

(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
2012年3月22日(22.03.2012)

PCT

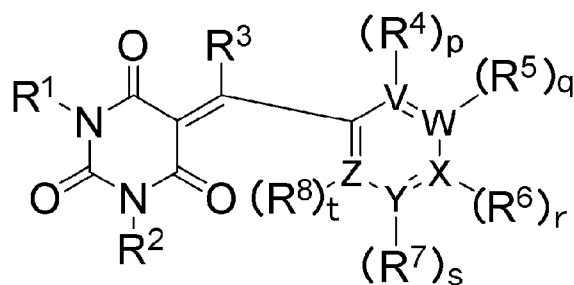
(10) 国際公開番号
WO 2012/035996 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/097 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
C07D 239/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070019
- (22) 国際出願日: 2011年9月2日(02.09.2011)
- (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 2010-205013 2010年9月14日(14.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 育夫 (KIMURA, Ikuo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP). 伊藤 雅美 (ITO, Masami) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP). 東條 雅也 (TO-JOU, Masaya) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP). 平石 香苗 (HIRAISHI, Kanae) [JP/JP]; 〒9638802 福島県郡山市
- 谷島町4番5号 Fukushima (JP). 浅貝 昌史 (ASAKAI, Masafumi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: CHARGE CONTROL AGENT AND TONER USING SAME

(54) 発明の名称: 電荷制御剤及びそれを用いたトナー



(57) Abstract: [Problem] To provide a charge control agent without containing heavy metal components, not only without harming the environment but also being colorless or light color, capable of applying to a color toner, further, being hardly affected by an environmental condition, and capable of exerting a high charge-imparting effect even in applying to a polymerized toner. [Solution] A charge control agent comprises barbiturate resented by general formula (1). General formula (1): wherein R¹ to R⁸ represent an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, or the like; V, W, X, Y, and Z represent a carbon atom or a nitrogen atom, at least two of V, W, X, Y, and Z representing a carbon atom; and p, q, r, s, and t are a number of 0 or 1.

(57) 要約: 【課題】 重金属成分を含まず、環境に悪影響を与えないばかりか、無色或いは淡色であってカラートナーに適用することができ、さらには、環境条件の影響を受け難く、重合トナーに適用した場合においても、高い帯電付与効果を発揮し得る電荷制御剤を提供する。【解決手段】 電荷制御剤は、下記一般式(1)で表されるバルビツール酸誘導体からなる。一般式(1): 式中、R¹~R⁸は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基等を表し、V、W、X、Y、Zは、炭素原子または窒素原子を表し、少なくとも2個は炭素原子であり、p、q、r、s、tは、0または1の数である。



WO 2012/035996 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：電荷制御剤及びそれを用いたトナー

技術分野

[0001] 本発明は電子写真、静電記録などの分野で静電潜像を顕像化するための画像形成装置で用いられる電荷制御剤、および電荷制御剤を含有する負帯電性のトナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真方式による画像形成プロセスでは、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、アモルファスシリコンなどの無機感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤を用いて形成された有機感光体を使用して、画像形成が行われる。

即ち、感光体の帯電特性に応じて、感光体を正又は負極性に帯電した後、画像露光を行い、画像露光によって形成された静電潜像を、トナーを用いて現像してトナー像を形成し、このトナー像を紙やプラスチックフィルムに転写、定着して可視画像が得られるわけである。

[0003] 上記の画像露光において形成された電荷像（光が照射された部分）を現像して可視像化する場合には、感光体の帯電極性とは逆極性に帯電されたトナーが使用され、このような現像方式は正規現像と呼ばれている。また、画像露光により除電された部分（光照射部）を現像して可視像化する場合には、感光体の帯電極性と同極性に帯電されたトナーが使用され、このような現像方式は反転現像と呼ばれている。

[0004] トナーは、結着樹脂に、着色剤およびその他の添加剤を分散させることにより構成される。このようなトナー用の添加剤として、帯電特性（帯電速度、帯電レベル、帯電安定性など）を向上させるために使用される電荷制御剤が知られている。

[0005] トナーに正摩擦帯電性を付与するために使用される電荷制御剤としては、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩あるいは、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマーなどが知られてい

る。また、トナーに負摩擦帯電性を付与するために使用される電荷制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属錯塩、銅フタロシアニン顔料、酸成分を含む樹脂などが知られている。

[0006] また、今後の市場拡大が予想されるカラートナーの場合においては、色相に影響を与えない淡色、望ましくは無色の電荷制御剤が必要不可欠である。このような淡色あるいは無色の電荷制御剤には、負帯電性トナー用としてヒドロキシ安息香酸誘導体の金属錯塩化合物（例えば、特許文献1～3参照）、芳香族ジカルボン酸金属塩化合物（例えば、特許文献4参照）、アントラニル酸誘導体の金属錯塩化合物（例えば、特許文献5～6参照）、有機ホウ素化合物（例えば、特許文献7～8参照）、ビフェノール化合物（例えば、特許文献9参照）、カリックス（*n*）アレン化合物（例えば、特許文献10～15参照）および環状フェノール硫化物（例えば、特許文献16～18参照）などがある。また、正帯電性トナー用として、第四級アンモニウム塩化合物（例えば、特許文献19～21参照）などがある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特公昭55-042752号公報
特許文献2：特開昭61-069073号公報
特許文献3：特開昭61-221756号公報
特許文献4：特開昭57-111541号公報
特許文献5：特開昭61-141453号公報
特許文献6：特開昭62-094856号公報
特許文献7：米国特許第4767688号公報
特許文献8：特開平1-306861号公報
特許文献9：特開昭61-003149号公報
特許文献10：特許第2568675号公報
特許文献11：特許第2899038号公報

特許文献12：特許第3359657号公報

特許文献13：特許第3313871号公報

特許文献14：特許第3325730号公報

特許文献15：特開2003-162100号公報

特許文献16：特開2003-295522号公報

特許文献17：WO2007-111346号公報

特許文献18：WO2007-119797号公報

特許文献19：特開昭57-119364号公報

特許文献20：特開昭58-009154号公報

特許文献21：特開昭58-098742号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来公知の電荷制御剤の多くはクロムなどの重金属からなる錯体あるいは塩などであって、廃棄物規制に関して問題であり、必ずしも安全であるとは言えない。また、完全に無色になり得ないものであったり、今日要求されている帯電付与効果が低く、このため、このような電荷制御剤が配合されているにもかかわらず、トナーの帯電の立ち上がり速度が不十分であり、初期の画像が鮮明性に欠けたり、連続して画像を形成する場合には、画像の品質が変動し易い。さらに、温度、湿度などの環境条件に対するトナー帯電特性の変動幅が大きく、環境条件の変化により画質が著しく変化してしまうという問題がある。

[0009] また、トナーとしては、粉碎トナーと重合トナーとが知られている。重合トナーでは、着色剤や電荷制御剤などの添加剤をモノマーに加えて（懸濁重合或いは乳化重合）を行うことにより結着樹脂が形成される。このため、重合トナーは、粒径や形状がほぼ一定であり、流動性が高く、均一な帯電性を有しているのであるが、従来公知の電荷制御剤は、環境の影響を受け易いため、このような重合トナーへ適用したとき、満足し得る帯電付与効果を発揮できないという欠点があり、重合トナーに適用した場合にも高い帯電付与効

$R^4 \sim R^8$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数1ないし8のアルキルオキシ基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、アリール基、複素環基またはアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していてもよく、さらに、 R^4 は R^3 と結合して環を形成していてもよく、

V、W、X、Y、Zは、炭素原子または窒素原子を表し、V、W、X、Y及びZのうち、少なくとも2個は炭素原子であり、

pは、0または1の数であり、Vが炭素原子であるときは1であり、Vが窒素原子であるときは0であり、

qは、0または1の数であり、Wが炭素原子であるときは1であり、Wが窒素原子であるときは0であり、

rは、0または1の数であり、Xが炭素原子であるときは1であり、Xが窒素原子であるときは0であり、

sは、0または1の数であり、Yが炭素原子であるときは1であり、Yが窒素原子であるときは0であり、

tは、0または1の数であり、Zが炭素原子であるときは1であり、Zが窒素原子であるときは0である。

[0012] 本発明の電荷制御剤では、

(1) 前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 が置換基を有しない炭素原子数1ないし4のアルキル基、置換基を有しない炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、もしくは、置換もしくは無置換のアリール基であること、

