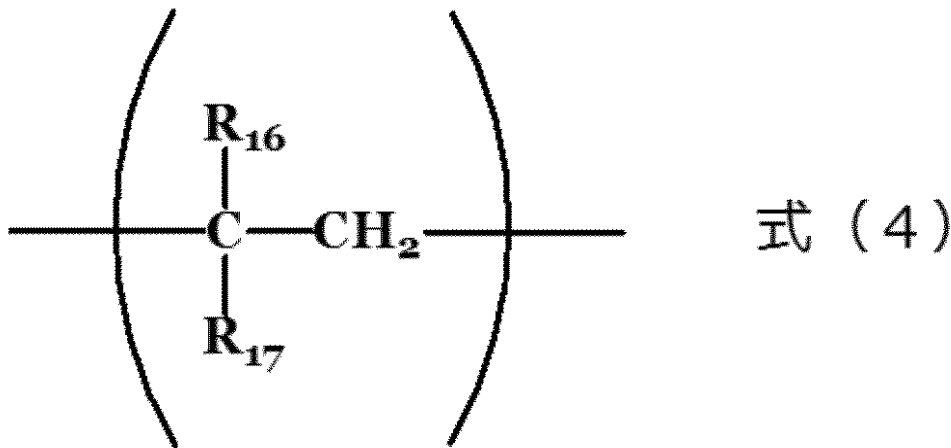
また、溶解懸濁法によりトナーを製造する場合には、顔料分散剤のポリマー成分はトナー製造時に用いられる有機溶媒と親和性の有る構造のものを選択することが好ましい。なお、結着樹脂、結着樹脂を構成する重合性単量体、溶解懸濁法の場合には有機溶媒などを総じて、分散媒体と略することがある。

【0046】

上述のように、本発明におけるポリマー成分は、トナーの結着樹脂が、ビニル樹脂である場合、顔料分散剤のポリマー成分は、ビニル樹脂を主成分とすることが好ましい。該ビニル樹脂を主成分とするポリマー成分としては、下記一般式（4）で表される単量体単位を構成成分として含む重合体又は共重合体であることが好ましい。

【0047】

【化7】



（式（4）中、 R_{16} は、水素原子又は炭素数が1若しくは2のアルキル基である。 R_{17} は、フェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基又はカルボン酸アミド基である。）

【0048】

本発明の有機ケイ素重合体の代表的な製造例としては、ゾルゲル法と呼ばれる方法が挙げられる。ゾルゲル法は、金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_n$ （ M ：金属、 O ：酸素、 R ：炭化水素、 n ：金属の酸化数）を出発原料に用いて、溶媒中で加水分解及び縮合重合させ、ゾル状態を経て、ゲル化して、ガラス、セラミックス、有機－無機ハイブリット、ナノコンポジットを合成する方法である。本方法によれば繊維、バルク体、微粒子などの種々の形状の機能性材料を液相から低温で作製することができる。

【0049】

トナー粒子の表層は、具体的には、アルコキシシランに代表されるケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成される。この表層をトナーの粒子の表面に均一に設けることによって、従来のトナーで行なわれているように無機微粒子の固着や付着を行わなくても、環境安定性が向上し、かつ、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、保存安定性に優れたトナーが得られる。本発明において、有機ケイ素重合体を含む表層とトナー粒子表層以外の部分（いわゆる芯部分）は、隙間なく接していることが好ましい。換言すれば特許文献4に開示されているような粒塊状の被覆層でないことが好ましい。

【0050】

さらに、ゾルゲル法は、溶液から出発し、その溶液をゲル化することによって材料を形成しているため、様々な微細構造及び形状をつくることができる。特に、トナー粒子が水系媒体中で製造される場合には、有機ケイ素化合物のシラノール基の如き親水基による親水性によってトナー粒子表面に析出しやすくなる。しかし、有機ケイ素化合物の疎水性が大きい場合（例えば、有機ケイ素化合物の炭化水素基の炭素数が6以上である場合）、トナー粒子表面に粒子の凝集体を形成し易い傾向がある。有機ケイ素化合物の炭化水素基の炭素数が0個の場合には疎水性が弱くなるため、帯電安定性が悪くなる傾向がある。微細構造及び形状は反応温度、反応時間、反応溶媒、pHや有機金属化合物の種類及び量などによって調整することができる。

10

【0051】

前記有機ケイ素重合体を得るには、前記式(2)中の炭化水素基R₁を除く一分子中に3つの反応基(R₂、R₃及びR₄)を有する有機ケイ素化合物（以下三官能性シランともいう）を1種以上用いることが好ましい。

【0052】

前記式(2)としては以下のものが挙げられる。

【0053】

例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルメトキシジクロロシラン、メチルエトキシジクロロシラン、メチルジメトキシクロロシラン、メチルメトキシエトキシクロロシラン、メチルジエトキシクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルジアセトキシメトキシシラン、メチルジアセトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジメトキシシラン、メチルアセトキシメトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジエトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、メチルメトキシジヒドロキシシラン、メチルエトキシジヒドロキシシラン、メチルジメトキシヒドロキシシラン、メチルエトキシメトキシヒドロキシシラン、メチルジエトキシヒドロキシシランの如き三官能性のメチルシラン；

20

エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリヒドロキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリアセトキシシラン、プロピルトリヒドロキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリアセトキシシラン、ブチルトリヒドロキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、ヘキシルトリヒドロキシシラン、の如き三官能性のヘキシルシランフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリヒドロキシシランの如き三官能性のフェニルシラン；

30

ビニルトリイソシアネートシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジエトキシメトキシシラン、ビニルエトキシジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメトキシジクロロシラン、ビニルエトキシジクロロシラン、ビニルジメトキシクロロシラン、ビニルメトキシエトキシクロロシラン、ビニルジエトキシクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジアセトキシメトキシシラン、ビニルジアセトキシエトキシシラン、ビニルアセトキシジメトキシシラン、ビニルアセトキシメトキシエトキシシラン、ビニルアセトキシジエトキシシラン、ビニルトリヒドロキシシラン、ビニルメトキシジヒドロキシシラン、ビニルエトキシジヒドロキシシラン、ビニルジメトキシヒドロキシシラン、ビニルエトキシメトキシヒドロキシシラン、の如き三官能性のビニルシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルトリヒドロキシシランの如きの如き三官能性のアリルシランが挙げられる。

40

50

【0054】

有機ケイ素化合物は単独で用いても、あるいは二種類以上を複合して用いても良い。

【0055】

前記式(2)を満たす有機ケイ素化合物の含有量は、有機ケイ素重合体中の50モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上である。前記式(2)を満たす有機ケイ素化合物の含有量を50モル%以上とすることによって、さらにトナーの環境安定性を向上させることができる。

【0056】

また、前記式(2)の構造を有する有機ケイ素化合物と共に、一分子中に3つ反応基を有する有機ケイ素化合物(三官能性シラン)、一分子中に2つの反応基を有する有機ケイ素化合物(二官能性シラン)または1つの反応基を有する有機ケイ素化合物(一官能性シラン)を併用して得られた有機ケイ素重合体を用いてもよい。併用してもよい有機ケイ素化合物としては以下のようなものが挙げられる。

【0057】

ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシランが挙げられる。

【0058】

一般的に、ゾルゲル反応では、反応媒体の酸性度によって生成するシロキサン結合の結合状態が異なることが知られている。具体的には、反応媒体が酸性である場合には、水素イオンが一つの反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素に親電子的に付加する。次に、水分子中の酸素原子がケイ素原子に配位して、置換反応によってヒドロシル基になる。水が十分に存在している場合には、 H^+ ひとつで反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))の酸素をひとつ攻撃するため、反応媒体中の H^+ の含有率が少ないときには、ヒドロキシ基への置換反応が遅くなる。よって、シランに付いた反応基のすべてが加水分解する前に重縮合反応が生じ、比較的容易に、一次元的な線状高分子や二次元的な高分子が生成し易い。

【0059】

一方、反応媒体がアルカリ性の場合には、水酸化物イオンがケイ素に付加して5配位中間体を経由する。そのため全ての反応基(例えばアルコキシ基(-OR基))が脱離しやすくなり、容易にシラノール基に置換される。特に、同一シランに3個以上の反応基を有するケイ素化合物を用いた場合には、加水分解及び重縮合が3次的に生じて、3次元の架橋結合の多い有機ケイ素重合体が形成される。また、反応も短時間で終了する。

【0060】

従って、有機ケイ素重合体を形成するには、反応媒体がアルカリ性の状態でゾルゲル反応を進めることが好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、pH 8.0以上であることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れた有機ケイ素重合体を形成することができる。また、ゾルゲル反応は、反応温度90℃以上、かつ、反応時間5時間以上で行うことが好ましい。

【0061】

このゾルゲル反応を上記反応温度及び反応時間で行うことによって、トナー粒子表面のゾルやゲルの状態のシラン化合物同士が結合した合一粒子の形成を抑制することができる。

【0062】

更に、チタン系カップリング剤としては、以下のものが挙げられる。チタンメトキシaid、チタンエトキシaid、チタンn-プロポキシaid、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、チタンイソブトキシaid、チタンブトキシaidダイマー、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシaid、チタンジイソプロポキシbis（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシbis（2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシaid）、チタンジイソプロポキシbis（エチルアセトアセテート）、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、ジ-*i*-プロポキシ・bis（アセチルアセトナト）チタン、チタンラクテート、チタンメタクリレートイソプロポキシaid、トリイソプロポキシチタネート、チタンメトキシプロポキシaid、チタンステアリルオキシaid。

10

【0063】

アルミ系カップリング剤としては、以下のものが挙げられる。アルミニウム（*III*）n-ブトキシaid、アルミニウム（*III*）s-ブトキシaid、アルミニウム（*III*）s-ブトキシaidbis（エチルアセトアセテート）、アルミニウム（*III*）t-ブトキシaid、アルミニウム（*III*）ジ-s-ブトキシaidエチルアセトアセテート、アルミニウム（*III*）ジイソプロポキシaidエチルアセトアセテート、アルミニウム（*III*）エトキシaid、アルミニウム（*III*）エトキシaidエトキシaid、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム（*III*）3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロネート、アルミニウム（*III*）イソプロポキシaid、アルミニウム-9-オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキシaid、アルミニウム（*III*）2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムフェノキシaid、アルミニウム（*III*）2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート。

20

【0064】

尚、これらのカップリング剤は単独で用いても、複数種用いても良い。これらを適宜に組み合わせたり、添加量を変えたりすることで、帯電量を調節することができる。

30

【0065】

次に、本発明におけるトナー粒子の製造方法について説明する。

【0066】

以下、本発明の有機ケイ素重合体をトナー粒子表面に含有させる具体的態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0067】

第一製法としては、重合性単量体、着色剤及び有機ケイ素化合物を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る態様（以下、懸濁重合法とも称する）である。

【0068】

第二製法としては、先にトナー母体を得た後、前記トナー母体を水系媒体中に投入して、水系媒体中で前記トナー母体に有機ケイ素重合体の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎することによって得られたものであっても良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合することによって得られたものであっても良く、また、結着樹脂、及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後有機溶媒を除去することによって得られたものであっても良い。

40

【0069】

第三製法としては、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後有機溶媒を除去してトナー粒

50

子を得る態様である。

【0070】

第四製法としては、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子、ゾルまたはゲル状態の有機ケイ素化合物含有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合してトナー粒子を形成する態様である。

【0071】

第五製法としては、トナー母体の表面に有機ケイ素化合物含有化合物をスプレードライ法によりトナー母体表面に噴射し、熱風及び冷却により表面を重合又は乾燥させて、有機ケイ素化合物含有の表層を形成する態様である。トナー母体は、結着樹脂、及び着色剤を溶融混練し、粉碎して得ても良く、結着樹脂粒子、及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集し、会合して得ても良く、結着樹脂、シラン化合物及び着色剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去して得ても良い。

【0072】

これらの製造方法によって製造されたトナー粒子は、トナー粒子表面近傍に有機ケイ素化合物がトナー粒子表面に析出した状態で形成されるため、環境安定性（過酷環境下での帯電性）が良好となる。また、過酷環境下においてもトナー内部の離型剤や樹脂のブリードによるトナー粒子の表面状態の変化が抑制される。

【0073】

また、熱風を用いてトナー粒子またはトナーの表面処理を行っても良い。熱風を用いてトナー粒子またはトナーの表面処理を行うことによって、トナー粒子の表面近傍の有機ケイ素重合体の縮重合を促進して、環境安定性と現像耐久性能を向上させることができる。

【0074】

上記熱風を用いた表面処理としては、熱風でトナー粒子またはトナーの表面を処理することができ、かつ、熱風で処理されたトナー粒子またはトナーを冷風で冷却できる方式を採用できる手段であればどのようなものであっても良い。熱風を用いた表面処理を行う装置としては、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メテオレインボー MR Type（日本ニューマチック社製）が挙げられる。

【0075】

本発明において水系媒体とは、以下のものが挙げられる。水、メタノール、エタノール、プロパノールの如きアルコール類、及び、これらの混合溶媒。

【0076】

本発明のトナーの製造方法として、上述した製造方法の中でも、第一製法である懸濁重合法が好ましい。懸濁重合法では有機ケイ素重合体が表面に均一に析出し易く、表層と内部との接着性に優れ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性が良好になる。以下、懸濁重合法についてさらに説明する。

【0077】

上記重合性単量体組成物には、必要に応じて離型剤、極性樹脂及び低分子量樹脂を添加してもよい。また、重合工程終了後は、生成した粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥してトナー粒子を得る。なお、上記重合工程の後半に昇温しても良い。更に未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、重合工程後半又は重合工程終了後に一部分散媒体を反応系から留去することも可能である。

【0078】

上記その他の添加物として、本発明の効果に影響を与えない範囲で、以下の樹脂を用いることができる。ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル

酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリ酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。単独或いは混合して使用できる。

【0079】

10

本発明のトナーにおいては、高温時におけるトナーの粘度変化の改良を目的として樹脂が重合性官能基を有していても良い。重合性官能基としては、ビニル基、イソシアナート基、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、水酸基が挙げられる。

【0080】

上記極性樹脂は、トナー粒子の形状や材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良を目的とするものである。単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、及びニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー粒子中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、及びグラフト共重合体の如き共重合体、ポリエステル及びポリアミドの如き重縮合体、あるいは、ポリエーテル及びポリイミンの如き付加重合体の形で使用することが可能である。

20

【0081】

上記トナー粒子は、コア部とシェル部とを有するコアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造では、該トナー粒子は、コア部を覆うように樹脂のシェル部が存在している。このような構造をとることによりコア部のトナー粒子表面への析出を低減することが可能となるため、各環境下における帯電不良の低減やブロッキングの発生の抑制が容易となる。なお、シェル部とは、透過型電子顕微鏡（TEM）のトナー断面の画像においてコントラストの違う部分である。