(2) 前記一般式(1)において、 R^3 が水素原子であること、

(3) 前記一般式(1)において、V、W、X、Y及びZの全てが炭素原子であること、が好ましい。

[0013] 本発明によれば、また、上記電荷制御剤と、着色剤及び結着樹脂を含むこ

とを特徴とするトナーが提供される。

上記のトナーにおいては、

(4) 前記電荷制御剤が結着樹脂100質量部当り0.1~10質量部の量で結着樹脂中に分散され、前記着色剤が結着樹脂100質量部当り0.1~20質量部の量で結着樹脂中に分散されていること、
が好ましい。

また、かかるトナーは、粉碎法または重合法の何れにより得られたものであつてよい。

発明の効果

[0014] 前述した一般式(1)で表されるバルビツール酸誘導体は、環境に悪影響を与えるクロムなどの重金属成分を含んでおらず、しかも極めて安定で且つ樹脂に対する分散性が良好な化合物である。従つて、かかるバルビツール酸誘導体からなる本発明の電荷制御剤は、安全性が高く、廃棄物が環境に悪影響を与えることがないばかりか、環境条件の影響を受けず、安定して優れた帯電性能(負帯電性)をトナーに付与することができ、特に粉碎トナーのみならず、重合トナーに適用した場合にも優れた帯電付与効果を発揮する。さらに、この電荷制御剤(バルビツール酸誘導体)は、無色或いは淡色の結晶であるため、カラートナーに適用された場合にも、カラートナーの色相を阻害することはない。

かかる電荷制御剤が配合されたトナーは、摩擦によって速やかに負帯電し、帯電の立ち上がり速度が速く、環境条件によらず、高い帯電量が長期間にわたつて安定に保持され、カブリがなく、画像濃度、ドット再現性、細線再現性が良好な画像を得ることができる。

図面の簡単な説明

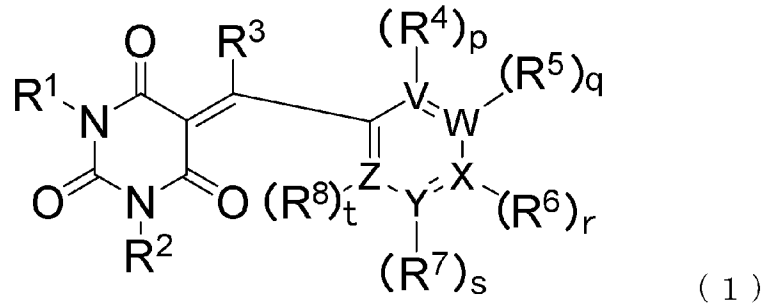
[0015] [図1]本発明例である実施例1の化合物(例示化合物No.1)の¹H-NMRチャート図である。

[図2]本発明例である実施例2の化合物(例示化合物No.2)の¹H-NMRチャート図である。

発明が実施しようとする形態

[0016] 本発明の電荷制御剤は、下記一般式（１）：

[化2]



で表されるバルビツール酸誘導体からなるものである。かかるバルビツール酸誘導体は、既知の方法によって製造することができる。例えば、それぞれ上記一般式（１）に対応する１，３－ジ置換バルビツール酸とアルデヒドまたはケトンとを縮合させることによって、本発明の電荷制御剤であるバルビツール酸誘導体を合成することができる。

[0017] < R¹、R² >

前記一般式（１）において、R¹、R²は、相互に同一でも異なってもよく、炭素原子数１ないし６のアルキル基、炭素原子数５ないし８のシクロアルキル基、アリール基、或いは複素環基を表す。これらの基は、置換基を有していてもよいし、置換基を有していないものであってもよい。

尚、上記アルキル基及びシクロアルキル基における炭素原子数には、置換基が有する炭素原子数は含まれていない。

[0018] 上記のアルキル基は、炭素原子数が上記範囲内である限り、直鎖、分岐の何れの形態であってもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*tert*－ブチル基、*n*－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*－ヘキシル基を例示することができる。

[0019] また、上記のシクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げる事ができる。

[0020] アリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基を挙げることができる。

[0021] 複素環基の例としては、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基を挙げることができる。

[0022] さらに、上述したR¹及びR²基が有していてもよい置換基としては、以下の基を例示することができる。

重水素原子；

C数が1ないし8のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基；

トリフルオロメチル基；

シアノ基；

ニトロ基；

ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

C数が1ないし8のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基；

C数が2ないし6のアルケニル基、例えばビニル基、アリル基、2-ブ

テニル基、1-ヘキセニル基；

アラルキル基、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基；

アリールオキシ基、例えばフェノキシ基、トリルオキシ基；

アリールアルコキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基

；

アリール基、例えばフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基；

複素環基、例えばピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基；

アリールビニル基、例えばスチリル基、ナフチルビニル基；

アシル基、例えばアセチル基、ベンゾイル基；

ジアルキルアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；

ジアリールアミノ基、例えばジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基

；

ジアラルキルアミノ基、例えばジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基；

ジヘテロアミノ基、例えばジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基；

ジアルケニルアミノ基、例えばジアリルアミノ基；

上記で例示した置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、複数の置換基同士が、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0023] また、上記のシクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。

さらに、かかるシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基について示した置換基に加え、炭素原子数が1ないし8のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基を挙げることができる。

[0024] 本発明において、上述した R^1 、 R^2 において、好ましい基は、置換基を有していないC数が1ないし4のアルキル基、置換基を有していないC数が5ないし6のシクロアルキル基、及び置換基を有していてもよいアリール基である。

[0025] $\langle R^3 \rangle$

一般式(1)において、 R^3 は、水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数1ないし8のアルキルオキシ基(アルコキシ基)、炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アリール基または複素環基を表す。これらの基は、置換基を有していてもよいし、置換基を有していないものであってもよい。さらに、上記の炭素原子数には、置換基が有する炭素原子数は含まれていない。

尚、この R^3 基は、後述する R^4 基と結合して環を形成していてもよい。

[0026] 上記アルキル基の例としては、 R^1 、 R^2 に関して例示したアルキル基に加え、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基を挙げることができる。

[0027] 上記シクロアルキル基の例としては、 R^1 、 R^2 に関して例示したシクロア

ルキル基に加え、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基を挙げることができる。

[0028] 上記アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基および2-ブテニル基を挙げることができる。

[0029] 上記アルキルオキシ基の例としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基を挙げることができる。

[0030] 上記シクロアルキルオキシ基の例としては、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基および2-アダマンチルオキシ基を例示することができる。

[0031] 上記アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基を挙げることができる。

[0032] また、上記のアリール基及び複素環基としては、それぞれ、 R^1 、 R^2 に関して例示したものと同一の基を挙げることができる。

[0033] 上記で示した各基が有しているよい置換基の例としては、 R^1 及び R^2 が有しているよい置換基と全く同じものを挙げることができる。また、基 R^3 が有しているよい置換基も、 R^1 及び R^2 の場合と同様に、さらに他の置換基を有しているもよいし、さらには、複数の置換基同士が、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0034] 本発明においては、上記の R^3 としては、水素原子が好ましい。

[0035] $\langle R^4 \sim R^8 \rangle$

一般式(1)において、 $R^4 \sim R^8$ は、相互に同一でも異なってもよく、水

素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数1ないし8のアルキルオキシ基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、アリール基、複素環基またはアリールオキシ基を示す。これらの基は、置換基を有していてもよいし、置換基を有していないものであってもよい。さらに、上記の炭素原子数には、置換基が有する炭素原子数は含まれていない。

また、 $R^4 \sim R^8$ は、互いに結合して環を形成していてもよく、さらに、 R^4 は、前述した R^3 と結合して環を形成していてもよい。

[0036] 上記のアルキル基の具体例としては、基 R^3 で例示したのと同じ基を挙げることができる。このようなアルキル基の中で、C数が1または2のアルキル基（メチル基またはエチル基）は、後述する置換基を有していることが好ましい。また、C数が3ないし8のアルキル基にあっては、置換基は有していないもの及び置換基を有しているものの何れも好適である。

[0037] 上記のシクロアルキル基の例としては、基 R^3 で例示したのと同じ基を挙げることができる。かかるシクロアルキル基も、置換基を有していてもよいし、有していなくともよい。

[0038] 上記のアルケニル基の例としては、基 R^1 、 R^2 で例示したのと同じ基を挙げることができる。このようなアルケニル基において、C数が2のもの（ビニル基）は、後述する置換基を有していることが好ましく、また、C数が3ないし6のアルケニル基にあっては、置換基は有していないもの及び置換基を有しているものの何れも好適である。

[0039] また、上記のアルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリール基、複素環基及びアリールオキシ基の例としては、基 R^3 で例示したのと同じ基を挙げることができ、これらの基も、置換基を有していてもよいし、有していなくともよい。