【0082】

30

シェル部を構成する樹脂は、分子鎖極性構造を有していることが好ましい。本発明において分子鎖極性構造とは、分子内の原子に δ^+ または δ^- の電子密度状態を多数有している分子構造をいう。有機ケイ素重合体との接着性が良好になり、保存安定性と現像耐久性が良化する。これは有機ケイ素重合体が極性構造であるためと考えられる。

【0083】

樹脂の分子は、複数の種類の原子から構成されており、その構成原子は固有の電気陰性度を有しており、原子によってその値は大きく異なっている。この電気陰性度の差により分子内では電子が局在化する。このときの局在化は、構成される原子の種類、数、結合様式によって状態が変化し、分子鎖の極性が変化する。

【0084】

40

上記分子鎖極性構造としては、縮重合や付加重合により形成された結合構造であることが好ましい。具体的には、エステル結合（ $-\text{COO}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）、イミン結合（ $-\text{NH}-$ ）、ウレタン結合（ $-\text{NHCOO}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NHCONH}-$ ）が挙げられる。

【0085】

例えば、 $(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-)$ のようなエーテル結合などでは炭素原子上の電子が少し欠乏（ δ^+ ）していて、酸素原子上の電子は少し過剰（ δ^- ）であり、さらに酸素原子を頂点とした結合角が生じている状態にある。このように分極した分子鎖が多数あれば、分子すなわち樹脂の極性が大きくなり、分極した分子鎖が少なければ小さくなる。また、一般的に炭化水素からなる分子は極性が低い。

50

【0086】

上記樹脂のシェル部が分子鎖極性構造を有することによって帯電安定性が向上する。また水系媒体または親水系媒体のような極性溶媒中でトナー粒子が生成される場合、分子鎖極性構造を有する樹脂のシェル部がトナー粒子表面近傍により均一に形成されるため、トナーの高温高湿環境下、低温低湿環境下での帯電安定性や高速プリント時の耐久性が向上する。

【0087】

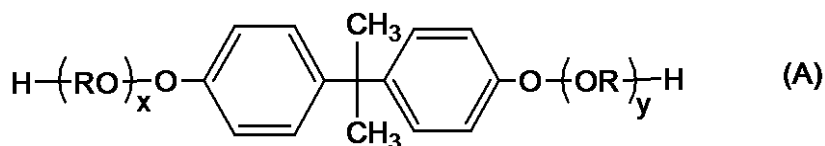
上記樹脂のシェル部の好適な材料としては、ポリエステル樹脂又はその誘導体が挙げられる。

【0088】

ポリエステル樹脂は、多価のアルコールと多価のカルボン酸とから公知の製法によって製造することができる。ポリエステル樹脂を構成する単量体のうち、多価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、水素化ビスフェノールA、下記一般式(A)で表されるビスフェノール誘導体、下記一般式(B)で表されるジオール類が挙げられる。これらの多価アルコールは、単独で使用してもよいし、混合状態で使用してもよい。但し、これらに制限されるものではなく、他の三価以上のアルコールを架橋成分として用いることができる。

【0089】

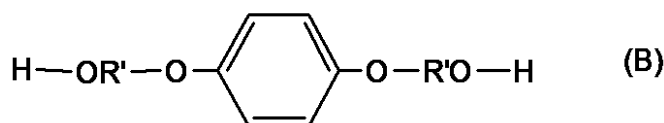
【化8】



[一般式(A)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2~10である。]

【0090】

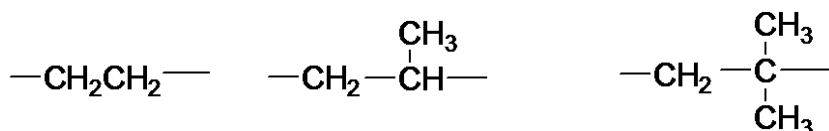
【化9】



[一般式(B)中、R'は、以下に示すいずれかの基を示す。R'は同一であっても異なっても良い。

【0091】

【化10】



【0092】

ポリエステル樹脂を構成する単量体のうち、多価のカルボン酸としては、ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きジカルボン酸；無水フタル酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸無水物；及びテレフタル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、アジピン酸ジメチルの如きジカルボン酸の低級アルキルエステル挙げることができる。

【0093】

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂は下記の三価以上のカルボン酸を用いることにより、架橋させてもよい。

【0094】

トリメリット酸、1, 2, 4-トリカルボン酸トリ-*n*-エチル、1, 2, 4-トリカルボン酸トリ-*n*-ブチル、1, 2, 4-トリカルボン酸トリ-*n*-ヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリイソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ-*n*-オクチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ-2-エチルヘキシル及びトリカルボン酸の低級アルキルエステル。但し、これらに制限されるものではなく、他の三価以上のカルボン酸あるいは三価以上のカルボン酸低級アルキルエステルを架橋成分として用いることができる。

10

【0095】

また、一価のカルボン酸、一価のアルコールを用いても良い。具体的には、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、サリチル酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、フェノキシ酢酸、ピフェニルカルボン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、の如きモノカルボン酸；*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、ラウリルアルコール、2-エチルヘキサノール、デカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ドデシルアルコールの如き一官能性単量体。

【0096】

上記ポリエステル樹脂は、通常のポリエステル合成法で製造することができる。具体的には、多価カルボン酸と多価アルコールをエステル化反応、又はエステル交換反応せしめた後、低沸点の多価アルコールを減圧下又は窒素ガスを導入して常法に従って重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂を得る。エステル化又はエステル交換反応の時には必要に応じて硫酸、チタンブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸マンガン、酢酸マグネシウムの如き通常のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いることができる。また、重合に関しては、チタンブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムの如き公知の重合触媒を使用することができる。また、重合温度、触媒量は特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に選択すればよい。

20

【0097】

また、上記のポリエステル樹脂がビニル系モノマーにより変性されたビニル変性ポリエステル樹脂であることも好適な態様である。

30

【0098】

ビニル変性ポリエステル樹脂はポリエステルとビニル系重合体が結合した構造を有し、内部保護性能はポリエステル骨格により与えられ、さらにビニル系重合体ユニットにより帯電安定性を向上させることができる。

【0099】

このビニル変性ポリエステル樹脂は、芳香族ビニル単量体及びアクリル酸エステル系単量体を付加重合したビニル系重合体とポリエステルとが化学的に結合したもの、または、芳香族ビニル単量体及びメタクリル酸エステル系単量体を付加したビニル系重合体とポリエステルとが化学的に結合したものであることが好ましい。

40

【0100】

また、ビニル変性ポリエステル樹脂は、ポリエステルに含有される水酸基と、ビニル系重合体に含有されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとのエステル交換反応、ポリエステルに含有される水酸基とビニル系重合体に含有されるカルボキシ基とのエステル反応により生成することができる。上記ビニル変性ポリエステル樹脂は、樹脂を構成する単量体としてビニル系単量体を1～60質量%含有していることが好ましく、より好ましくは10～50質量%であり、更には15～40質量%である。ビニル系単量体の含有量を上記範囲にすることによって、さらに帯電性と低温定着性を向上させることができる。

50

【0101】

特に好ましいポリエステル樹脂又はビニル変性ポリエステル樹脂としては、樹脂を構成するアルコールとしてビスフェノールA及び／又は直鎖アルキルジオールを全アルコール100mol%に対し50mol%未満含有することが好ましい。また、カルボン酸として直鎖型アリアルジカルボン酸及び／又は直鎖アルキルジカルボン酸を全カルボン酸100mol%中の50mol%以上含有することが好ましい。

【0102】

上記ビニル変性ポリエステル樹脂を生成するために使用することが出来るビニル系単量体としては、スチレンと共重合可能なビニル系重合性単量体が挙げられる。このようなビニル系重合性単量体としては、後述するビニル系重合性単量体が挙げられる。

10

【0103】

また、ビニル変性ポリエステル樹脂を生成する場合に、ビニル系重合体とポリエステルとを結合させる重合性基をポリエステル樹脂、ビニル系重合体、ポリエステルの構成する単量体、及びビニル系重合性単量体の少なくともいずれかに含むことが好ましい。ポリエステル樹脂を構成する単量体のうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。ビニル系重合体を構成する単量体としては、カルボキシ基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0104】

上記ビニル変性ポリエステルの製造方法としては、例えば、以下の(i)～(iv)

20

(i) ビニル系重合体を形成した後、これの存在下にポリエステルの重合しつつビニル変性ポリエステル樹脂を形成する方法である。適宜、有機溶剤を使用することができる。

(ii)ポリエステルの形成後に、これの存在下にビニル系重合性単量体を重合しつつビニル変性ポリエステル樹脂を製造する方法である。

(iii) ビニル系重合体及びポリエステルの形成後に、これらの重合体存在下にビニル系重合性単量体及び／又はポリエステルの構成する単量体(アルコール、カルボン酸等)を添加することによりビニル変性ポリエステル樹脂を製造する方法である。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

(iv) ビニル系重合体及びポリエステルのそれぞれ形成した後エステル結合、アミド結合等により両者を結合させてビニル変性ポリエステル樹脂を製造する方法である。この場合も、適宜、有機溶剤を使用することができる。

30

【0105】

上記(i)～(iv)の製造方法において、低軟化点化合物の存在下に反応を行っても良い。上記の(i)～(iv)の製造方法の中でも、特に(ii)の製造方法が、ビニル系重合体ユニットの分子量制御が容易であり好ましい。

【0106】

さらに上記(ii)の製造方法でポリエステルユニットの末端のみにビニル基を導入し、ビニル系単量体を重合することにより、ポリエステル末端をビニル系重合体が結合したブロック型を有するビニル変性ポリエステル樹脂は、低温定着性と帯電安定性との点から特に好ましい。

40

【0107】

本発明のトナーのコア部を構成する材料の一つとして、離型剤を含有することが好ましい。本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤成分としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンドリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体高級脂肪酸アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、

50

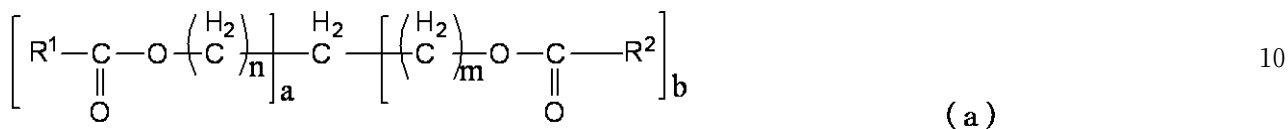
動物性ワックス、シリコンが挙げられる。なお、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0108】

特にエステルワックスでは、下記式(a)～(f)で示す炭素数が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するものが、オーバーヘッドプロジェクター用のトランスペアレンシーフィルム(OHPフィルム)の透明性を阻害せず好ましい。

【0109】

【化11】



(式中、a及びbは独立して0乃至4の整数を示し、a+bは4であり、R¹及びR²は独立して炭素数が1～40の有機基を示し、n及びmは独立して0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0110】

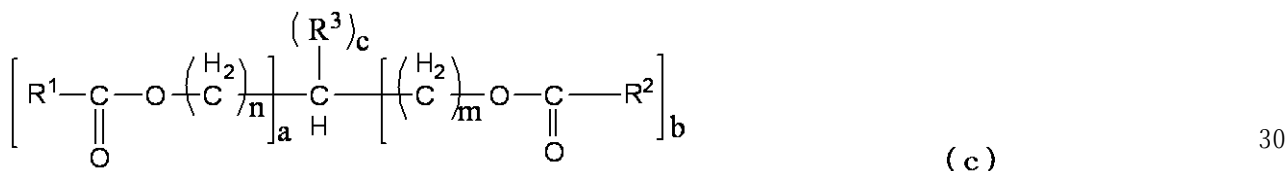
【化12】



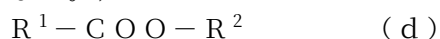
(式中、a及びbは独立して1～3の整数を示し、a+bは4であり、R¹は炭素数が1～40の有機基を示しn及びmは独立して0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0111】

【化13】



(式中、a及びbは独立して0～3の整数を示し、a+bは2または3であり、R¹及びR²は独立して炭素数が1～40の有機基を示し、且つR¹とR²との炭素数差が10以上である基を示し、R³は炭素数が1以上の有機基を示し、cは2または1であり、a+b+c=4であり、n及びmは独立して0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)



(式中、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、且つR¹及びR²は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0112】

【化14】



(式中、R¹及びR²は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2乃至20の整数であり、且つR¹及びR²は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0113】

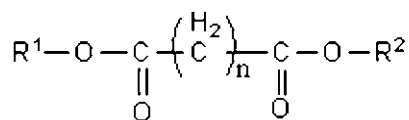
10

20

30

40

【化 1 5】



(f)

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は2～20の整数であり、且つ R^1 及び R^2 は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0114】

離型剤の分子量としては、重量平均分子量(Mw)が3001, 500であることが好ましく、より好ましくは400～1250である。重量平均分子量を上記範囲に調整することによって、さらに低温定着性を向上させることができる。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5以下になると、離型剤のDSC吸熱曲線のピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナーの特性が得られる。

10

【0115】

上記エステルワックスの具体例としては、下記の式で表される化合物が挙げられる。

- 1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

【0116】

フルカラー両面画像の必要性があり、両面画像を形成せしめる際においては、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性がある。そして、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。具体的には、離型剤をトナー粒子中に2～30質量%添加することが好ましい。

20

【0117】

上記懸濁重合法における重合性単量体として、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。スチレン； α -メチルスチレン、 β -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、 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、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；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、 i so-プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i so-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、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；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、 i so-プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 i so-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、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン。

30

40

【0118】

50

上記シェル部は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体や添加した樹脂によって構成されることが好ましい。これらのビニル系重合体の中でも、内部又は中心部を主に形成している離型剤を効率的に覆うという点から、スチレン重合体若しくはスチレンーアクリル共重合体或いはスチレンーメタクリル共重合体が好ましい。また、有機ケイ素重合体とコアまたはシェル部との接着性が良好になり、保存安定性と現像耐久性が良化する。

【0119】

また、重合性単量体の重合に際して、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。

【0120】

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジバレロニトリル)、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の如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過氧化物系重合開始剤。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5～30.0質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

【0121】

また、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の添加量としては、重合性単量体の0.001～15.000質量%であることが好ましい。

【0122】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

【0123】

ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの。

【0124】

多官能の架橋剤としては以下のものが挙げられる。

【0125】

ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、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、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート。架橋剤の添加量としては、重合性単量体に対して0.001～15.000質量%であることが好ましい。