[0040] 上記で示した各基が有してよい置換基の例としては、 R^1 及び R^2 が有

してよい置換基と全く同じものを挙げることができる。また、基 $R^4 \sim R^8$ が有してよい置換基も、 R^1 及び R^2 の場合と同様に、さらに他の置換基を有していてもよいし、さらには、複数の置換基同士が、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

さらに、基 R^4 は、前述した基 R^3 と結合して環を形成していてもよい。

[0041] 尚、上述した基 $R^4 \sim R^8$ において、好ましいものは、水素原子、重水素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、C数が1ないし8のアルキル基、C数が2ないし6のアルケニル基、C数が1ないし8のアルキルオキシ基である。尚、これらのアルキル基、アルケニル基、及びアルキルオキシ基は、何れも、置換基を有していてもよいし、また、直鎖状、分枝状の何れの形態を有していてもよい。

本発明において、最も好適な基 $R^4 \sim R^8$ は、水素原子、塩素原子、置換基を有しておらず且つC数が1ないし4のアルキル基、トリフルオロメチル基、置換基を有しておらず且つC数が2ないし4のアルケニル基、及び置換基を有しておらず且つC数が1ないし4のアルキルオキシ基である。尚、これらのアルキル基、アルケニル基、及びアルキルオキシ基は、何れも、直鎖状、分枝状の何れの形態を有していてもよい。

[0042] <V~Z及びp~t>

一般式(1)において、V、W、X、Y及びZは、炭素原子または窒素原子である。これらV~Zのうち、少なくとも2個、好ましくは4個以上、最も好ましくは全部が炭素原子である。

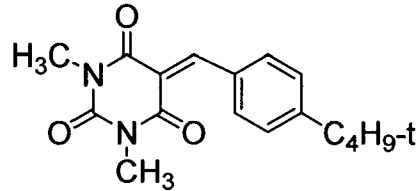
[0043] さらに、p、q、r、s及びtは、それぞれ、V~Zに結合している基 $R^4 \sim R^8$ の数を示し、0または1である。

即ち、一般式(1)から理解されるように、V~Zの何れかが窒素原子である場合には、その窒素原子には、 $R^4 \sim R^8$ の基は結合しておらず、その数を示すp、q、r、s或いはtはゼロとなる。また、V~Zの何れかが炭素原子である場合には、その炭素原子には、 $R^4 \sim R^8$ の何れかの基が結合しており、その数を示すp、q、r、s或いはtは1となる。

[0044] <バルビツール酸誘導体の好適例>

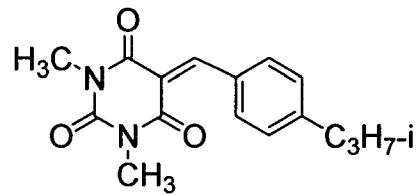
本発明において、上述した一般式（１）で表されるバルビツール酸誘導体の好適例は、以下の通りである。

[0045] [化3]



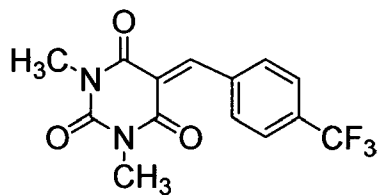
(例示化合物 1)

[0046] [化4]



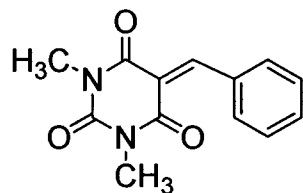
(例示化合物 2)

[0047] [化5]



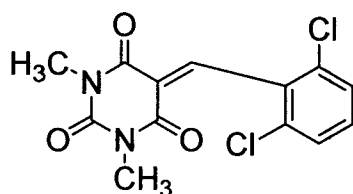
(例示化合物 3)

[0048] [化6]



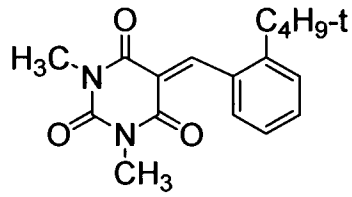
(例示化合物 4)

[0049] [化7]



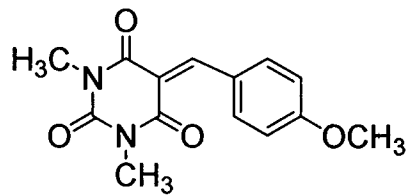
(例示化合物 5)

[0050] [化8]



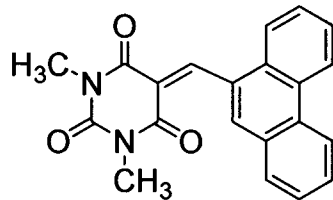
(例示化合物 6)

[0051] [化9]



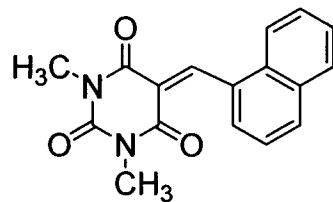
(例示化合物 7)

[0052] [化10]



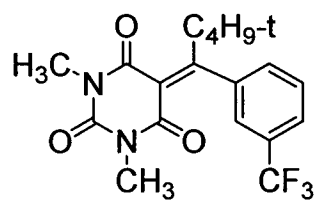
(例示化合物 8)

[0053] [化11]



(例示化合物 9)

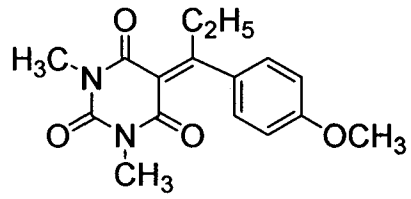
[0054] [化12]



(例示化合物 10)

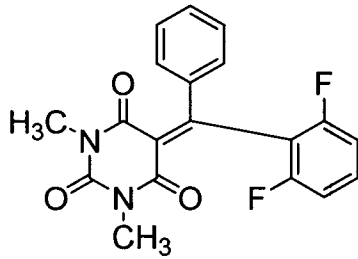
[0055]

[化13]



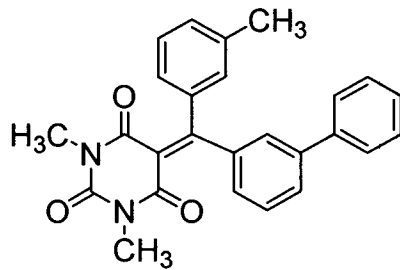
(例示化合物 1 1)

[0056] [化14]



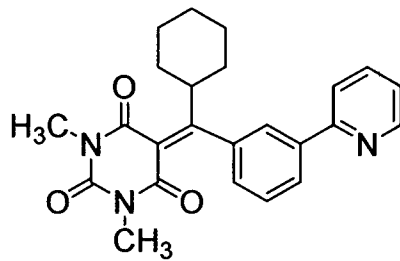
(例示化合物 1 2)

[0057] [化15]



(例示化合物 1 3)

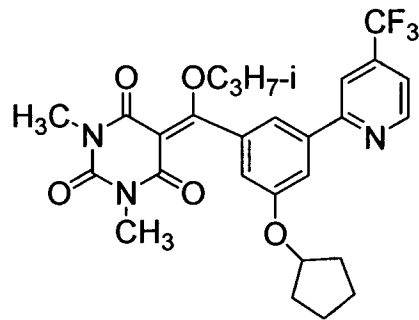
[0058] [化16]



(例示化合物 1 4)

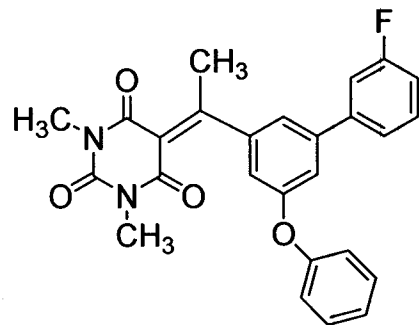
[0059]

[化17]



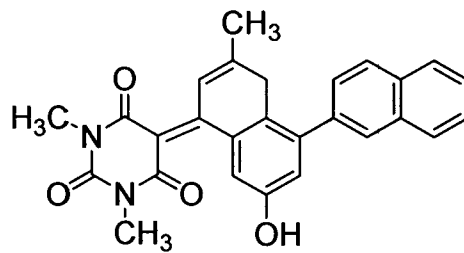
(例示化合物 15)

[0060] [化18]



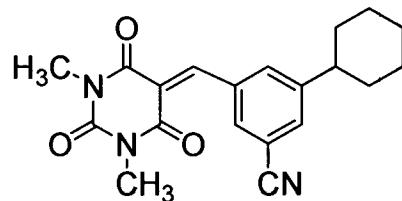
(例示化合物 16)

[0061] [化19]



(例示化合物 17)

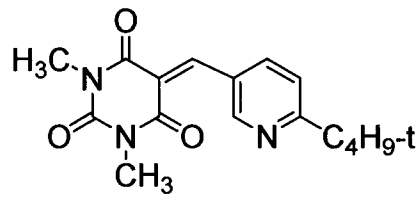
[0062] [化20]



(例示化合物 18)

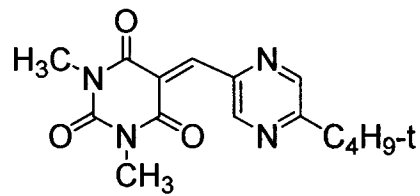
[0063]

[化21]



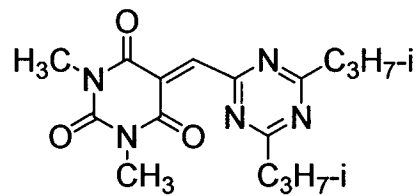
(例示化合物 19)

[0064] [化22]



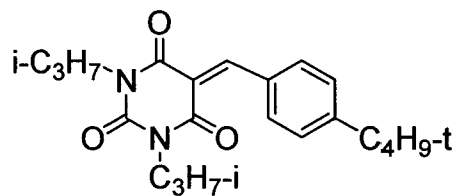
(例示化合物 20)

[0065] [化23]



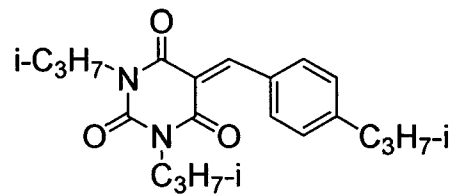
(例示化合物 21)

[0066] [化24]



(例示化合物 22)

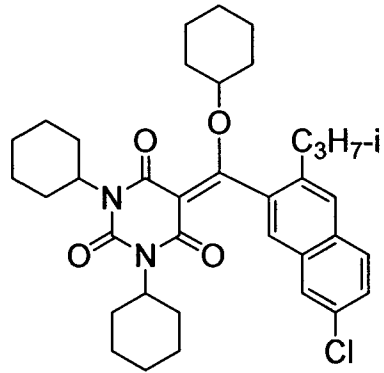
[0067] [化25]



(例示化合物 23)

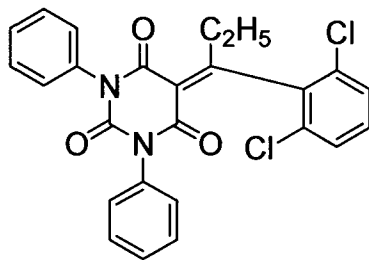
[0068]

[化26]



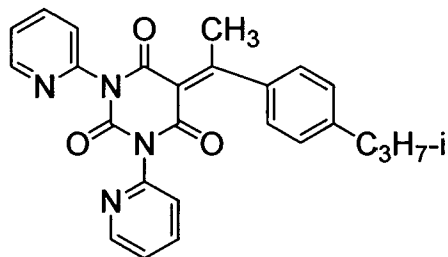
(例示化合物 2 4)

[0069] [化27]



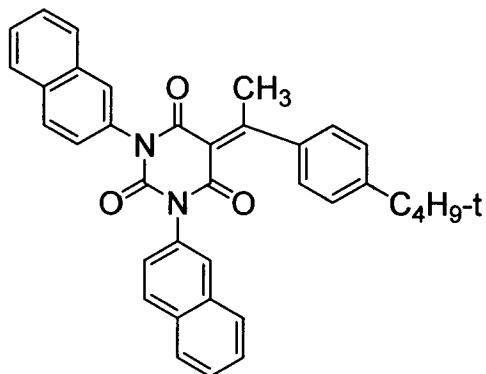
(例示化合物 2 5)

[0070] [化28]



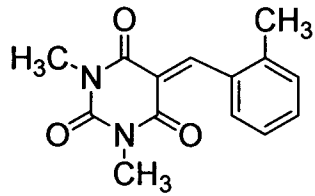
(例示化合物 2 6)

[0071] [化29]



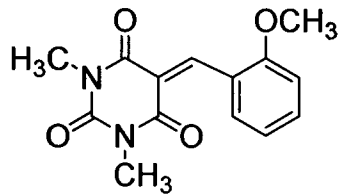
(例示化合物 2 7)

[0072] [化30]



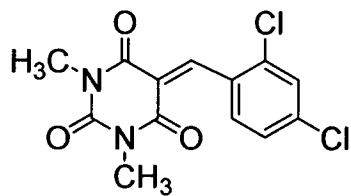
(例示化合物 28)

[0073] [化31]



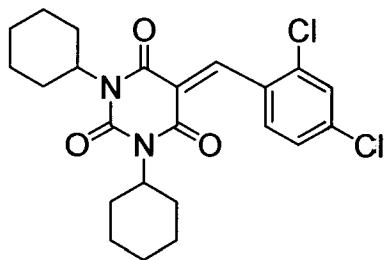
(例示化合物 29)

[0074] [化32]



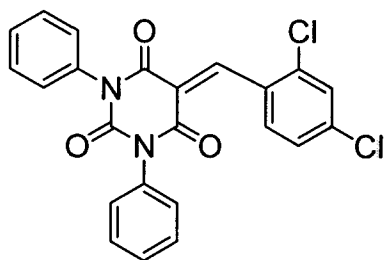
(例示化合物 30)

[0075] [化33]



(例示化合物 31)

[0076] [化34]



(例示化合物 32)

[0077] <電荷制御剤>

本発明において、上述した一般式（１）で表されるバルビツール酸誘導体は、１種単独或いは２種以上を組み合わせ、負摩擦帯電性の電荷制御剤として電子写真用のトナーに配合され、トナーの負摩擦帯電性を向上させるために使用される。

[0078] また、この電荷制御剤は、外添剤としてメカノケミカル的にトナー粒子表面に付着させることもできるが、一般的には、内添剤として、トナーの結着樹脂中に分散せしめることがトナーの摩擦帯電性を安定に向上させる上で好ましい。

かかる電荷制御剤は、外添剤としては、トナーの結着樹脂１００質量部当り、０．０１～５質量部、特に０．０１～２質量部の量で使用される。一方、内添剤としては、結着樹脂１００質量部当り、０．１～１０質量部、特に０．２～５質量部の量で使用される。

[0079] さらに、トナーは、粉砕法により得られる粉砕トナーと、重合法により得られる重合トナーとに大別されるが、何れのトナーに本発明の電荷制御剤を用いる場合にも、該電荷制御剤を適度な粒度に調整することが好ましい。

例えば、この電荷制御剤は、粉砕トナーに使用する場合には、体積平均粒径を０．１～２０ μm 、特に０．１～１０ μm の範囲内に調整して用いるのが好ましい。この体積平均粒径が０．１ μm より小さいと、トナー表面に出現する該電荷制御剤が極めて少なくなり目的の電荷制御効果が得られなくなり、また２０ μm より大きいと、トナーから欠落する電荷制御剤が増加し、複写機等の画像形成装置の汚染などの悪影響が出るため好ましくない。

さらに、重合トナーに用いる場合は、電荷制御剤の体積平均粒径を１．０ μm 以下、特に０．０１～１．０ μm の範囲内に調整して用いるのが特に好ましい。前記体積平均粒径が１．０ μm を越えると、最終的に得られる電子写真用トナーの粒径分布が広くなり、トナー飛散を生じ易くなったり、摩擦帯電性等の特性にバラツキを生じ易くなる。一方、電荷制御剤の平均粒径が前記範囲内にあると、トナーの粒径分布をシャープにすることができ、トナ

一中の電荷制御剤の分散も良好となり、トナー粒子間での電荷制御剤も偏在が抑制され、摩擦帯電性等の特性のバラツキも解消される。

[0080] また、本発明の電荷制御剤は、それ自体公知の他の負帯電性の電荷制御剤と併用することができる。

このような他の負帯電性電荷制御剤としては、アゾ系鉄錯体または錯塩、アゾ系クロム錯体または錯塩、アゾ系マンガン錯体または錯塩、アゾ系コバルト錯体または錯塩、アゾ系ジルコニウム錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のクロム錯体または錯塩、カルボン酸誘導体の亜鉛錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のアルミ錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のジルコニウム錯体または錯塩があげられる。前記カルボン酸誘導体は、芳香族ヒドロキシカルボン酸、特に3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸がよい。

また、上記以外にも、ホウ素錯体または錯塩、負帯電性の樹脂型電荷制御剤などがあげられる。

上記のような他の電荷制御剤を併用する場合には、他の電荷制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部当たり10質量部以下であることが好ましい。