【0126】

トナー粒子を構成する結着樹脂はビニル系樹脂であることが好ましい。ビニル系樹脂は前述したビニル系重合性単量体の重合により生成される。ビニル系樹脂は、環境安定性に優れている。また、ビニル系樹脂は、前記式(1)で示される構造を有する化合物を重合して得られる有機ケイ素重合体をトナー粒子表面への析出性、表面均一性に優れているた

10

20

30

40

50

め、好ましい。

【0127】

上記重合性単量体の重合の際に用いられる媒体が水系媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として以下のものを使用することができる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

10

【0128】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。このような界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム。

【0129】

また、本発明において、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の添加量は重合性単量体100.0質量部に対して、0.2~2.0質量部であることが好ましい。また、重合性単量体組成物100.0質量部に対して300.0~3,000.0質量部の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

20

【0130】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤を得るためには、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散剤を生成させてもよい。具体的には、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

【0131】

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、特に限定されず、以下に示す公知のものを使用することが出来る。

30

【0132】

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、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が用いられる。具体的には以下のものが挙げられる。C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー62、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー95、C. I. ピグメントイエロー109、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー111、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー129、C. I. ピグメントイエロー147、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー180。

40

【0133】

橙色顔料としては以下のものが挙げられる。パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK。

【0134】

50

赤色顔料としては、ベンガラ、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドC、レーキッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリラントカーミン3B、エオキシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキなどの縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、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、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド23、C. I. ピグメントレッド48:2、C. I. ピグメントレッド48:3、C. I. ピグメントレッド48:4、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. 10
ピグメントレッド81:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド146、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド169、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド184、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド221、C. I. ピグメントレッド254。

【0135】

青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBGなどの銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には以下のものが挙げられる。C. I. ピグメントブルー1、C. I. ピグメントブルー7、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15:4、C. I. 20
ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー62、C. I. ピグメントブルー66。

【0136】

紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【0137】

緑色顔料としては、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGが挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛が挙げられる。

【0138】

黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイト、上記黄色系着色剤、赤色系着色剤及び青色系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【0139】

また、トナーの製造方法によっては、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0140】

染料を処理する好ましい方法として、予め染料の存在下に重合性単量体を重合し、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する方法が挙げられる。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【0141】

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体100.0質量部に対して3.0 50

～15.0質量部であることが好ましい。

【0142】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物として、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーンが挙げられる。また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。これら荷電制御剤は単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

【0143】

本発明に用いることできる荷電制御樹脂としては、スルホン酸系官能基を有する重合体が好ましい。スルホン酸系官能基を有する重合体とはスルホン酸基、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又は共重合体である。

【0144】

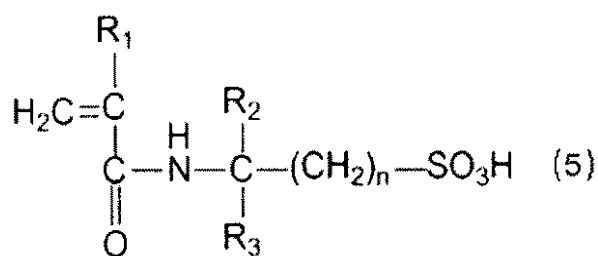
スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体としては、側鎖にスルホン酸基を有する高分子型化合物等が挙げられる。特にスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上、好ましくは5質量%以上含有し、且つガラス転移温度（T_g）が40～90℃のスチレン及び／又はスチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体である高分子型化合物が好ましい。高湿下での帯電安定性が良化する。

【0145】

上記のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、下記一般式（5）で表せるものが好ましく、具体的には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸や2-メタクリルアミド-2-メチルプロパン酸等が挙げられる。

【0146】

【化16】



〔上記一般式（5）中、R₁は水素原子、又はメチル基を示し、R₁とR₃は、それぞれ水素原子、C1～C10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルコキシ基を示し、nは1～10の整数を示す。〕

【0147】

本発明に係るスルホン酸基を有する重合体は、トナー粒子中に結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部含有させることにより、水溶性開始剤との併用によって、トナーの帯電状態を一層良好なものとすることができる。これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合性単量体100.0質量部に対して、0.01～10.00質量部であることが好ましい。

【0148】

本発明のトナーは、各種特性付与を目的として、トナー粒子に各種有機又は無機微粉体を外添し、トナーとすることができる。該有機又は無機微粉体は、トナー粒子に添加した時の耐久性から、トナー粒子の重量平均粒径の $1/10$ 以下の粒径であることが好ましい。

10

【0149】

有機又は無機微粉体としては、以下のようなものが用いられる。

(1) 流動性付与剤：シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック及びフッ化カーボン。

(2) 研磨剤：チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物（、窒化ケイ素の如き窒化物、炭化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩。

(3) 滑剤：フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩。

(4) 荷電制御性粒子：酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナの如き金属酸化物、カーボンブラック。

20

【0150】

有機微粉体又は無機微粉体は、トナーの流動性の改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子の表面を処理する。有機又は無機微粉体を疎水化処理することによって、トナーの帯電性の調整、高湿環境下での帯電特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された有機又は無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された有機又は無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電性が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0151】

有機微粉体又は無機微粉体の疎水化処理の処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独であるいは併用して用いられても良い。

30

【0152】

その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時にあるいは処理した後に、シリコンオイルより処理されたものである。シリコンオイルで処理された疎水化処理無機微粉体が高湿環境下でもトナーの帯電量を高く維持し、選択現像性を低減する上で好ましい。

【0153】

これら有機微粉体又は無機微粉体の添加量は、トナー粒子100.0質量部に対し、0.01～10.00質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02～1.00質量部、さらに好ましくは0.03～1.00質量部である。有機微粉体または無機微粉体のトナー粒子への埋め込みや遊離による部材汚染が良化する。これら有機微粉体又は無機微粉体は、単独で用いても、又、複数併用してもよい。

40

【0154】

ここで、有機微粉体又は無機微粉体のBET比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0155】

有機微粉体又は無機微粉体の比表面積BETは、BET法（好ましくはBET多点法）

50

に従って、動的定圧法による低温ガス吸着法により求めることができる。例えば、比表面積測定装置「ジェミニ2375 Ver. 5.0」（島津製作所社製）を用いて、試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて測定することにより、BET比表面積（ m^2/g ）を算出することができる。

【0156】

有機微粉体又は無機微粉体はトナー粒子表面に強固に固着や付着させてもよい。本発明のトナー粒子表面に強固に固着又は付着させるには、ヘンシェルミキサー、メカノフュージョン、サイクロミックス、タービュライザ、フレキシミックス、ハイブリタイゼーション、メカノハイブリット、ノビルタが挙げられる。

【0157】

また、回転周速を早めたり、処理時間を長めにしたりすることで有機微粉体又は無機微粉体を強く固着や付着することができる。

【0158】

本発明のトナーの、定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80℃粘度は、1,000 Pa・s以上40,000 Pa・s以下であることが好ましい。この80℃粘度が1000~40000 Pa・sであることで、トナーは低温定着性に優れる。80℃粘度は、より好ましくは2,000 Pa・s~20,000 Pa・sである。なお、本発明において、上記80℃粘度は、低分子量樹脂の添加量や結着樹脂製造時の単量体種、開始剤量、反応温度及び反応時間により調整することができる。

【0159】

トナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80℃粘度の値は以下の方法により求めることができる。

【0160】

装置としては、例えばフローテスターCFT-500D（株式会社島津製作所製）を用い、下記の条件で測定を行う。

- ・サンプル : 約1.0gのトナーを秤量し、これを100kg/cm²の荷重で1分間加圧成型器を用いて成型してサンプルとする。
- ・ダイ穴径 : 1.0mm
- ・ダイ長さ : 1.0mm
- ・シリンダ圧力 : 9.807×10^5 (Pa)
- ・測定モード : 昇温法
- ・昇温速度 : 4.0℃/min

【0161】

上記の方法により、30乃至200℃におけるトナーの粘度（Pa・s）を測定し、80℃の粘度（Pa・s）を求める。当該値をトナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された80℃粘度とする。

【0162】

本発明のトナーの重量平均粒径（D₄）は、4.0~9.0μmであることが好ましく、より好ましくは5.0~8.0μmであり、さらに好ましくは5.0~7.0μmである。

【0163】

本発明のトナーのガラス転移温度（T_g）は35~100℃であることが好ましく、より好ましくは35~80℃であり、さらに好ましくは45~70℃である。上記範囲にあることによって、耐ブロッキング性、耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透過性をさらに向上させることができる。

【0164】

本発明のトナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分の含有量は、トナーの着色剤及び無機微粉体以外のトナー成分に対して50.0質量%未満であることが好ましく、より好ましくは0.0質量%以上45.0質量%未満であり、さらに好ましくは5.0質量%以上40.0質量%未満である。THF不溶分の含有量を50.0質量%未満とすること

10

20

30

40

50

によって、低温定着性を向上させることができる。

【0165】

上記トナーのTHF不溶分の含有量とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を意味する。本発明において、トナーのTHF不溶分の含有量とは、以下のように測定された値である。

【0166】

トナー1.0gを秤量し（W1g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて20時間抽出する。溶媒によって抽出された可溶成分を濃縮した後、40℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W2g）。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の質量を（W3g）とする。THF不溶分の含有量は、下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分の含有量（質量％）} = (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) \times 100$$

【0167】

トナーのTHF不溶分の含有量は、結着樹脂の重合度、架橋度によって調整することが可能である。

【0168】

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定された重量平均分子量（Mw）（以下、トナーの重量平均分子量ともいう）は、5,000～50,000であることが好ましい。トナーの重量平均分子量（Mw）が上記範囲内であることによって、耐ブロッキング性及び現像耐久性と、低温定着性及び画像のグロスとの両立をさせることができる。なお、本発明において、トナーの重量平均分子量（Mw）は、低分子樹脂の添加量及び重量平均分子量（Mw）やトナー製造時の反応温度、反応時間、開始剤量、連鎖移動剤量及び架橋剤量により調整することができる。

【0169】

また、本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定された重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比[Mw/Mn]は、5.0～100.0であることが好ましく、より好ましくは5～30である。[Mw/Mn]が上記範囲内であることによって、定着可能領域を広くすることができる。

【0170】

本発明のトナーに関する物性の測定方法及び評価方法について以下説明する。

【0171】

<トナー粒子表面に存在するケイ素元素の濃度（atomic%）>

本発明におけるトナー粒子表面に存在する炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dO、ケイ素元素濃度dSiの合計濃度（dC+dO+dSi）に対するケイ素元素の濃度（atomic%）は、ESCA（X線光電子分光分析）により表面組成分析を行い算出した。

【0172】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：ULVAC-PHI社製 Quantum2000

X線光電子分光装置測定条件： X線源 Al Kα

X線：100μm 25W 15kV

ラスター：300μm×200μm

PassEnergy：58.70eV StepSize：0.125eV

中和電子銃：20μA、1V Arイオン銃：7mA、10V

Sweep数：Si 15回、C 10回、O 5回

【0173】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度（原子%）を算出した。

【0174】

<式(1)、SX1、SX2、SX3及びSX4の部分構造確認方法>

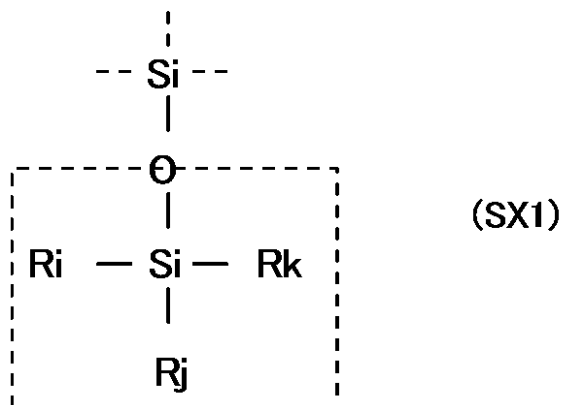
T3R、SX1、SX2、SX3及びSX4の部分構造確認方法は、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRにより確認できる。

【0175】

式(1)の炭化水素基の有無を ^{13}C -NMRにより確認した。ケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が1.0である構造を(SX1)の構造とした。また(SX1)構造のピーク面積をS(SX1)とした。ケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が4.0である構造を(SX4)の構造とした。また(SX4)構造のピーク面積をS(SX4)とした。

【0176】

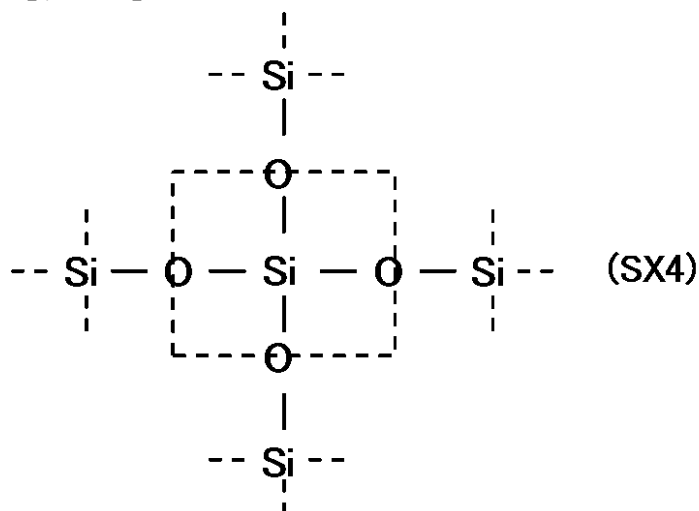
【化17】



(式(SX1)中のRi、Rj、Rkはケイ素に結合している有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基)

【0177】

【化18】



装置：BRUKER製 AVANCE III 500

プローブ：4mm MAS BB/1H

測定温度：室温

試料回転数：6kHz

試料：測定試料(NMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分) 150mgを直径4mmのサンプルチューブに入れる。

【0178】

式(1)のRの炭化水素基の有無を確認した。シグナルが確認できたら、式(1)の構造は“あり”とした。

【0179】

10

20

30

40

50

「 ^{13}C －NMR（固体）の測定条件」

測定核周波数：125.77 MHz

基準物質：Glycine（外部標準：176.03 ppm）

観測幅：37.88 kHz

測定法：CP/MAS

コンタクト時間：1.75 ms

繰り返し時間：4 s

積算回数：2048回

LB値：50 Hz

【0180】

< SX1、SX2、SX3及びSX4構造の確認及び定量方法>

SX1、SX2、SX3及びSX4構造は、 ^{29}Si －NMRにより確認した。

【0181】

「 ^{29}Si －NMR（固体）の測定方法」

「測定条件」

装置：BRUKER製 AVANCE III 500

プローブ：4 mm MAS BB/1H

測定温度：室温

試料回転数：6 kHz

試料：測定試料（NMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分）150 mgを直径4 mmの
サンプルチューブに入れる。