[0081] 本発明の電荷制御剤は、例えば静電粉体塗装に用いる塗料に使用することにより、欠陥のない厚膜の塗膜を形成することができるが、特に電子写真法による画像形成に用いるトナーに配合して使用することがもっとも効果的である。

[0082] <トナー>

上述した本発明の電荷制御剤が配合されたトナーは、それ自体公知の電子写真法による画像形成に使用される。

かかるトナーは、本発明の電荷制御剤が配合されていることを除けば、それ自体公知の結着樹脂を主体とし、さらに着色剤や各種のトナー配合剤と共に、本発明の電荷制御剤を前述した量で含有するものである。

[0083] 1. 結着樹脂；

結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、

フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油系樹脂などが知られているが、一般的にはビニル系樹脂及びポリエステル系樹脂が好適に使用される。

[0084] ビニル系樹脂は、スチレン或いはスチレン誘導体（例えば α -メチルスチレンなど）などのスチレン系単量体、（メタ）アクリル酸或いは（メタ）アクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル系単量体を、それぞれ重合乃至共重合することにより得られるものであり、スチレン系単量体の重合体であるスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系単量体の重合体である（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系単量体と（メタ）アクリル系単量体との共重合体であるスチレン-（メタ）アクリル系共重合樹脂が代表的である。

[0085] 上記のようなビニル系樹脂は、アゾビスイソブチロニトリルやメチルエチルケトンパーオキサイドなどの重合開始剤を用いて上記単量体をラジカル重合することにより得られるが、この際、上記単量体に、オレフィンなどのエチレン系不飽和基を有する単量体を少量共重合することもできる。さらに、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニル化合物やペンタエリスリトールトリアクリレートのような（メタ）アクリロイル基を複数有する多官能（メタ）アクリル化合物を架橋剤として使用し、ビニル系樹脂に架橋構造を導入することもできる。このような共重合や架橋構造の導入により、トナーの定着性やオフセット性を調整することができる。

[0086] ビニル系樹脂の中では、スチレン-（メタ）アクリレート系共重合樹脂が好ましく、特に、テトラヒドロフラン（THF）可溶分についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した分子量分布において、3000～50000の分子量領域（数平均分子量換算）に少なくとも1つのピークが存在し、100,000以上の分子量領域に少なくとも1つのピークが存在する樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。さらに、ビニル系樹脂のTHF可溶分は、分子量が100,000以下の成分が50～90%となるような分子量分布を有していることが好ましく、最も好ましくは、分子量が5千～3万（特に5千～2万）の領域にメインピーク

を有するのがよい。

[0087] また、ビニル系重合体の酸価は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあるのがよい。

尚、酸価は、JIS K-0070に準拠して測定される。

[0088] また、結着樹脂として好適に使用されるポリエステル系樹脂は、エチレングリコール等のジオール成分とフタル酸等のジカルボン酸との重縮合反応により得られるものである。

かかるポリエステル系樹脂においても、ソルビトールなどの3価以上のアルコールを架橋剤として使用することにより架橋構造を導入することができ、架橋構造の導入によりトナーの定着性、オフセット性などの物性調整を行うことができる。

[0089] このようなポリエステル系樹脂においては、THF可溶分についてGPCで測定した分子量分布において、 $3000 \sim 50000$ の分子量領域（数平均分子量換算）に少なくとも1つの分子量ピークが存在することが定着性、耐オフセット性の点で好ましい。また、THF可溶分の分子量分布において、分子量が $100,000$ 以下の成分が $60 \sim 100\%$ である好ましく、最も好ましくは、分子量が $5000 \sim 20000$ の領域にメインピークを有するのがよい。

[0090] ポリエステル系樹脂の酸価は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあるのがよい。

また、ポリエステル系樹脂の水酸基価は、 30 mg KOH/g 以下、特に $10 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあることが好ましい。

さらに、ポリエステル系樹脂は、非晶性のものと結晶性のものとを混合して物性調整することもできる。この場合、互いの相溶性を考慮に入れて混合するポリエステル系樹脂を選択するのが好ましい。

[0091] 上述した結着樹脂においては、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度

(T_g)が、35～80℃、特に40～75℃の範囲となるように物性調整されていることが好適である。T_gが35℃より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなる。またT_gが80℃を超えると、定着性が低下する傾向にある。

さらに、重合法により製造される重合トナーにおいては、結着樹脂の軟化点は、80～140℃の範囲内であることが好ましい。結着樹脂の軟化点が80℃未満であると、形成される画像の安定性が悪化したり、トナーの保存安定性も低下するおそれがある。一方、軟化点が140℃を超えると、低温定着性が悪化してしまう場合がある。

[0092] 2. 着色剤；

上記の結着樹脂中には、公知の着色剤が配合され、これにより形成される画像には、着色剤に対応する色が発現する。このような着色剤は、その種類によっても異なるが、一般に、結着樹脂100質量部当り0.1～20質量部の量で使用される。

[0093] 着色剤は、トナーに要求される色に応じた顔料や染料が使用される。

例えば、黒色トナーにおいては、黒色または青色の染料または顔料粒子（例えばカーボンブラックやフタロシアニンブルーなど）が使用される。

また、カラー用トナーとして使用する場合には、マゼンタ系の染料乃至顔料、シアン系の染料乃至顔料、イエロー系の染料乃至顔料がフルカラーを発現するための3原色用の着色剤が使用され、さらに、橙色顔料、紫色顔料、緑色顔料、白色顔料なども使用される。これらの顔料や染料は、いずれも周知のものである。

[0094] 3. トナー配合剤；

電荷制御剤や着色剤と共に使用されるトナー配合剤としては、磁性体、ワックス、流動性向上剤などが代表的である。

[0095] 磁性体は、例えばマグネタイトやフェライトが代表的であり、トナーに磁気特性を付与するために使用され、磁性キャリアを使用せず、トナーのみで静電像の現像を行うときにトナー中に配合される。このような磁性体は、一

般に、平均粒径が0.1～2 μm程度の粉末の形態で結着樹脂中に配合され、その配合量は、結着樹脂100重量部当り10～200質量部である。

尚、かかる磁性体は、着色剤として使用することもできる。

[0096] また、ワックスは、低分子量ポリオレフィンやパラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、酸化ポリエチレンワックスなどが代表的であり、トナーの耐オフセット性を向上させるために使用される。このようなワックスとしては、融点が50～140℃、特に70～120℃の範囲にあるものが、定着性と耐オフセット性とをバランスよく発現させる上で好適である。例えば、融点が低すぎると、耐ブロッキング性が低下してしまい、一方、融点が高すぎると、耐オフセット性が不満足なものになってしまう。

かかるワックスは、一般に、結着樹脂100質量部当り、0.2～20質量部、特に、0.5～10質量部の量で用いられる。

[0097] さらに、上述した着色剤、磁性体、ワックスは、所謂内添剤であり、結着樹脂中に分散されるものであるが、流動性向上剤は、外添剤であり、トナー表面に添加することにより、トナーの流動性を改善（流動しやすくなる）するものである。このような流動性向上剤としては、種々の微粉末（例えば、平均粒径が0.001～2 μm程度のもの）が使用されるが、好適に使用されるものは、微粉末シリカ、特に、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により製造される乾式法シリカ（ヒュームドシリカ）である。

このような流動性向上剤は、一般に、トナー粒子100質量部当り、0.03～8質量部程度の量で使用される。

[0098] また、本発明の電荷制御剤が使用されるトナーにおいては、上述した配合剤以外にも、それ自体公知の各種添加剤、例えば、感光体やキャリアの保護、クリーニング性の向上、熱特性・電気特性・物理特性の調整、抵抗調整、軟化点調整、定着率向上などを目的として、各種金属石けん、フッ素系界面活性剤、フタル酸ジオクチル等の有機系添加剤や、無機微粉末添加剤を使用することができる。無機微粉末添加剤には、導電性付与剤（酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化アンチモンなど）や、酸化チタン、酸化アル

ミニウム、アルミナなどがある。また、無機微粉末添加剤は必要に応じて疎水化してもよい。

さらに、ポリテトラフルオロエチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンなどの滑剤、酸化セシウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムなどの研磨剤、ケーキング防止剤、更に、トナー粒子と逆極性の白色微粒子および黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

上記の添加剤は、帯電量コントロールなどの目的でシリコンワニス、シリコンオイル、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてもよい。することも好ましい。

[0099] 4. トナーの調製；

本発明の電荷制御剤や必要により使用される他の電荷制御剤は、外添剤として使用することもできるが、一般に内添剤として、前述した着色剤やその他のトナー配合剤（内添剤）と共に結着樹脂中に分散される。

このようなトナーには、先にも述べたように、粉砕法により製造される粉砕トナーと重合法により製造される重合トナーとが代表的であるが、本発明の電荷制御剤は、粉砕トナー及び重合トナーの何れにも使用することができる。

[0100] 即ち、粉砕トナーは、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ボールミルなどの混合機を用い、予め製造された結着樹脂に、着色剤、電荷制御剤及びその他のトナー配合剤（内添剤）を十分混合し、得られた混合物を、ニーダや1軸または2軸の押出機を用いて溶融混練し、冷却固化し、粉砕後、所定の粒度に分級することにより製造される。

例えば、上記の粉砕は、クラッシャーやハンマーミルを用いての粗粉砕と、ジェットミル、高速ローター回転式ミルなどの粉砕機を用いての微粉砕とにより行われる。また、分級は、風力分級機、例えばコアダ効果を利用した慣性分級方式のエルボジェット、サイクロン（遠心）分級方式のマイクロレックス、DSセパレーターなどを使用し、所定の粒度となるまで行われる。

尚、流動性向上剤などの外添剤などをトナー表面に適用する場合は、トナーと外添剤を高速攪拌機、例えばヘンシェルミキサー、ボールミル、ナウターミキサー、V型ミキサー、W型ミキサー、スーパーミキサーなどで攪拌混合すればよい。

[0101] このようにして得られる粉砕トナーは、一般に、体積基準での平均粒径が2～15 μm 、特に3～12 μm 程度となるように粒度調整される。トナー粒径が過度に大きいと、得られる画像の解像度や鮮鋭性が鈍くなる傾向にあり、また、過度に小さいと、流動性が低下し、帯電量の低下を生じるおそれがあり、さらに、クリーニング不良やトナー飛散等の問題も生じるからである。

[0102] また、重合トナーは、適宜分散剤や界面活性剤を使用し、前述した結着樹脂を形成するために使用する単量体を、重合開始剤、架橋剤、着色剤、電荷制御剤、その他のトナー配合剤と共に、所定の溶媒（通常、水）に乳化乃至懸濁分散せしめて重合性単量体組成物の分散液を調製し、該重合性単量体組成物の液滴を適度な大きさに調整した後、40～90℃で乳化重合或いは懸濁重合を行うことにより、所望の粒径を有するトナー粒子を得ることができる。得られたトナー粒子を洗浄し、ろ別した後、乾燥する。トナー粒子の製造後においては、適宜、流動性向上剤などの外添処理を先に述べた方法によって行えばよい。

[0103] 重合性単量体組成物の分散液の調製は、ホモミキサー、ホモジナイザー、アトマイザー、マイクロフルイダイザー、一液流体ノズル、気液流体ノズル、電気乳化機などの混合機乃至分散機を用いて行うことができ、攪拌速度、温度、時間を調整することにより、重合性単量体組成物の液滴を所望のサイズに設定することができる。この液滴のサイズがトナー粒子のサイズに相当する。

[0104] このようにして得られる重合トナーは、粉砕トナーに比して粒子形状が揃っており、円形度が高く、粒子表面の凹凸が少なく、しかもシャープな粒度分布を有している。従って、好適な粒径の範囲も粉砕トナーとは若干異なり

、例えば体積基準での平均粒径が3～9 μm、特に4～8.5 μmの範囲内であることが好ましくは、最も好ましくは5～8 μmの範囲内であるのがよい。即ち、トナー粒径が過度に大きいと、解像度や鮮鋭性が鈍くなる傾向にあり、また、過度に小さいと、流動性が低下し、帯電量の低下を生じるおそれがあり、さらに、クリーニング不良やトナー飛散等の問題も生じ易くなる。

[0105] 尚、上記の重合法において、乳化重合を採用すると、懸濁重合に比して重合性単量体組成物の液滴がかなり小さくなり、従って、得られるトナー粒子の平均粒子径もかなり小さくなるおそれがある。このため、乳化重合によって重合体粒子を生成せしめた後には、重合性単量体を後添加して、この粒子を核として重合体粒子を成長させること（所謂シード重合）により、粒度調整を行うことができる。また、乳化重合により得られた粒子を適当な平均粒径にまで合一、融着させることにより粒度調整を行うこともできる。

[0106] 重合法により製造される重合トナーは、粉碎工程を経ないためトナー粒子に脆性を付与させる必要がなく、更に従来の粉碎法では使用することが困難であった低軟化点物質を多量に使用できることから材料の選択幅を広げることができ、また、トナー粒子表面に疎水性の材料である離型剤（ワックス）や着色剤が露出しにくく、このためトナー担持部材、感光体、転写ローラーや定着器への汚染が少なくすることができるという利点がある。

一方、重合トナーでは、電荷制御剤が水と共存する状態で加熱されるため、その帯電付与特性を十分に発揮できないという問題があった。しかるに、本発明の電荷制御剤は、環境条件が変化しても安定して優れた帯電能を付与し得るため、本発明の帯電制御剤が配合されたトナーは、粉碎トナー及び重合トナーの何れであっても優れた帯電能を示す。即ち、摩擦によって速やかに帯電し、帯電の立ち上がり速度が速く、しかも、高い帯電量が長期間にわたって安定に保持される。特に、重合トナーにおいても、このような帯電性能が発揮されることは、本発明の電荷制御剤の大きな利点である。

また、本発明の帯電制御剤は、無色或いは淡色であるため、カラートナー

に配合されている場合においても、その色相を阻害することはない。

[0107] <現像>

本発明の電荷制御剤が配合された上記トナーは、一成分現像剤或いは二成分現像剤として使用され、この現像剤により、感光体表面に形成されている静電潜像が可視化されたトナー像が形成される。

[0108] 一成分現像剤は、トナーのみを現像剤として使用するものであり、現像ローラ等のトナー搬送部材表面にトナーを供給し、この搬送部材上に摩擦帯電されたトナーの薄膜を形成し、厚み規制部材を介してトナーの薄膜を現像域に供給し、現像域において感光体（静電像担持体）に形成されている静電潜像の現像を行うものである。通常、磁性体が配合されているトナー（磁性トナー）は、一成分現像剤として使用される。

[0109] 一方、二成分現像剤は、トナーを磁性キャリアと組み合わせて現像剤として使用するものであり、磁性キャリアとトナーとの摩擦混合攪拌によってトナーを摩擦帯電せしめ（本発明では負帯電）、両者の混合物（現像剤）をマグネットを備えた現像ローラ上に供給し、現像ローラ上に現像剤の磁気ブラシを形成し、穂切部材を介して一定の穂長の磁気ブラシを現像域に供給し、現像域において感光体（静電像担持体）に形成されている静電潜像の現像を行うものである。通常、二成分現像剤には、磁性体が配合されていないトナー（非磁性トナー）が使用される。

[0110] 二成分現像剤において、磁性キャリアとしては、マグネタイトやフェライトなどの磁性体の粒子が使用され、一般に、磁性キャリア100質量部当り、1～200質量部、特に2～100質量部の量でトナーが使用される。

また、磁性キャリア表面へのトナーの融着等を防止するために、磁性キャリアの表面に、含フッ素樹脂やシリコン樹脂等のコート層が設けられることもある。

[0111] 一成分現像剤及び二成分現像剤の何れを用いて現像を行う場合にも、トナーが感光体表面に付着する電気力が確保されている限り、現像剤（トナー）は静電潜像と接触していてもよいし、非接触であってもよい。

また、現像剤と静電潜像とが非接触での現像に際しては、トナーを感光体表面に飛翔させるために、現像ローラと感光体との間に一定の直流電界が印加され、さらに、この直流電界に交流を重畳させることもある。

[0112] 上記のような現像によって感光体表面に形成されたトナー像は、紙やプラスチック製のシートに転写され、トナー像が転写されたシートは、定着装置に導入され、熱及び圧力によりトナー像がシート上に固定（定着）される。

一方、トナー像転写後の感光体からは、クリーニングブレードにより残存トナーが除去され、次いで光照射などにより除電が行われ、これにより、画像形成の一サイクルが終了する。次の画像形成サイクルでは、感光体表面の全面を帯電し（主帯電）、この表面に光照射を行って静電潜像を形成し（画像露光）、感光体表面の移動により該静電潜像を現像域に移動させ、前記と同様に、現像、転写及び定着が行われ、さらに感光体表面からの残存トナーの除去及び除電が行われることとなる。

実施例

[0113] 以下、実施例をもって本発明を説明するが、これらは本発明をなんら制限するものではない。実施例において、「部」は全て「質量部」を表す。

[0114] 尚、以下の実験において、合成されたバルビツール酸誘導体の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行った。