測定核周波数：99.36 MHz

基準物質：DSS（外部標準：1.534 ppm）

観測幅：29.76 kHz

測定法：DD/MAS、CP/MAS

^{29}Si 90° パルス幅：4.00 μs @ -1 dB

コンタクト時間：1.75 ms～10 ms

繰り返し時間：30 s（DD/MAS）、10 s（CP/MAS）

積算回数：2048回

LB値：50 Hz

【0182】

測定後に、該トナー粒子の、置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分をカーブフィ
ティングにてSX1の構造、SX2構造、SX3構造、SX4の構造にピーク分離して、
ピークの面積比から各成分のモル%を算出する。カーブフィティングは日本電子社製のJ
NM-EX400用ソフトのEXcalibur for Windows（登録商標）
version 4.2（EX series）を用いた。メニューアイコンから「1
D Pro」をクリックして測定データを読み込む。次に、メニューバーの「Comma
nd」から「Curve fitting function」を選択し、カーブフィ
ティングを行った。その一例を図2に示す。合成ピーク（b）と測定結果（d）の差分で
ある合成ピーク差分（a）のピークが最も小さくなるようにピーク分割を行った。

【0183】

SX1構造の面積、SX2構造の面積、SX3構造の面積、SX4構造の面積を求めて
以下の式によりSX1、SX2、SX3、SX4を求めた。

【0184】

本発明では化学シフト値でシランモノマーを特定して、トナー粒子の ^{29}Si －NMRの
測定において、式（1）で表される部分構造を有する有機ケイ素重合体の全ピーク面積か
らモノマー成分を取り除いた面積をS（SX）とした。

$$S(SX1) + S(SX2) + S(SX3) + S(SX4) = S(SX)$$

$$S(SX1) = SX1 \text{ 構造の面積} / S(SX)$$

$$S(SX2) = SX2 \text{ 構造の面積} / S(SX)$$

10

20

30

40

50

$S(SX3) = SX3$ 構造の面積 / $S(SX)$

$S(SX4) = SX4$ 構造の面積 / $S(SX)$

【0185】

例えば、式(SX1)、式(SX2)、式(SX3)及び式(SX4)で表わされる部分構造におけるケイ素の化学シフト値を以下に示す。

SX1構造の一例($Y = -OC_2H_5$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-CH_3$): -47 ppm

SX2構造の一例($Y = -OC_2H_5$ 、 $-CH_3$): -56 ppm

式(1)の構造の一例($R = -CH_3$): -65 ppm

【0186】

またSX4構造がある場合のケイ素の化学シフト値を以下に示す。

SX4構造: -108 ppm

【0187】

<顔料分散剤の、顔料への吸着率の測定方法>

顔料分散剤の着色剤への吸着率は、以下のように測定した。

【0188】

[検量線の作成]

(A) 実際に製造するトナーと同じ処方の着色剤組成物、重合性単量体組成物又はトナー組成物における液体媒体と顔料分散剤の質量比率(但し、着色剤に対して、10質量%に相当する顔料分散剤を添加するものとする)で作製した「液体媒体及び顔料分散剤の溶液」を300ml作製する。この溶液をマヨネーズ瓶(マヨネーズ450:日本山村硝子社製)に添加し、ペイントシェーカー(TOYOSEIKI社製)にて10時間振とうした(溶液1)。さらに溶液1に液体媒体を添加し、顔料分散剤の含有比率を1/5、1/10に希釈した溶液を作製する(以下、それぞれを溶液2及び溶液3という)。

(B) 25℃で24時間静置した溶液1、2、及び3を、ポア径が0.2µmの耐溶剤性メンブレンフィルターで濾過したものをサンプル溶液とし、以下の条件でGPCを用いて顔料分散剤を測定し、液体媒体中のアゾ化合物濃度(g/ml)の検量線を作成した。

・高速GPC装置:「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

・カラム:LF-804の2連

・溶離液:THF

・流速:1.0ml/min

・オープン温度:40℃

・試料注入量:0.025ml

【0189】

[吸着率の測定]

(A) 実際に製造するトナーと同じ処方の着色剤組成物、重合性単量体組成物又はトナー組成物における液体媒体、着色剤及び顔料分散剤の質量比率(但し、着色剤に対して、10質量%に相当する顔料分散剤を添加するものとする)で作製した「液体媒体、着色剤及びアゾ化合物の溶液」を300ml作製した。この溶液をマヨネーズ瓶(マヨネーズ450:日本山村硝子社製)に添加し、ペイントシェーカー(TOYOSEIKI社製)にて10時間振とうした(溶液4)。溶液4を作製後、25℃で24時間静置し、以下の条件で遠心分離した。

・コクサン(株)社製:高速遠心機 H-9R

・遠沈チューブ:PPT-010

・サンプル:遠沈チューブの容積に対して、約8割に当たる組成物を投入

・遠心条件:10000rpmで3分(25℃)

(B) 遠心分離された組成物の上澄みを採取し、フィルター(日本ミリポア社製・マイレクスLH、孔径0.45µm、直径13mm)にてろ過し、検量線と同じ条件で上記GPCを用いて上澄み液中の顔料分散剤の濃度を測定した。

(C) 上記測定結果から、以下の式により吸着率(%)を算出した。

吸着率(%) = {溶液1における顔料分散剤濃度(g/液体媒体1ml) - 溶液4の上澄

10

20

30

40

50

み液の顔料分散剤濃度 (g / 液体媒体 1 ml) } / { 溶液 1 における顔料分散剤濃度 (g / 液体媒体 1 ml) } × 100

【0190】

＜結着樹脂、顔料分散剤のSP値の測定＞

結着樹脂、顔料分散剤のSP値は、濁点滴定測定法により、以下のように行った。

【0191】

50ml サンプル管瓶に、約10.00gの正秤したクロロホルムに約1.48gの正秤した結着樹脂、結晶性ポリエステルまたは顔料分散剤を溶解する。次に、メタノールをパスツールピペットにて一滴(約200mg)添加し、蓋を閉め、質量を測定し、マグネットスターラー用のマイクロ回転子(全長3mm×径Φ3)にて1分間攪拌する。攪拌後、溶液が白濁しているか目視にて攪拌する。白濁していない場合は、上記手順を白濁するまで繰り返す。

10

【0192】

また、同様にメタノールではなく、ヘプタンを用いて行う。

【0193】

白濁した時点でのクロロホルムとメタノールまたはヘプタンの各質量より、以下の式より、結着樹脂、顔料分散剤のSP値を算出した。

$$\begin{aligned} \text{結着樹脂、顔料分散剤のSP値} &= (\text{SP}_\alpha + \text{SP}_\beta) / 2 \\ \text{SP}_\alpha &= (\text{Vm}^{1/2} \times \text{SPm} + \text{Vc} \cdot \text{ml}^{1/2} \times \text{SPc}) / (\text{Vm}^{1/2} + \text{Vc}^{1/2}) \\ \text{SP}_\beta &= (\text{Vc}^{1/2} \times \text{SPc} + \text{Vh}^{1/2} \times \text{SPh}) / (\text{Vc}^{1/2} + \text{Vh}^{1/2}) \end{aligned} \quad 20$$

Vm (cm³) : 白濁した時点でのメタノールの体積 (メタノールの比重: 0.792)
Vc (cm³) : 白濁した時点でのクロロホルムの体積 (クロロホルムの比重: 1.490)

Vh (cm³) : 白濁した時点でのヘプタンの体積 (ヘプタンの比重: 0.684)

SPm: メタノールのSP値 (14.5 cal / cm³)

SPc: クロロホルムのSP値 (9.3 cal / cm³)

SPh: ヘプタンのSP値 (7.4 cal / cm³)

【0194】

SPm、SPc、SPhは、以下文献より引用した。

引用文献: Solubility Parameters: ALLAN F. M. BARTON Chemistry Department, Victoria University of Wellington, private Bag, Wellington, New Zealand

30

Received June 7, 1974 (Revised Manuscript Received October 29, 1974)

【0195】

なお、ビニル系重合性単量体を重合して結着樹脂を得るトナーにおいては、後述する各実施例、比較例のトナー粒子において、各処方におけるビニル系重合性単量体と開始剤のみで、トナー粒子と同じ反応条件(温度、時間)でバルク重合を行い作製した樹脂のSP値を結着樹脂のSP値とした。

40

【0196】

＜トナーの平均円形度の測定方法＞

トナーの平均円形度の測定には、フロー式粒子像分析装置である「FPIA-3000型」(シスメックス社製)を用い、校正作業時の測定・解析条件で測定する。

【0197】

イオン交換水20mlに、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を適量加えた後、測定試料0.02gを加え、発振周波数50kHz、電気的出力150ワットの卓上型の超音波洗浄器分散機(例えば「VS-150」(ヴェルヴォクリーア社製など)を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が10℃以上40℃以下となる様に適宜冷却する。

50

【0198】

測定には、標準対物レンズ（10倍）を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用する。前記手順に従い調整した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測して、粒子解析時の2値化閾値を85%とし、解析粒子径を円相当径 $1.98\mu\text{m}$ 以上 $19.92\mu\text{m}$ 以下に限定し、トナー粒子の平均円形度を求める。

【0199】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えばDuke Scientific社製5100Aをイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

10

【0200】

また、トナーの円形度分布において、モード円形度が $0.98\sim 1.00$ であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味している。鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナーの感光体への付着力の低下がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなり好ましい。

【0201】

ここで、モード円形度とは、 0.40 から 1.00 までの円形度を、 0.40 以上 0.41 未満、 0.41 以上 0.42 未満、… 0.99 以上 1.00 未満及び 1.00 の如く 0.01 毎に 61 分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となる分割範囲の円形度をいう。

20

【0202】

<透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察によって測定されるトナーの円相当径 D_{tem} の求め方>

本発明のトナー粒子の断面の観察は以下の方法により行うことができる。

【0203】

断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、 40°C の雰囲気下で2日間硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出す。透過型電子顕微鏡（TEM）を用い1万～10万倍の拡大倍率でトナーの断面を観察する。本発明においては、用いる結着樹脂と有機ケイ素化合物の中の原子の原子量の違いを利用し、原子量が大きいとコントラストが明るくなることを利用して確認を行っている。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四三酸化ルテニウム染色法及び四三酸化オスミウム染色法を用いても良い。

30

【0204】

さらに、FEI社製電子顕微鏡Technai TF20XTを用い、加速電圧 200kV でTEM明視野像を取得した。次にGatan社製EELS検出器GIF Triditemを用い、Three Window法によりSi-K端（ 99eV ）のEFマッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認した。

【0205】

TEMにてトナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} を求めるための粒子は、TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から円相当径 D_{tem} を求め、その値がコールターカウンターを用いる後述の方法により求めた重量平均粒径の $\pm 10\%$ の幅に含まれるものを該当粒子とする。

40

【0206】

上記に該当するトナー粒子1個について、トナー粒子断面の長軸 L と長軸 L の中心を通りかつ垂直な軸 L_90 の交点を中心にして均等に16分割する（図1参照）。次に、中心からの軸をそれぞれ RAn （ $n=1\sim 32$ ）、軸の長さを Arn としたとき、32箇所の中心からの軸の長さの平均を $Arav$ とする。

【0207】

50

〔TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{tem} 〕

TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 D_{tem} は後述する方法で求めた。

TEMの顕微鏡写真より得られるトナーの断面積から求めた円相当径 $D_{tem} = (Ar_1 + Ar_2 + Ar_3 + Ar_4 + Ar_5 + Ar_6 + Ar_7 + Ar_8 + Ar_9 + Ar_{10} + Ar_{11} + Ar_{12} + Ar_{13} + Ar_{14} + Ar_{15} + Ar_{16} + Ar_{17} + Ar_{18} + Ar_{19} + Ar_{20} + Ar_{21} + Ar_{22} + Ar_{23} + Ar_{24} + Ar_{25} + Ar_{26} + Ar_{27} + Ar_{28} + Ar_{29} + Ar_{30} + Ar_{31} + Ar_{32}) / 16$

【0208】

本発明では、平均化するため粒子10個の円相当径を求め、粒子1個あたりの平均値を計算してトナーの断面積から求めた円相当径 D_{temav} とする。

10

【0209】

〔トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} 〕

トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} は以下の方法で求めた。

【0210】

まず、1つのトナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み $D^{(n)}$ を以下の方法で求めた。

$D^{(n)} = (\text{軸上の有機ケイ素重合体を含有する表層の厚みの32箇所の合計}) / 32$

【0211】

20

この計算をトナー粒子10個に対して行った。得られたトナー粒子の表層の厚み $D^{(n)}$ (n は1から10の整数)から、トナー粒子1つあたりの平均値を下記式に従って計算し、トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} を求めた。

$D_{av} = \{D^{(1)} + D^{(2)} + D^{(3)} + D^{(4)} + D^{(5)} + D^{(6)} + D^{(7)} + D^{(8)} + D^{(9)} + D^{(10)}\} / 10$

【0212】

＜トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) の測定方法＞

トナー及び各種樹脂の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及びメインピーク分子量 (M_p) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、下記条件により測定される。

30

【0213】

〔測定条件〕

- ・カラム (昭和電工株式会社製) : Shodex GPC KF-801、KF-802、KF-803、KF-804、KF-805、KF-806、KF-807 (直径8.0mm、長さ30cm) の7連
- ・溶離液: テトラヒドロフラン (THF)
- ・温度: 40℃
- ・流速: 0.6 ml/min
- ・検出器: RI
- ・試料濃度及び量: 0.1質量%の試料を10μl

40

【0214】

〔試料調製〕

測定対象 (トナー、各種樹脂) 0.04gをテトラヒドロフラン20mlに分散、溶解後、24時間静置し、0.2μmフィルター [マイシヨリディスクH-25-2 (東ソー社製)] で濾過し、その濾液を試料として用いる。

【0215】

検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製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

50

－10、F－4、F－2、F－1、A－5000、A－2500、A－1000、A－500を用いる、このとき、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。

【0216】

GPCの分子量分布の作成において、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め、低分子量側は分子量約400まで測定する。

【0217】

＜トナー及び各種樹脂のガラス転移温度（T_g）の測定方法＞

トナー及び各種樹脂のガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量計（DSC）M-DSC（商品名：Q1000、TAインストルメンツ社製）を用いて、下記手順にて測定する。測定する試料（トナー、各種樹脂）6mgを精秤する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20～200℃の間で、昇温速度1℃/分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅±0.5℃、周波数1/minで測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移温度（T_g：℃）を計算する。T_gは、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値をT_g（℃）として求めたものである。

【0218】

DSCによって測定される昇温時の吸熱チャートにおいて、吸熱メインピークのピーク面積で表されるトナー1g当たりの熱量積分値（J/g）を測定した。トナーのDSC測定によって得られたリバーシングフロー曲線の一例を図3に示した。

【0219】

熱量積分値（J/g）は、上記の測定から得られたリバーシングフロー曲線を用いて求める。計算には解析ソフト Universal Analysis 2000 for Windows（登録商標）2000/XP Version 4.3A（TAインストルメンツ社製）を用い、Integral Peak Linearの機能を用いて、35℃と135℃での測定点を結ぶ直線と吸熱曲線とで囲まれた領域から熱量積分値（J/g）を求める。

【0220】

＜トナーの重量平均粒径（D₄）及び個数平均粒径（D₁）の測定方法＞

トナーの重量平均粒径（D₄）及び個数平均粒径（D₁）は、100μmのア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）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「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）を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【0221】

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約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。

【0222】

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う。

【0223】

前記専用ソフトの「標準測定方法（SOM）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10.0μm」（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1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

【0224】

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 以上60 μm 以下に設定する。

【0225】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multi sizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約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、解析ソフトの「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約30mlを入れ、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10.0質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で3.0質量倍に希釈した希釈液を約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 Tetor 150」（日科機バイオス社製）の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約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、トナー約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、測定濃度が約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)を算出する。尚、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)であり、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。

【実施例】

【0226】

以下に、実施例を持って本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明がない限り、質量部を示す。トナー粒子22～25に係る実施例22～25は参考例22～25である。

【0227】

本発明で用いる顔料分散剤の製造例について述べる。

【0228】

＜顔料分散剤のポリマー成分(P-1)の製造例＞

プロピレングリコールモノメチルエーテル100部を窒素置換しながら加熱し液温120℃以上で還流させ、そこへ、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエート〔有機過氧化物系重合開始剤、日油(株)製、商品名：パーブチルZ〕1.25部を混合したものを3時間かけて滴下した。滴下終了後、溶液を3時間攪拌した後、液温170℃まで昇温しながら常圧蒸留し、液温170℃到達後は1hPaで減圧下1時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固形物を得た。該固形物をテトラヒドロフランに溶解し、n-ヘキサンで再沈殿させて析出した固体を濾別することでポリマー成分(P-1)を得た。

【0229】

＜顔料分散剤のポリマー成分(P-2)の製造例＞

ポリマー成分(P-1)の製造法において、(スチレン／アクリル酸／アクリル酸ブチル／アクリル酸ステアリル＝60／4／30／6[mol比])を、(スチレン／アクリ

ル酸ステアリル／アクリル酸＝90／4／6〔mol比〕）に変更した以外は、ポリマー成分（P－1）と同様にしてポリマー成分（P－2）を得た。

【0230】

＜顔料分散剤のポリマー成分（P－3）の製造例＞

ポリマー成分（P－1）の製造法において、（スチレン／アクリル酸／アクリル酸ブチル／アクリル酸ステアリル＝60／4／30／6〔mol比〕）を、（スチレン／アクリル酸／アクリル酸メチル＝84／4／8〔mol比〕）に変更した以外は、ポリマー成分（P－1）と同様にしてポリマー成分（P－3）を得た。

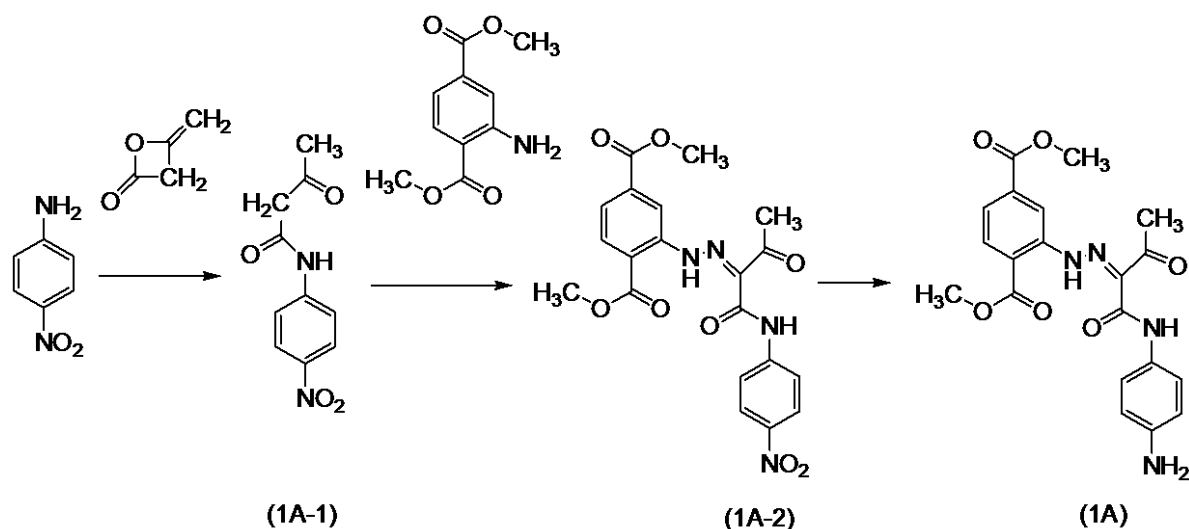
【0231】

＜顔料分散剤1の製造例＞

下記式（1A）で表わされる顔料分散剤の部分構造を下記のスキームに従い製造した。

【0232】

【化19】



【0233】

まず、クロロホルム30部に4－ニトロアニリン（東京化成工業株式会社製）3.11部を加え、10℃以下に氷冷し、ジケテン（東京化成工業株式会社製）1.89部を加えた。その後、65℃で2時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、濃縮して化合物（1A）を得た。

【0234】

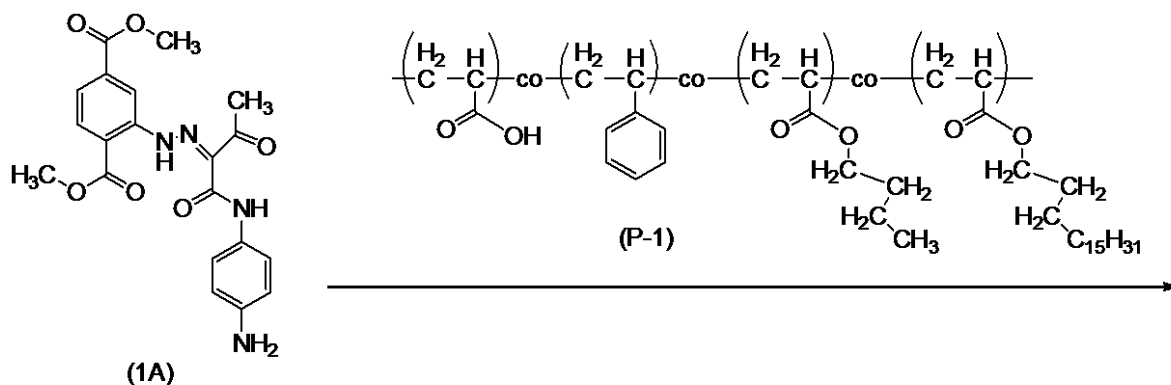
次に、2－アミノテレフタル酸ジメチル（メルク株式会社製）4.25部に、メタノール40.00部、濃塩酸5.29部を加えて10℃以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム2.10部を水6.00部に溶解させたもの加えて同温度で1時間反応させた。次いでスルファミン酸0.990部を加えて更に20分間攪拌した（ジアゾニウム塩溶液）。メタノール70.00部に、化合物（1A－1）4.51部を加えて、10℃以下に氷冷し、前記ジアゾニウム塩溶液を加えた。その後、酢酸ナトリウム5.83部を水7.00部に溶解させたものを加えて、10℃以下で2時間反応させた。反応終了後、水300.00部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、N，N－ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで化合物（1A－2）を得た。次に、N，N－ジメチルホルムアミド150.00部に化合物（1A－2）8.58部及びパラジウム－活性炭素（パラジウム5％）0.40部を加えて、水素ガス雰囲気下（反応圧力0.1乃至0.4MPa）、40℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を濾別し、濃縮して化合物（1A）を得た。

【0235】

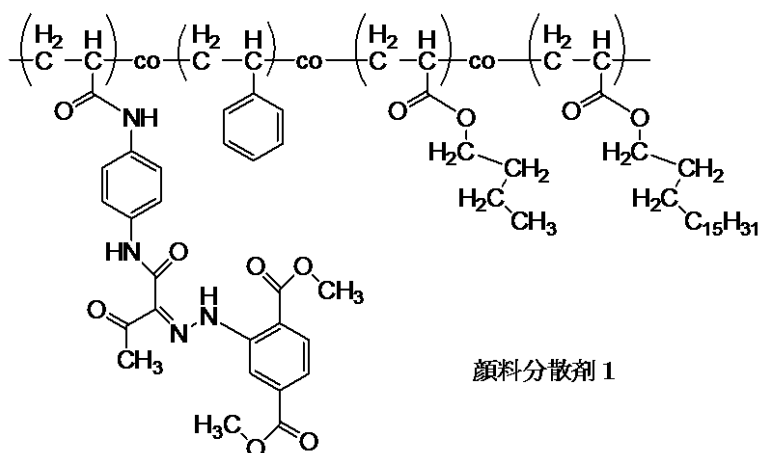
次に、化合物（1A）のアミノ基とポリマー成分（P－1）のカルボキシル基をアミド化により結合して顔料分散剤1を下記スキームに従い、製造した。

【0236】

【化 2 0】



10



20

[上記構造式中で、「co」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを示す記号である。]

【0 2 3 7】

まず、テトラヒドロフラン500.00部に化合物(1A)を1.98部加えて、80℃まで加熱し溶解した。溶解後50℃に温度を下げ、ポリマー成分(P-1)37.50部を加えて溶解し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド・塩酸塩(EDC・HCl)1.96部を加えて50℃で5時間攪拌した後、液温を徐々に室温に戻し、一晩攪拌することにより反応を完結させた。反応終了後、溶液を濾過して濃縮し、メタノールで再沈殿させることにより精製し、顔料分散剤1を得た。

30

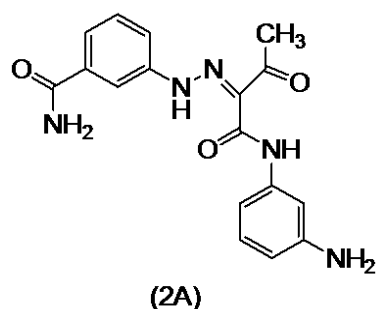
【0 2 3 8】

<顔料分散剤2の製造例>

顔料分散剤1の製造において、(1A)を、下記(2A)に変更した以外は顔料分散剤1と同様に製造し、顔料分散剤2を得た。

【0 2 3 9】

【化 2 1】



40

【0 2 4 0】

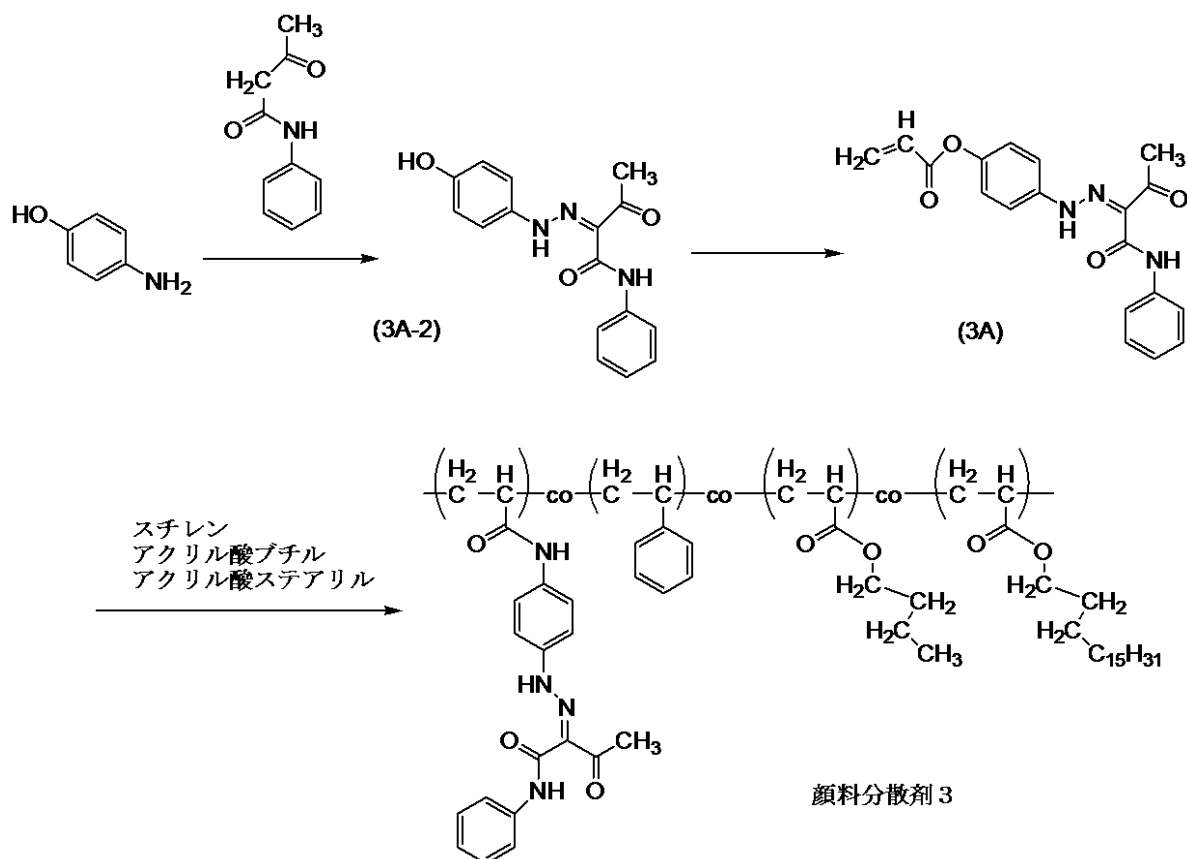
<顔料分散剤3の製造例>

下記構造で表される顔料分散剤3を下記スキームに従い製造した。

50

【0241】

【化22】



〔スキーム中、「co」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを表す記号である。〕

【0242】

まず、4-アミノフェノール（東京化成工業株式会社製）5.00部に水30.0部、及び濃塩酸11.0部を加えて10℃以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム3.46部を水8.10部に溶解させたものを加えて同温度で1時間反応させた。次いでスルファミン酸0.657部を加えて更に20分間攪拌した（ジアゾニウム塩溶液）。水48.0部に、アセトアセトアニリド（東京化成工業株式会社製）8.13部を加えて、10℃以下に氷冷し、前記ジアゾニウム塩溶液を加えた。その後、炭酸ナトリウム14.30部を水80.00部に溶解させたものを加えて、10℃以下で2時間反応させた。反応終了後、水50.00部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで化合物（3A-1）を得た。