また、化合物の同定は、NMR分析によって行なった。

[0115] [合成実施例1（例示化合物No. 1の合成）]

窒素置換した反応容器に、

4-tert-ブチルベンズアルデヒド 6.5 g

1,3-ジメチルバルビツール酸 6.3 g

エタノール 25 ml

水 25 ml

を加え、攪拌しながら、30分間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-（4

-tert-ブチルベンジリデン)-1,3-ジメチルバルビツール酸(例示化合物No. 1)の淡いクリーム色の結晶11.4g(収率95%)を得た。

[0116] 得られた淡いクリーム色の結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図1に示した。

[0117] 尚、¹H-NMR(DMSO-d₆)で以下の20個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.33 (1H)
8.07-8.03 (2H)
7.52-7.48 (2H)
3.20 (6H)
1.32 (9H)

[0118] [合成実施例2(例示化合物No. 2の合成)]

窒素置換した反応容器に、

4-イソプロピルベンズアルデヒド 7.4g

1,3-ジメチルバルビツール酸 7.8g

エタノール30ml

水30ml

を加え、攪拌しながら、3時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(4-イソプロピルベンジリデン)-1,3-ジメチルバルビツール酸(例示化合物No. 2)の淡黄色結晶13.2g(収率92%)を得た。

[0119] 得られた淡黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図2に示した。

[0120] ¹H-NMR(DMSO-d₆)で以下の18個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.33 (1H)
8.07-8.03 (2H)

7. 40 – 7. 36 (2 H)

3. 23 (3 H)

3. 20 (3 H)

2. 50 (1 H)

1. 24 (3 H)

1. 23 (3 H)

[0121] [合成実施例3 (例示化合物No. 3の合成)]

窒素置換した反応容器に、

4 – (トリフルオロメチル) ベンズアルデヒド 7. 0 g

1, 3 – ジメチルバルビツール酸 6. 3 g

エタノール 25 ml

水 25 ml

を加え、攪拌しながら、10分間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5 – { (4 – トリフルオロメチル) ベンジリデン } – 1, 3 – ジメチルバルビツール酸 (例示化合物No. 3) の淡いクリーム色の結晶 12. 5 g (収率 100%) を得た。

[0122] 得られた淡いクリーム色の結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) で以下の11個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8. 40 (1 H)

8. 01 – 7. 97 (2 H)

7. 81 – 7. 77 (2 H)

3. 26 (3 H)

3. 17 (3 H)

[0123] [合成実施例4 (例示化合物No. 4の合成)]

窒素置換した反応容器に、

ベンズアルデヒド 4.0 ml
1,3-ジメチルバルビツール酸 6.3 g
エタノール 25 ml
水 25 ml

を加え、攪拌しながら、10分間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-ベンジリデン-1,3-ジメチルバルビツール酸（例示化合物No. 4）の淡いクリーム色の結晶9.0 g（収率92%）を得た。

[0124] 得られた淡いクリーム色の結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ （DMSO- d_6 ）で以下の12個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.36 (1H)
8.05-8.01 (2H)
7.56-7.52 (1H)
7.50-7.46 (2H)
3.24 (3H)
3.18 (3H)

[0125] [合成実施例5（例示化合物No. 28の合成）]

窒素置換した反応容器に、

2-メチルベンズアルデヒド 7.81 g
1,3-ジメチルバルビツール酸 6.01 g
エタノール30 ml
水 30 ml

を加え、攪拌しながら、7.5時間加熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(2-メチルベンジリデン)-1,3-ジメチルバルビツール酸（例示化合物No. 28）の黄色結晶11.05 g（収率85.64%）を得た。

[0126] 得られた黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) で以下の14個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.48 (1H)
7.52 – 7.53 (1H)
7.33 – 7.35 (1H)
7.27 – 7.28 (1H)
7.19 – 7.21 (1H)
3.18 (3H)
3.22 (3H)
2.28 (3H)

[0127] [合成実施例6 (例示化合物No. 29の合成)]

窒素置換した反応容器に、

2-メトキシベンズアルデヒド 6.81g
1,3-ジメチルバルビツール酸 7.81g
エタノール 30ml
水 30ml

を加え、攪拌しながら、4時間加熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(2-メトキシベンジリデン)-1,3-ジメチルバルビツール酸(例示化合物No. 29)の黄色結晶13.24g(収率96.6%)を得た。

[0128] 得られた黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) で以下の14個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.55 (1H)
7.94 – 7.95 (1H)
7.51 – 7.54 (1H)
7.11 – 7.12 (1H)

6.97 – 7.00 (1H)

3.88 (3H)

3.23 (3H)

3.16 (3H)

[0129] [合成実施例7 (例示化合物No. 30の合成)]

窒素置換した反応容器に、

2,4-ジクロロベンズアルデヒド 7.00 g

1,3-ジメチルバルビツール酸 6.25 g

エタノール 30 ml

水 30 ml

を加え、攪拌しながら、5時間加熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(2,4-ジクロロベンジリデン)-1,3-ジメチルバルビツール酸(例示化合物No. 30)の淡黄色結晶12.09 g(収率96.5%)を得た。

[0130] 得られた淡黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) で以下の10個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.31 (1H)

7.71 – 7.72 (2H)

7.47 – 7.48 (1H)

3.25 (3H)

3.14 (3H)

[0131] [合成実施例8 (例示化合物No. 31の合成)]

窒素置換した反応容器に、

2,4-ジクロロベンズアルデヒド 3.19 g

1,3-ジシクロヘキシルバルビツール酸 5.33 g

ピリジン 30 ml

を加え、攪拌しながら、3時間加熱還流した。室温まで冷却した後、エバポ

レーターにて溶媒を留去した。残オイルにメタノール50mlを加え、超音波照射したところ結晶が析出した。析出結晶をろ過により採取し5-(2,4-ジクロロベンジリデン)-1,3-ジシクロヘキシルバルビツール酸(例示化合物No. 31)の淡橙色結晶7.38g(収率90.2%)を得た。

[0132] 得られた淡黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の26個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.24 (1H)
7.75 (1H)
7.66-7.67 (1H)
7.49-7.51 (1H)
4.43-4.60 (2H)
1.07-2.23 (20H)

[0133] [合成実施例9(例示化合物No. 32の合成)]

窒素置換した反応容器に、

2,4-ジクロロベンズアルデヒド 3.50g

1,3-ジフェニルバルビツール酸5.93g

ピリジン 30ml

を加え、攪拌しながら、1時間加熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(2,4-ジクロロベンジリデン)-1,3-ジフェニルバルビツール酸(例示化合物No. 32)の黄色結晶6.44g(収率73.6%)を得た。

[0134] 得られた黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の14個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.42 (1H)
7.76-7.77 (2H)
7.33-7.52 (11H)

[0135] [実施例 10]

(非磁性トナー 1 の製造)

スチレン-アクリレート系共重合体樹脂 91部

三井化学株式会社製、商品名 CPR-100

酸価：0.1 mg KOH/g

合成実施例 1 で合成したバルビツール酸誘導体

(例示化合物 No. 1) 1部

カーボンブラック 5部

三菱化学株式会社製、商品名 MA-100

低分子量ポリプロピレン 3部

三洋化成株式会社製、商品名ビスコール 550P

を 130℃ の加熱混合装置 (2軸押出混練機) によって溶融混合した。

この混合物を冷却し、次いでハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、分級して体積平均粒径 $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の非磁性トナー 1 (粉碎トナー) を得た。

[0136] (非磁性トナー 1 の評価)

このトナーをノンコート系のフェライトキャリア (パウダーテック株式会社製 F-150) と混合し (トナー/キャリア質量比 = 4/100)、振とうしてトナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で帯電量を測定した。結果は表 1 にまとめて示した。

[0137] また、帯電立ち上がり性の指標である時定数 (τ) を、以下のようにして算出した。

飽和帯電に達するまでの帯電量を一定時間ごとにブローオフ粉体帯電量測定装置で測定し (電子写真学会誌、第 27 巻、第 3 号、p 307 (1988) 参照) し、次式によって $\ln(q^{\text{max}} - q)$ を算出した後、時間 t と $\ln(q^{\text{max}} - q)$ の関係をグラフにプロットして時定数 τ を求めた。結果は表 1 にまとめて示した。

$$(q^{\text{max}} - q) / (q^{\text{max}} - q^0) = \exp(-t / \tau)$$

式中、 q^{max} は飽和帯電量、 q^0 は初期帯電量（この場合、帯電時間10秒のとき）、 t が各測定時間であり、そのときの帯電量が q である。

帯電立ち上がりのよいものは、時定数がより小さな値となる。

尚、時定数の単位は秒である。

[0138] また、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製F96-150）を使用し、上記と全く同様にして帯電量、時定数を測定し、その結果を表1に示した。