【0243】

次に、クロロホルム30.00部に3.00部の化合物（3A-1）、及びトリエチルアミン1.20部を加えて10℃以下に氷冷した。この溶液に、アクリロイルクロリド（東京化成工業株式会社製）1.03部を加えて同温度で20分反応させた。これをクロロホルムで抽出し、濃縮、精製することで、化合物（3A-2）を得た。

【0244】

次に、スチレン4.7部、アクリル酸ブチル2.89部、アクリル酸ステアシル1.47部にN,N-ジメチルホルムアミド9.44部、化合物（3A-2）1.06部、アジビスイソブチロニトリル0.327部を加え、窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。反応終了後、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで顔料分散剤3を得た。

【0245】

<顔料分散剤4の製造例>

10

20

30

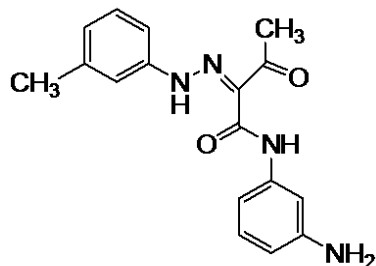
40

50

顔料分散剤 1 の製造において、(1 A) を (4 A) に、(P-1) を (P-3) に変更した以外は顔料分散剤 1 と同様に製造し、顔料分散剤 4 を得た。

【0246】

【化23】



(4A)

10

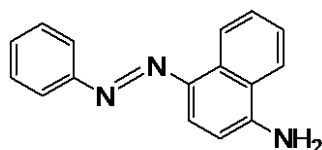
【0247】

<顔料分散剤 5 の製造例>

顔料分散剤 A 1 の製造において、(1 A) を (5 A) に変更した以外は顔料分散剤 1 と同様に製造し、顔料分散剤 5 を得た。

【0248】

【化24】



(5A)

20

【0249】

本発明で用いる荷電制御樹脂の製造例について述べる。

【0250】

<荷電制御樹脂 1 の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、溶媒としてメタノール 255.0 部、2-ブタノン 145.0 部及び 2-プロパノール 100.0 部、単量体としてスチレン 88.0 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 6.2 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.6 部を添加して攪拌しながら常圧の還流下で加熱した。重合開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.8 部を 2-ブタノン 20.0 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して 5 時間攪拌を続けた。更に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.2 部を 2-ブタノン 20.0 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、更に常圧の還流下で 5 時間攪拌して重合を終了した。

30

【0251】

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を 150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルにて 100 μm 以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を 250 メッシュの篩により分級し、60 μm 以下の粒子を分別して得た。次に該粒子を 10% の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの 20 倍量のメタノール中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 のメタノールで洗浄し、ろ過した粒子を 35℃ にて 48 時間真空乾燥した。

40

【0252】

さらに前述の真空乾燥後の粒子を 10% の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え再溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの 20 倍量の n-ヘキサン中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 の n-ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を 35℃ にて 48 時間真空乾燥した。こうして得られた荷電制御樹脂は T g

50

が約 82℃であり、メインピーク分子量 (Mp) が 19,300、数平均分子量 (Mn) が 12,700、重量平均分子量 (Mw) が 21,100 であり、酸価は 20.4 mg KOH/g であった。得られた樹脂を荷電制御樹脂 1 とする。

【0253】

＜ポリエステル系樹脂の製造例＞

- ・テレフタル酸 : 11.1 mol
- ・ビスフェノール A-プロピレンオキシド 2 モル付加物 (PO-BPA) : 10.8 mol

上記単量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置をオートクレーブに装着し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って 220℃で Tg が 70℃になるまで反応を行い、ポリエステル系樹脂を得た。重量平均分子量 (Mw) は 8,200、数平均分子量 (Mn) は 3,220 であった。

10

【0254】

＜トナー結着樹脂用非晶性ポリエステル樹脂の製造例＞

減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を備えたオートクレーブ中に、

テレフタレート : 42 部

ビスフェノール A-プロピレンオキシド 2 モル付加物 : 59 部

ビスフェノール A-プロピレンオキシド 3 モル付加物 : 37 部

20

ジブチルスズオキシド : 0.03 部

を仕込み、窒素雰囲気下、常圧下で 220℃で 22 時間反応を行い、さらに 10~20 mmHg の減圧下で 1.5 時間反応させ、非晶性ポリエステル樹脂を得た。得られた非晶性ポリエステル樹脂の物性を以下に示す。

Mw = 9750、Mw/Mn = 2.55、Tg = 71.2 (℃)、酸価 = 6.1 (mg KOH/g)、SP 値 = 10.37 (cal/cm³)

【0255】

＜結晶性ポリエステル樹脂の製造例＞

攪拌機、温度計、流出用冷却機を備えた反応装置にセバシン酸 175.0 部と、1,9-ノナンジオール 166.5 部、テトラブチルチタネート 0.3 部を入れ、180℃で 6 時間反応を行った。その後、200℃に昇温すると共に系内を徐々に減圧し、減圧下にて 5 時間反応し、結晶性ポリエステルを得た。得られた結晶性ポリエステルの物性を以下に示す。

30

融点 Tm = 78.4 (℃)、Mw = 20100、酸価 = 4.1 (mg KOH/g)、SP 値 = 9.60 (cal/cm³)

【0256】

＜トナー粒子 1 の製造例＞

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた四つ口容器中にイオン交換水 700.0 部と 0.1 モル/リットルの Na₃PO₄ 水溶液 1000.0 部と 1.0 モルリットルの HCl 水溶液 24.0 部を添加し、高速攪拌装置 TK-ホモミキサーを用いて 12,000 rpm で攪拌しながら、60℃に保持した。ここに 1.0 モル/リットル CaCl₂ 水溶液 85 部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 Ca₃(PO₄)₂ を含む水系分散媒体を調製した。

40

【0257】

スチレン 70.0 部

n-ブチルアクリレート 30.0 部

ジビニルベンゼン 0.1 部

メチルトリエトキシシラン 1.0 部

顔料分散剤 2 1.0 部

カーボンブラック 10.0 部

50

ポリエステル系樹脂 5.0部
荷電制御剤1 (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物) 0.5部

荷電制御樹脂1 0.5部

離型剤〔ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1℃〕 10.0部

上記材料をアトライターで3時間分散させて得られた重合性単量体組成物1を60℃で20分保持した。その後、重合性単量体組成物1に重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピパレート14.0部(トルエン溶液50%)を添加した重合性単量体組成物1を上記水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置の回転数を12,000rpmに維持しつつ10分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を73℃に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら4時間反応させた。このとき水系媒体中のpHは5.2であった。次に、1.0N-NaOHを10.0部加えてpH8.1にし、容器内を温度88℃に昇温して8時間維持した。その後、10%塩酸4.0部をイオン交換水50部に加え、pHを5.1にした。次に、イオン交換水を300.0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が98℃の蒸留を5時間行って、重合体スラリー1を得た。蒸留留分は310.0部であった。

【0258】

30℃に冷却後の重合体スラリー1を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.5μmのトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子1とした。トナー粒子1の処方及び条件を表1に示し、物性を表4に示した。

【0259】

<トナー粒子2から13の製造例>

トナー粒子1の製造例において、表1に記載した処方とすること以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子2から13を得た。トナー粒子2から13の処方及び条件を表1に示し、物性を表4に示した。

【0260】

<トナー粒子14の製造例>

トナー粒子1の製造例において、10%塩酸を用いてpHを4.2に調整して表1に記載した処方及び条件とすること以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子14を得た。トナー粒子14の処方及び条件を表1に示し、物性を表4に示した。

【0261】

<トナー粒子15および16の製造例>

トナー粒子1の製造例において、1.0N-NaOHを用いてpHを調整して表1に記載した処方及び条件とすること以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子15および16を得た。トナー粒子15および16の処方及び条件を表1に示し、物性を表4に示した。

【0262】

<トナー粒子17から21の製造例>

トナー粒子1の製造例において、表2に記載した処方とすること以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子17から21を得た。トナー粒子17から21の処方及び条件を表2に示し、物性を表5に示した。

【0263】

<トナー粒子22の製造例>

[トナー母体22の製造]

非晶性ポリエステル樹脂 100.0部

顔料分散剤2 1.0部

カーボンブラック 10.0部

荷電性制御剤1 (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物) 0.5部

荷電制御樹脂 1 0.5部

離型剤〔ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1℃〕 10.0部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、135℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎して、更に風力分級機を用いて分級することによって、重量平均粒径5.6μmのトナー母体22を得た。

【0264】

〔トナー粒子22の製造〕

リービッヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水700.0部と0.1モル／リットルの Na_3PO_4 水溶液1000.0部と1.0モルリットルの HCl 水溶液24.0部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル／リットル CaCl_2 水溶液85.0部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体22を調製した。

【0265】

次にトナー母体22 100.0部、メチルトリエトキシシラン 1.0部をヘンシェルミキサーで混合した。次に水系分散媒体22をTK-ホモミキサーで5,000rpmに攪拌しながら、トナー材料を投入し5分間攪拌した。ついでこの混合液を70℃ 5時間保持した。pHは5.0であった。つぎに、85℃まで昇温して5時間保持した。その後、イオン交換水を300.0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行って重合体スラリー22を得た。蒸留留分は315.0部であった。重合体スラリー22を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.5μmのトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子22とした。トナー粒子22の処方及び条件を表2に示し、物性を表5に示した。

【0266】

＜トナー粒子23の製造例＞

非晶性ポリエステル樹脂 100.0部

カーボンブラック 10.0部

顔料分散剤 2 1.0部

荷電性制御剤1 (3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)

0.5部

荷電制御樹脂 1 0.5部

メチルトリエトキシシラン 1.0部

離型剤〔ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1℃〕 10.0部

上記材料を、トルエン400.0部に溶解して、溶解液23を得た。

【0267】

リービッヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水700.0部と0.1モル／リットルの Na_3PO_4 水溶液1000.0部と1.0モルリットルの HCl 水溶液24.0部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル／リットル CaCl_2 水溶液85.0部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体23を調製した。

【0268】

次に水系分散媒体23をTK-ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、上記溶解液23 100.0部をTK-ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、投入し5分間攪拌した。ついでこの混合液を70℃ 5時間保持した。pHは5.0であった。つぎに、85℃まで昇温して5時間保持した。その後、イオン交換水を300.0部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100℃の蒸留を5時間行って重合体スラリー18を得た。蒸留留分は310.0部であった。

重合体スラリー 18 を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が 5.6 μm のトナー粒子が得られた。トナー粒子 23 の処方及び条件を表 2 に示し、物性を表 5 に示した。

【0269】

<トナー粒子 24 の製造例>

「樹脂粒子分散液 (1) の調製」

非晶性ポリエステル樹脂	100.0 部
メチルエチルケトン	50.0 部
イソプロピルアルコール	25.0 部

容器にメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールを投入した。その後、上記樹脂を徐々に投入して、攪拌を行い、完全に溶解させて非晶性ポリエステル樹脂 (1) 溶解液を得た。この非晶性ポリエステル溶解液の入った容器を 65℃ に設定し、攪拌しながら 10% アンモニア水溶液を合計で 5.0 部となるように徐々に滴下し、さらにイオン交換水 230.0 部を 10 ml/min の速度で徐々に滴下して転相乳化させた。さらにエバポレータで減圧して脱溶剤を行い、非晶性ポリエステル樹脂 (1) の樹脂粒子分散液 (1) を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、140 nm であった。また、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して 20% とした。

10

【0270】

「樹脂粒子分散液のゾルゲル溶液の調製」

樹脂粒子分散液 100.0 部 (固形分 20.0 部) にメチルトリエトキシシラン 1.0 部を加えて攪拌しながら 70℃ 1 時間保持した後、昇温速度 20℃/1 h で 80℃ で 3 時間保持をした。その後冷却して樹脂微粒子がゾルゲルで被覆された樹脂粒子分散液のゾルゲル溶液を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、225 nm であった。また、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して 20% とした。樹脂粒子分散液のゾルゲル溶液は攪拌しながら 10℃ 以下で保存し、調整後 48 時間以内に使用した。

20

【0271】

「着色剤粒子分散液の調製」

カーボンブラック	50.0 部
顔料分散剤 2	1.0 部
イオン交換水	190.0 部

30

上記成分を混合し、ホモジナイザー (IKA ウルトラタラックス) により 10 分間分散した後に、アルティマイザー (対抗衝突型湿式粉碎機: (株) スギノマシン製) を用い圧力 250 MPa で 15 分間分散処理を行い、着色剤粒子の体積平均粒径が 135 nm で、固形分量が 20% の着色剤粒子分散液 1 を得た。

【0272】

「離型剤粒子分散液の調製」

オレフィンワックス (融点: 84℃)	60.0 部
イオン性界面活性剤ネオゲン RK (第一工業製薬 (株) 製)	2.0 部
イオン交換水	240.0 部

以上を 100℃ に加熱して、IKA 製ウルトラタラックス T50 にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで 110℃ に加温して分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径 170 nm、固形分量 20% の離型剤粒子分散液を得た。

40

【0273】

「トナー粒子 24 の作製」

樹脂粒子分散液	300.0 部
樹脂粒子分散液のゾルゲル溶液	300.0 部
着色剤粒子分散液	50.0 部
離型剤粒子分散液	50.0 部

フラスコ中にイオン性界面活性剤ネオゲン RK を 2.4 部加えた後、以上の材料を攪拌した。次いで、1 N の硝酸水溶液を滴下して pH 3.8 にした後、これにポリ硫酸アルミ

50

ニウム 0.4 部を加え、ウルトラタラックスで分散を行った。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 48℃まで加熱した。48℃で 40 分保持した後、ここに樹脂粒子分散液のゾルゲル溶液 300.0 部の混合液を緩やかに追加した。

【0274】

その後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して系内の pH を 7.0 にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌を継続しながら徐々に 85℃まで加熱し、85℃で 4 時間保持した。その後、イオン性界面活性剤ネオゲン RK を 2.0 部加え、95℃で 5 時間反応を行った。反応終了後、冷却、濾過を行った。40℃のイオン交換水 5 L に再分散し、15 分間攪拌翼 (300 rpm) で攪拌し、ろ過を行った。

【0275】

この再分散とろ過の洗浄を繰り返し、電気伝導度 7.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となったところで、洗浄を終了し、トナー粒子 24 を得た。トナー粒子 24 の処方及び条件を表 2 に示し、物性を表 5 に示した。

【0276】

<トナー粒子 25 の製造例>

トナー母体 22 100.0 部をヘンシェルミキサーで高速攪拌機中で攪拌しながら、トルエン 10.0 部とエタノール 5.0 部と水 5.0 部とビニルトリエトキシシラン 15.0 部を 85℃で 5 時間反応させた有機ケイ素重合体溶解液を 3.5 部噴霧する。

【0277】

そして、粒子を入口温度 80℃、出口温度 45℃の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させて、乾燥及び重合を行った。得られた処理トナーを同様に、処理トナー 100.0 部に対し前記有機ケイ素重合体溶解液 3.5 部をヘンシェルミキサー内で噴霧して、入口温度 80℃、出口温度 45℃の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させた。

【0278】

同様に有機ケイ素重合体溶解液の噴霧と乾燥を合計 10 回繰り返してトナー粒子 25 を得た。

【0279】

<トナー粒子 26 から 33 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例において、表 2 に記載した処方とすること以外はトナー粒子 1 の製造例と同様に、トナー粒子 26 から 33 を得た。トナー粒子 26 から 33 の処方及び条件を表 2 に示し、物性を表 5 に示した。

【0280】

<比較トナー粒子 1 から 9 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例において、表 3 に記載した処方とすること以外はトナー粒子 1 の製造例と同様に、比較トナー粒子 1 から 9 を得た。比較トナー粒子 1 から 9 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 6 に示した。

【0281】

<比較トナー粒子 10 の製造例>

高速攪拌装置 TK-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中に、イオン交換水 900.0 質量部とポリビニルアルコール 95.0 質量部を添加し、回転数 1300 rpm にて攪拌しながら、55℃に加熱して水系分散媒とした。

【0282】

(モノマー分散液の組成)

スチレン	70.0 部
n-ブチルアクリレート	30.0 部
顔料分散剤 5	1.0 部
カーボンブラック	10.0 部
サリチル酸シラン化合物	1.0 部
離型剤 (ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度 72.1℃)	10.0 部

上記材料をアトライターで 3 時間分散させた後、重合開始剤である t-ブチルパーオキ

10

20

30

40

50

シピバレート 14.0質量部を添加してモノマー分散液を調製した。

【0283】

次に、得られたモノマー分散液を、上記の四つ口フラスコ内の分散媒中に投入し、上記の回転数を維持しつつ10分間の造粒を行なった。続いて、50rpmの攪拌下において、55℃で1時間、次に、65℃で4時間、更に、80℃で5時間の重合を行った。上記の重合の終了後、スラリーを冷却し、精製水で洗浄を繰り返すことにより分散剤を除去した。更に洗浄、乾燥を行なうことにより、母体となるブラクトナー粒子を得た。重量平均粒子径は5.70μmであった。

酢酸イソアミル2部とケイ素化合物としてテトラエトキシシラン3.5部、メチルトリエトキシシラン0.5部を混合した溶液に0.3質量部%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を3.0部投入し、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌することにより、酢酸イソアミル、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランの混合溶液Aを調整した。

【0284】

母体のブラクトナー粒子1.0部を0.3質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液30.0部に上記混合溶液Aを投入し、29.0質量%NH₄OH水溶液5.0部を混合し、室温(25℃)で12時間攪拌した。エタノールで洗浄後、精製水で洗浄し、粒子を濾別、乾燥することにより、比較トナー粒子10を得た。得られたトナーの重量平均粒子径は5.8μmであった。比較トナー粒子10の処方及び条件を表3に示し、物性を表6に示した。

【0285】

比較トナー粒子10は、粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有していた。

【0286】

「トナー粒子1の表層の観察」

トナー粒子1に関し、FEI社製電子顕微鏡TechnaiTF20XTを用い、加速電圧200kVでTEM明視野像を取得した。取得したTEM像から、Gatan社製EELS検出器GIFTridiumを用い、Three Window法によりSi-K端(99eV)のEFマッピング像を取得した。取得したマッピング像からトナー粒子1はケイ素を有する表層で覆われていることが確認された。また、ケイ素を有する表層の厚みは上記の透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて求めた厚みと同様であることが確認された。

【0287】

＜トナー1の製造例＞

トナー粒子1 100.0部に対し、BET法による比表面積が210m²/g、ヘキサメチルジシラザン4質量%、100cpsのシリコンオイル3質量%で表面を疎水化処理された疎水性シリカ0.5部とBET法による比表面積が70m²/gの酸化アルミニウム0.2部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合して得られたトナーをトナー1とする。

【0288】

＜トナー2から33の製造例＞

トナー1の製造例においてトナー粒子1をトナー粒子2から33に変更した以外はトナー1の製造例と同様にしてトナー2から33を得た。

【0289】

＜比較トナー1から10の製造例＞

トナー1の製造例においてトナー粒子1を比較トナー粒子1から10に変更した以外は比較トナー粒子1の製造例と同様にして比較トナー1から10を得た。

【0290】

「トナー1の洗浄後の物性評価」

トナー1を1.0部、イオン交換水 100.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナト

リウム 0.01部の混合液を5分間超音波分散して、遠心分離を行った。ろ過物の上部20%を採取した。得られたろ過物を乾燥して物性を測定したところ、洗浄後のトナー1はトナー粒子1のトナー物性の結果（表1，表4，表7）と同じであった。

【0291】

「トナー2から33及び比較トナー1から10の洗浄後の物性評価」

トナー1の洗浄後の物性評価において、トナー1をトナーN（N＝2から33）及び比較トナーM（M＝1から10）に変更したところ、トナーNとトナー粒子N及び比較トナーM及び比較トナー粒子Mはトナー物性の結果（表1から表9）と同じになった。

【0292】

<実施例1>

トナー1を用いて以下の評価を行った。

【0293】

図4のような構成を有するタンデム方式のレーザービームプリンタHP Color Laser Jet Enterprise CP4525dn（Hewlett Packard社製）のトナーカートリッジを用い、トナー1 240gを装填した。そして、低温低湿L/L（10℃／15％RH）、常温常湿N/N（25℃／50％RH）、超高温高湿SHH（32.5℃／90％RH）の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後に35％の印字比率の画像を1,000枚までプリントアウトして、初期と1,000枚出力時のカブリ、1,000枚出力時の転写性の評価を行った。画像出力紙として、A4サイズの高白色用紙GF-C081（キヤノンマーケティングジャパン株式会社製）を使用した。

【0294】

<カブリの評価>

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（％）を算出し、下記の基準で画像カブリを評価した。A，B，Cが実用可能レベルである。

A：1.0％未満

B：1.0％以上1.5％未満

C：1.5％以上2.0％未満

D：2.0％以上2.5％未満

E：2.5％以上3.0％未満

F：3.0％以上

【0295】

<転写性の評価>

転写性の評価は、1,000枚印字後に、各環境下で印字率5％の条件でベタ画像をドラム上に現像させた後、前記画像出力紙に転写させ未定着画像を得た。ドラム上のトナー量と転写紙上のトナー量との重量変化から転写効率を求めた。（ドラム上のトナー量が全量画像出力紙上に転写された場合を転写効率100％とする。）評価ランクは以下の通り。A，B，Cが実用可能レベルである。

A：転写効率が95％以上

B：転写効率が90％以上95％未満

C：転写効率が85％以上90％未満

D：転写効率が80％以上85％未満

E：転写効率が80％未満

【0296】

<保存性試験>

約10gのトナーを100mlガラス瓶にいれ、55℃で5日間放置した後に目視で判定した。A，B，Cが実用可能レベルである。

A：変化なし

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる

C：ほぐれにくい
D：流動性なし
E：明白なケーキング

【0297】

＜長期保存性試験＞

約10gのトナーを100mlガラス瓶にいれ、45℃／95％で1カ月間放置した後に目視で判定した。A、B、Cが実用可能レベルである。

A：変化なし
B：凝集体があるが、すぐにほぐれる
C：ほぐれにくい
D：流動性なし
E：明白なケーキング

10

【0298】

＜低温定着性の評価（低温オフセット終了温度）＞

キヤノン製レーザービームプリンタCP4525dnの定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器によってプロセススピード230mm／secで、トナー載り量が0.4mg／cm²の未定着トナー画像を受像紙にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

【0299】

定着性は、キムワイプ〔S-200（株式会社クレシア）〕用い、75g／cm²の荷重をかけて定着画像を10回こすり、こすり前後の濃度低下率が5％未満になる温度を低温オフセット終了温度とした。評価は、常温常湿（25℃／50％RH）で実施した。

20

【0300】

＜実施例2から30＞

実施例1のトナー1をトナー2から30に変更した以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表10、表11及び表12に示した。

【0301】

＜比較例1から10＞

実施例1のトナー1を比較用トナー1から10に変更した以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表10、表11及び表12に示した。

30

【0302】

＜実施例31から33＞

図4のような構成を有するタンデム方式のレーザービームプリンタHP Color Laser Jet Enterprise CP4525dn（Hewlett Packard社製）のトナーカートリッジを用い、トナー1（ブラック）240gを装填した。同様にトナー31（イエロー）、トナー32（マゼンタ）、トナー33（シアン）をそれぞれCP4525dnのトナーカートリッジに240gずつ充填した。前記4色のカートリッジをそれぞれ低温低湿L／L（10℃／15％RH）、常温常湿N／N（25℃／50％RH）、超高温高湿SHH（32.5℃／90％RH）の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後にブラック、イエロー、マゼンタ、シアンのカートリッジをCP4525dnにセットして、35％の印字比率の画像を1,000枚までプリントアウトして、初期と1,000枚出力時カブリ、1,000枚出力時の転写性の評価を行った。その結果実用上問題なく、良好な結果が得られた。

40

【0303】

【表 1】

トナ粒子		トナ粒子1	トナ粒子2	トナ粒子3	トナ粒子4	トナ粒子5	トナ粒子6	トナ粒子7	トナ粒子8	トナ粒子9	トナ粒子10	トナ粒子11	トナ粒子12	トナ粒子13	トナ粒子14	トナ粒子15	トナ粒子16
結着剤1	スチル	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	ロ-ブチアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
結着剤2		種															
ジ-ビニルナフ	質量部																
	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シリ	シリ1	シリ1エチル	シリ1	シリ1エチル	シリ1	シリ1エチル	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1	シリ1
	シリ1質量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	2.0	5.0	7.0	10.0	1.0	1.0	1.0
	シリ2																
	シリ2質量部																
顔料分散剤	種	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	質量部	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	種	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	質量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂型剤	種類	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸	ペ-ル酸 ペ-ル酸
	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剤	着色剤種	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ
	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	負荷電性 無効剤	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	荷電剤効果1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
油溶性開始剤	種類	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ	赤-ルナ-ラリ 赤-ルナ-ラリ
	添加量	質量部	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
重合条件	反応1	温度	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00
		保持時間(時間)	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h
		pH	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
	反応2	温度	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00
重合条件		保持時間(時間)	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h	8h
		pH	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20
	反応3	温度	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
重合条件		pH	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20

【表 2】

[illegible]

【表 3】

[illegible]

以廿種果

【表 4】

イオン	イオン	イオン1	イオン2	イオン3	イオン4	イオン5	イオン6	イオン7	イオン8	イオン9	イオン10	イオン11	イオン12	イオン13	イオン14	イオン15	イオン16
	イオン	イオン1	イオン2	イオン3	イオン4	イオン5	イオン6	イオン7	イオン8	イオン9	イオン10	イオン11	イオン12	イオン13	イオン14	イオン15	イオン16
イオン	TEF不純分(%)	1.6	1.3	1.6	2.1	1.4	2	1.6	1.6	2.8	1.2	1.6	1.7	1.9	2.4	2.2	1.8
	平均円形度	0.983	0.982	0.981	0.981	0.982	0.983	0.978	0.982	0.979	0.981	0.983	0.974	0.974	0.984	0.974	0.972
	イオン円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	イオン分子重平均分子重	25000	25200	25100	24800	25000	25000	25100	25100	25200	25000	25200	25100	25300	25100	25200	25100
	イオン分子重平均分子重/イオン分子重	11.5	13.4	12.8	12.6	11.4	11.8	11.9	12.6	12.8	12.6	11.9	12.5	12.3	12.3	12.5	11.5
	イオンの断面積から円形度D _{max} (μm)	5.6	5.5	5.6	5.7	5.8	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.8	5.5	5.8	5.7	5.6
	重量平均粒径(μm)	5.5	5.5	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.5	5.8	5.7	5.6
	体積平均粒径(μm)	5.2	5.2	5.3	5.3	5.2	5.4	5.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.4	5.2	5.4	5.5	5.3
	吸熱ピーク温度(°C)	70.3	70.4	70.2	70.4	70.4	70.6	70.4	70.3	70.3	70.2	70.2	70.1	70.5	70.3	70.2	70.4
	熱重量分値(1/g)	19.2	18.8	19.2	19.7	18.8	19.7	18.8	19.3	18.7	19.5	19.5	18.9	19.2	19.2	18.9	18.7
イオン	ガラス転移点(°C)	47.6	48.1	19.5	50.2	50.2	50.4	48.7	48.9	50.1	47.6	47.6	48.9	49.5	49.2	49.9	50.1
	ガラス転移点(°C)	18800	19000	19000	18200	19200	18800	19800	18500	18700	19800	19800	19200	18200	18500	19200	18500

【表 5】

トナ粒子	トナ粒子17	トナ粒子18	トナ粒子19	トナ粒子20	トナ粒子21	トナ粒子22	トナ粒子23	トナ粒子24	トナ粒子25	トナ粒子26	トナ粒子27	トナ粒子28	トナ粒子29	トナ粒子30	トナ粒子31	トナ粒子32	トナ粒子33
	1.6	1.5	2.4	1.6	2.1	1.6	1.8	2.2	2.1	1.9	1.5	2.1	1.8	1.7	2.1	2.2	1.9
トナ粒子	75%不純分(%)																
	平均円形度	0.972	0.973	0.974	0.972	0.982	0.969	0.972	0.979	0.983	0.978	0.988	0.986	0.981	0.983	0.983	0.983
	モノ円形度	1.00	0.90	1.00	1.00	1.00	0.98	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	トナ粒子の重量平均分子量	25400	24800	24600	24600	24800	14200	36200	28900	23500	23500	25600	25400	25600	33000	33100	33200
	トナ粒子の重量平均分子量/ 数平均分子量	11.8	12.1	12.6	11.5	11.6	12.8	12.9	12.7	11.1	12.5	12.4	11.9	12.1	11.2	11.3	11.4
	トナ粒子の断面積から円相当径 D _{TEM} (μm)	5.6	5.6	5.8	5.6	5.7	5.7	5.8	5.7	5.6	5.6	5.6	5.7	5.8	5.6	5.6	5.6
	重量平均粒径 (μm)	5.5	5.6	5.7	5.5	5.6	5.6	5.8	5.7	5.6	5.6	5.6	5.7	5.7	5.6	5.5	5.6
	個数平均粒径 (μm)	5.3	5.4	5.5	5.3	5.4	5.5	5.7	5.5	5.2	5.3	5.3	5.4	5.4	5.2	5.2	5.2
	吸熱メルト温度 (°C)	70.6	70.5	70.4	70.5	70.1	70.4	70.4	70.4	70.0	70.4	70.4	70.4	70.4	70.2	70.5	70.4
	熱重量損失値 (1/e)	19.4	19.3	19.5	18.4	19.7	19.0	19.2	18.5	19.0	18.9	18.7	19.3	19.2	19.5	19.8	19.1
ガラス転移点	ガラス転移点 (°C)	50.3	51.6	50.6	51.1	51.2	48.7	50.2	50.6	40.3	47.5	50.1	48.9	50.1	48.1	48.5	47.8
	70°C時 50°C時度 (Pa·s)	18700	19100	19100	18200	19100	19500	17500	16500	18500	15500	18800	19200	18800	19000	18900	19100

【 0 3 0 8 】

10

20

30

40

【表 6】

【表 6】	10 μm 粒子 径 分 布	11 μm 粒子 径 分 布	12 μm 粒子 径 分 布	13 μm 粒子 径 分 布	14 μm 粒子 径 分 布	15 μm 粒子 径 分 布	16 μm 粒子 径 分 布	17 μm 粒子 径 分 布	18 μm 粒子 径 分 布	19 μm 粒子 径 分 布	20 μm 粒子 径 分 布
【表 6】	THE 不純分 (%)	1.5	1.3	1.6	1.8	1.2	1.8	1.9	1.6	1.4	1.6
	平均円形度	0.983	0.984	0.978	0.988	0.978	0.978	0.988	0.978	0.978	0.978
	セト円形度	1.00	1.00	1.00	1.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	1μm 粒子の重量平均分子量	26400	25600	25800	26700	24500	26900	26100	25800	25700	25500
	1μm 粒子の重量平均分子量/ 数平均分子量	11.6	11.8	12.1	1.32	12.8	12.6	13.2	12.1	12.6	12.6
	1μm の断面積から円相当径 D _{area} (μm)	5.6	5.8	5.7	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.8
	重量平均粒径 (μm)	5.5	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6	5.5	5.6	5.5	5.8
	価数平均粒径 (μm)	5.2	5.4	5.3	5.4	5.3	5.3	5.2	5.3	5.2	5.6
	吸熱ピーク温度 (°C)	70.3	70.4	70.5	70.6	70.8	70.9	70.5	70.6	70.6	70.6
	熱重量分値 (J/g)	19.2	19.5	19.4	18.8	18.7	19.1	19.6	18.8	18.7	18.7
【表 6】	ガラス転移点 (°C)	47.5	48.6	48.8	48.8	48.8	48.6	47.9	48.6	48.0	48.5
	70°C 結度 (Pa·s)	18200	17500	18100	18000	18500	17900	17800	17800	18100	18100

【表 7】

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
試料中のRI	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料
式(1)中のRIの計算値	1	2	3	4	6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
式(1)中のR2、R3、R4	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料
1つ粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いた測定における、1つ粒子の表面 (atomic)	1.2	1.3	1.2	1.4	1.3	1.2	1.3	1.3	0.6	4.2	7.6	12.6	16.6	1.2	1.3	1.3
原料分岐のSP値	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10
結着剤層1のSP値	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30
結着剤層2のSP値	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
原料分岐と結着剤層1のSP値差	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
原料分岐と結着剤層2のSP値差	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
原料分岐の原料への吸着率	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
ST3	0.68	0.61	0.69	0.67	0.61	0.66	0.67	0.64	0.49	0.66	0.68	0.66	0.6	0.63	0.61	0.62
S(S12)/S(S12)	2.26	2.26	2.27	1.89	1.63	2.34	2.34	2.66	2.26	2.28	2.29	2.32	2.33	0.96	2.36	2.34
有機材料重合体で形成される表面の平均厚み (nm) (TGA測定において、82層の有機材料重合体を含有する1つ粒子の平均厚み)	3	2.8	2.9	3	3.1	2.9	2.9	2.8	1.9	4.2	7.1	10.1	12.8	2.8	2.8	2.9
製造方法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法

【表 8】

試料	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
試料名	試料	試料	試料、エポキシ樹脂	試料、エポキシ樹脂	試料、エポキシ樹脂	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料	試料
式(1)中のR1	1	1	1,2	1,2,0	1,2,1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
式(1)中のR1の炭素数	1	1	1,2	1,2,0	1,2,1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
式(1)中のR2、R3、R4	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂、エポキシ樹脂	エポキシ樹脂、エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
17	1.3	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.3
試料分岐率のSP値	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10	10.60	9.60	9.60	10.10	10.10	10.10
結着剤層1のSP値	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	10.37	10.37	10.37	9.30	10.37	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30
結着剤層2のSP値	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.60	—	—	—	—	—	—
試料分岐率と結着剤層1のSP値差	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.27	0.27	0.27	0.80	0.80	0.80	1.30	0.30	0.20	0.80	0.80	0.80
試料分岐率と結着剤層2のSP値差	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—
試料分岐率の標準への吸着率	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	90	40	95	97	97	97
ST3	0.56	0.61	0.56	0.49	0.61	0.56	0.57	0.56	0.57	0.53	0.57	0.59	0.56	0.55	0.54	0.54	0.51
S(SX2)/S(SX2)	2.21	2.26	2.28	2.31	2.28	2.19	2.38	2.28	2.24	2.24	2.27	2.24	2.26	2.29	2.27	2.26	2.27
有機材料重合体で形成される炭層の平均厚み	1.8	3.1	2.8	3	2.8	2.8	2.7	2.9	3	3.1	2.8	3.1	2.9	2.8	2.8	2.8	2.9
Dev. (TEM写真において、82箇所有機材料重合体を含有する1枚炭層の平均厚み)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
製造方法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法	第一製造法

【表 9】

[illegible]

【 0 3 1 2 】

【表 10】

トナ遊子		トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-9	トナ-10	トナ-11	トナ-12	トナ-13	トナ-14	トナ-15	トナ-16
野瀬池	保冷池 (66℃/5day)	A	A	B	C	C	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A	A
		夏期保冷池 (45℃/95% 13月)	A	A	A	B	C	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	初期		0.3 (A)	0.4 (A)	0.6 (A)	0.7 (A)	0.7 (A)	0.7 (A)	0.8 (A)	0.6 (A)	0.8 (A)	0.3 (A)	0.3 (A)	0.4 (A)	0.2 (A)	0.9 (A)	0.4 (A)
		NN 満印率1000枚 耐久後	0.3 (A)	0.5 (A)	0.6 (A)	0.7 (A)	0.9 (A)	0.8 (A)	1.0 (B)	0.7 (A)	0.9 (A)	0.3 (A)	0.3 (A)	0.5 (A)	0.5 (A)	1.1 (B)	0.6 (A)
野久池	乾季池		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		初期	0.4 (A)	0.5 (A)	0.4 (A)	0.7 (A)	0.8 (A)	0.7 (A)	0.6 (A)	0.7 (A)	0.7 (A)	0.3 (A)	0.2 (A)	0.2 (A)	0.9 (A)	0.3 (A)	0.6 (A)
	LL 満印率1000枚 耐久後		0.4 (A)	0.5 (A)	0.4 (A)	0.8 (A)	0.5 (A)	0.7 (A)	0.8 (A)	0.7 (A)	0.7 (A)	0.4 (A)	0.3 (A)	0.3 (A)	0.3 (A)	1.0 (B)	0.5 (A)
		乾季池	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
SH	初期		0.6 (A)	0.5 (A)	0.5 (A)	0.7 (A)	0.9 (A)	0.9 (A)	0.8 (A)	0.8 (A)	0.8 (A)	0.8 (A)	0.8 (A)	0.6 (A)	0.5 (A)	0.9 (A)	0.6 (A)
		SH 満印率1000枚 耐久後	0.6 (A)	0.8 (A)	0.7 (A)	0.9 (A)	1.1 (B)	0.9 (A)	0.8 (A)	0.8 (A)	1.1 (B)	0.8 (A)	0.8 (A)	0.6 (A)	0.6 (A)	1.4 (B)	0.8 (A)
	乾季池		A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A
		店運がわたり終了点	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	110	106

【表 1 1】

トナ粒子			トナ-17	トナ-18	トナ-19	トナ-20	トナ-21	トナ-22	トナ-23	トナ-24	トナ-25	トナ-26	トナ-26	トナ-26	トナ-27	トナ-28	トナ-29	トナ-30	トナ-31	トナ-32	トナ-33
耐水性	初期	耐水性	保水性 (55℃/5day)	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
			乾燥保水性 (45℃/95% 1ヶ月)	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐水性	NN	初期	初期	0.6(A)	0.2(A)	0.4(A)	0.8(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.2(A)	0.5(A)	0.4(A)	0.7(A)	0.2(A)	0.5(A)	0.3(A)	0.3(A)
			高印字100枚 耐久後	0.5(A)	0.2(A)	0.4(A)	0.8(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.4(A)	0.9(A)	0.2(A)	0.5(A)	0.3(A)	0.6(A)
			標準性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	LL	初期	初期	0.6(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.7(A)	0.3(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.3(A)	0.3(A)	0.6(A)	0.5(A)	0.8(A)	0.3(A)	0.5(A)	0.5(A)	0.3(A)
			高印字100枚 耐久後	0.6(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.8(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.6(A)	0.5(A)	0.5(A)	0.4(A)	0.4(A)	0.8(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.3(A)	0.7(A)	0.6(A)	0.5(A)
			標準性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A
耐水性	SH	初期	初期	0.8(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.6(A)	0.9(A)	0.7(A)	0.6(A)	0.6(A)	0.6(A)	0.6(A)	0.8(A)	1.1(B)	1.2(B)	0.3(A)	0.8(A)	0.9(A)	0.7(A)
			高印字100枚 耐久後	1.0(B)	0.8(A)	0.7(A)	1.2(B)	0.8(A)	0.8(A)	0.9(A)	0.8(A)	0.8(A)	0.9(A)	0.9(A)	1.1(B)	1.5(C)	1.6(C)	0.3(A)	0.9(A)	1.1(B)	0.8(A)
			標準性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A
				105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105

【表 1 2】

トナー粒子	比較トナー1	比較トナー2	比較トナー3	比較トナー4	比較トナー5	比較トナー6	比較トナー7	比較トナー8	比較トナー9	比較トナー10
耐熱性	C	D	D	D	E	E	E	E	D	C
	D	E	E	E	E	E	D	D	E	E
	1.2(B)	1.4(B)	1.2(B)	1.3(B)	1.4(B)	1.4(B)	1.6(C)	1.4(B)	1.4(B)	1.3(B)
	1.7(C)	1.9(C)	1.5(C)	1.9(C)	1.8(C)	1.4(B)	2.4(D)	1.8(C)	1.9(C)	1.7(C)
	B	C	C	C	C	C	D	C	D	D
	1.3(B)	1.4(B)	1.3(B)	1.4(B)	1.4(B)	1.4(B)	1.8(C)	1.4(B)	1.4(B)	1.3(B)
	1.9(C)	1.7(C)	1.8(C)	1.6(C)	1.9(C)	1.4(B)	2.4(D)	1.7(C)	1.8(C)	1.8(C)
耐水性	C	C	C	C	C	C	D	C	C	C
	1.5(C)	2.8(E)	2.7(E)	2.8(E)	2.8(E)	2.8(E)	2.8(E)	2.8(E)	2.5(E)	2.5(E)
	2.1(D)	3.1(F)	4.1(F)	4.5(F)	3.8(F)	4.2(F)	5.2(F)	4.5(F)	3.2(F)	3.3(F)
	D	D	D	D	D	E	E	D	E	E
	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点	低温耐性終了点

【符号の説明】

【0 3 1 5】

1：感光体、2：現像ローラ、3：トナー供給ローラ、4：トナー、5：規制ブレード、6：現像装置、7：レーザー光、8：帯電装置、9：クリーニング装置、10：クリーニング用帯電装置、11：攪拌羽根、12：駆動ローラ、13：転写ローラ、14：バイアス電源、15：テンションローラー、16：転写搬送ベルト、17：従動ローラ、18：紙、19：給紙ローラ、20：吸着ローラ、21：定着装置

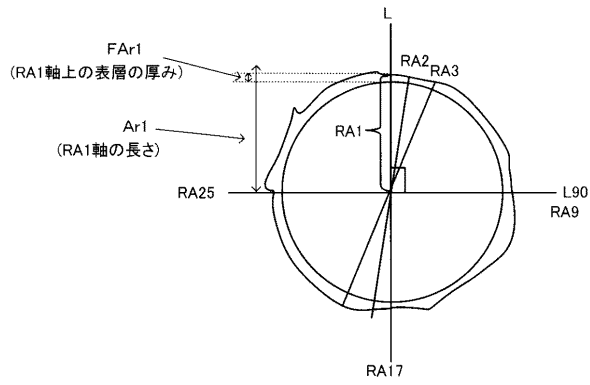
10

20

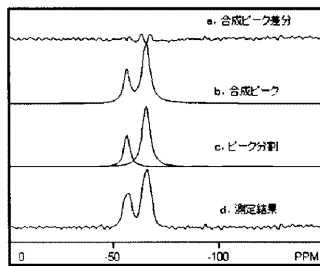
30

40

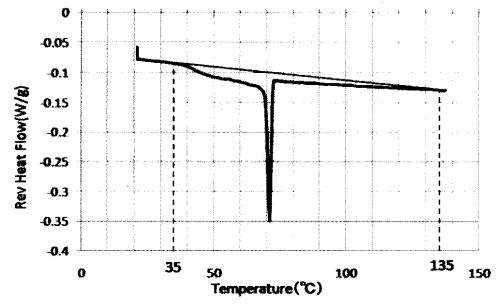
【図 1】



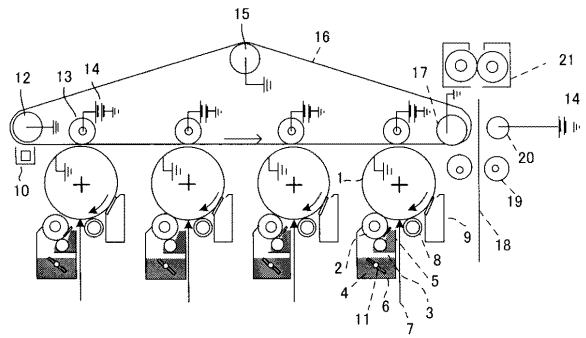
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 野中 克之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 池田 直隆
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 橋本 康弘
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 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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2001-330996 (JP, A)
特開2004-325756 (JP, A)
特開2007-279712 (JP, A)
特開2013-210632 (JP, A)
特開2013-182057 (JP, A)
特開2013-209639 (JP, A)
特開平07-219274 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/097