[0139] [実施例11]

（非磁性トナー2の製造と評価）

バルビツール酸誘導体（例示化合物No. 1）を合成実施例2で合成したバルビツール酸誘導体（例示化合物No. 2）に代えた以外は、実施例10と同様の方法で非磁性トナー2を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表1に示した。

[0140] [実施例12]

（非磁性トナー3の製造と評価）

バルビツール酸誘導体（例示化合物No. 1）を合成実施例5で合成したバルビツール酸誘導体（例示化合物No. 28）に代えた以外は、実施例10と同様の方法で非磁性トナー3を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表1に示した。

[0141] [実施例13]

（非磁性トナー4の製造と評価）

バルビツール酸誘導体（例示化合物No. 1）を合成実施例6で合成したバルビツール酸誘導体（例示化合物No. 29）に代えた以外は、実施例10と同様の方法で非磁性トナー4を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表1に示した。

[0142] [実施例 1 4]

(非磁性トナー 5 の製造と評価)

バルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 1) を合成実施例 7 で合成したバルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 30) に代えた以外は、実施例 10 と同様の方法で非磁性トナー 4 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表 1 に示した。

[0143] [実施例 1 5]

(非磁性トナー 6 の製造と評価)

バルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 1) を合成実施例 8 で合成したバルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 31) に代えた以外は、実施例 10 と同様の方法で非磁性トナー 4 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表 1 に示した。

[0144] [実施例 1 6]

(非磁性トナー 7 の製造と評価)

バルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 1) を合成実施例 7 で合成したバルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 32) に代えた以外は、実施例 10 と同様の方法で非磁性トナー 4 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表 1 に示した。

[0145] [比較例 1]

(比較非磁性トナーの製造と評価)

比較のために、合成実施例 1 で合成したバルビツール酸誘導体 (例示化合物 No. 1) を、3, 5-tert-ブチルサリチル酸と亜鉛の塩に代えた以外は、実施例 10 と同様の方法で比較非磁性トナーを調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。

結果は表 1 に示した。

[0146] [表1]

トナー	キャリア F-150		キャリア F96-150	
	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	時定数 τ (s)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	時定数 τ (s)
実施例10	-29.8	115	-26.5	102
実施例11	-28.2	118	-26.4	104
実施例12	-27.4	121	-26.1	106
実施例13	-27.7	119	-25.4	103
実施例14	-28.3	123	-24.7	103
実施例15	-29.6	108	-26.7	101
実施例16	-28.1	116	-25.8	105
比較例1	-23.0	200	-15.0	108

[0147] 表1から明らかなように、本発明の一般式(1)で表されるバルビツール酸誘導体を有効成分として含有する電荷制御剤を用いたトナーでは、帯電の立ち上がり性が向上し、帯電量が高くなることが分かった。

[0148] [実施例17]

(樹脂分散液の調製)

ポリエステル樹脂 800部

三菱レイヨン株式会社製、DIACRON ER-561

酢酸エチル 320部

イソプロピルアルコール 32部

を混合し、ホモジナイザー(株式会社美粒製、泡レスミキサー NGM-0.5TB)を用いて、5000~10000rpmで攪拌しながら、

0.1質量%のアンモニア水

を適量滴下して転相乳化させ、さらにエバポレーターで減圧しながら脱溶剤を行って、樹脂分散液を得た。

この分散液における樹脂粒子の体積平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ であった(樹脂粒子濃度はイオン交換水で調整して20質量%とした)。

[0149] (電荷制御剤分散液の調製)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2部

ソルボンT-20(東邦化学工業株式会社製) 0.2部

イオン交換水 17.6部

を混合溶解し、さらに、

合成実施例1で合成したバルビツール酸誘導体

(例示化合物No. 1) 2.0部

ジルコニアビーズ(粒子径0.65mmφ、15ml相当量)、

を加えて、ペイントコンディショナー(UNION N. J. (USA)社製、Red Devil No. 5400-5L)で3時間分散させた。篩いを用いてジルコニアビーズを除き、イオン交換水で調整して10質量%の電荷制御剤分散液を得た。

[0150] (重合トナーの調製)

温度計、pH計、攪拌機を備えた反応容器に、

前記樹脂分散液 125部

20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 1.0部

イオン交換水 125部

を加え、液温を30℃に制御しながら、回転数150rpmで30分攪拌した。1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに5分間攪拌した。ホモジナイザー(IKAジャパン社製、ウルトララックスT-25)で分散させながら、ポリ塩化アルミニウム0.125部を加え、液温を50℃まで昇温させた後、さらに30分間分散させた。

さらに、前記樹脂分散液62.5部及び前記電荷制御剤分散液4.0部を加えた後、1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに30分間分散した。攪拌機を用いて400~700rpmで攪拌しながら、5質量%の水酸化ナトリウム水溶液8.0部を加え、分散液滴の体積平均粒子径が9.5μmとなるまで攪拌を継続した。

液温を75℃まで昇温させた後、さらに2時間攪拌し、体積平均粒子径が6.0μmとなり、粒子形状が球形化したことを確認した後、氷水を用いて急速冷却させた。ろ過によって採取し、イオン交換水で分散洗浄を行った。分散洗浄は、分散後のろ液の電気伝導度が20μS/cm以下となるまで繰り返した。その後、40℃の乾燥機で乾燥してトナー粒子(重合トナー)を

得た。

得られた重合トナーを166メッシュ（目開き90 μ m）の篩いで篩分して評価用トナーとした。

[0151] [トナーの評価]

得られた評価用トナー2部、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製 F96-150）100部を混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で温度25 $^{\circ}$ C、湿度50%の雰囲気下で飽和帯電量の測定を行った。その結果、飽和帯電量は-38.5 μ C/gであった。

[0152] [実施例18]

バルビツール酸誘導体（例示化合物No. 1）を合成実施例8で合成したバルビツール酸誘導体（例示化合物No. 31）に代え、実施例17と同様の条件で重合トナーを作製し、飽和帯電量の測定を行った。その結果、飽和帯電量は-37.9 μ C/gであった。

[0153] [比較例2]

比較のために、実施例17において電荷制御剤分散液を加える操作を省略した以外は、実施例17と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量の測定を行った。その結果、飽和帯電量は-20.5 μ C/gであった。

[0154] 以上の結果から明らかなように、本発明の一般式（1）で表されるバルビツール酸誘導体を、有効成分として含有する重合トナーは、優れた帯電性能を示すことが分かった。

すなわち本発明の一般式（1）で表されるバルビツール酸誘導体を有効成分として含有する電荷制御剤を用いることにより重合トナーに高い帯電性能を付与することができる。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明の一般式（1）で表されるバルビツール酸誘導体は優れた帯電性能を有しており、該化合物を有効成分として含有する電荷制御剤は、従来の電荷制御剤より明らかに高い帯電性能と優れた環境安定性を有している。また

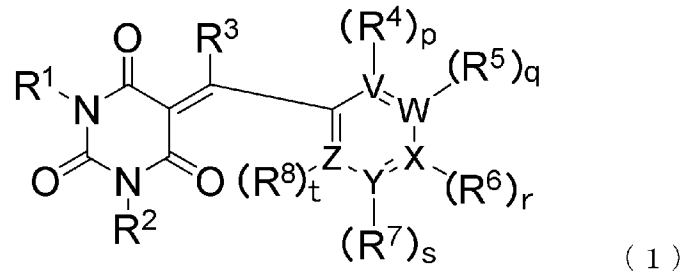
、カラートナー用として、特に重合トナー用として最適である。さらに、環境問題で懸念されるクロム化合物などの重金属も含まれず、極めて有用なトナーを提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるバルビツール酸誘導体からなる電荷制御剤；

一般式（1）：

[化1]



式中、

R^1 、 R^2 は、相互に同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、アリール基または複素環基を表し、

R^3 は、水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数1ないし8のアルキルオキシ基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アリール基または複素環基を表し、

$R^4 \sim R^8$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数1ないし8のアルキルオキシ基、炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、アリール基、複素環基またはアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していてもよく、さらに、 R^4 は R^3 と結合して環を形成していてもよく、

V、W、X、Y、Zは、炭素原子または窒素原子を表し、V、W、X、Y及びZのうち、少なくとも2個は炭素原子であり、

pは、0または1の数であり、Vが炭素原子であるときは1であり、Vが窒素原子であるときは0であり、

qは、0または1の数であり、Wが炭素原子であるときは1であり、Wが窒素原子であるときは0であり、

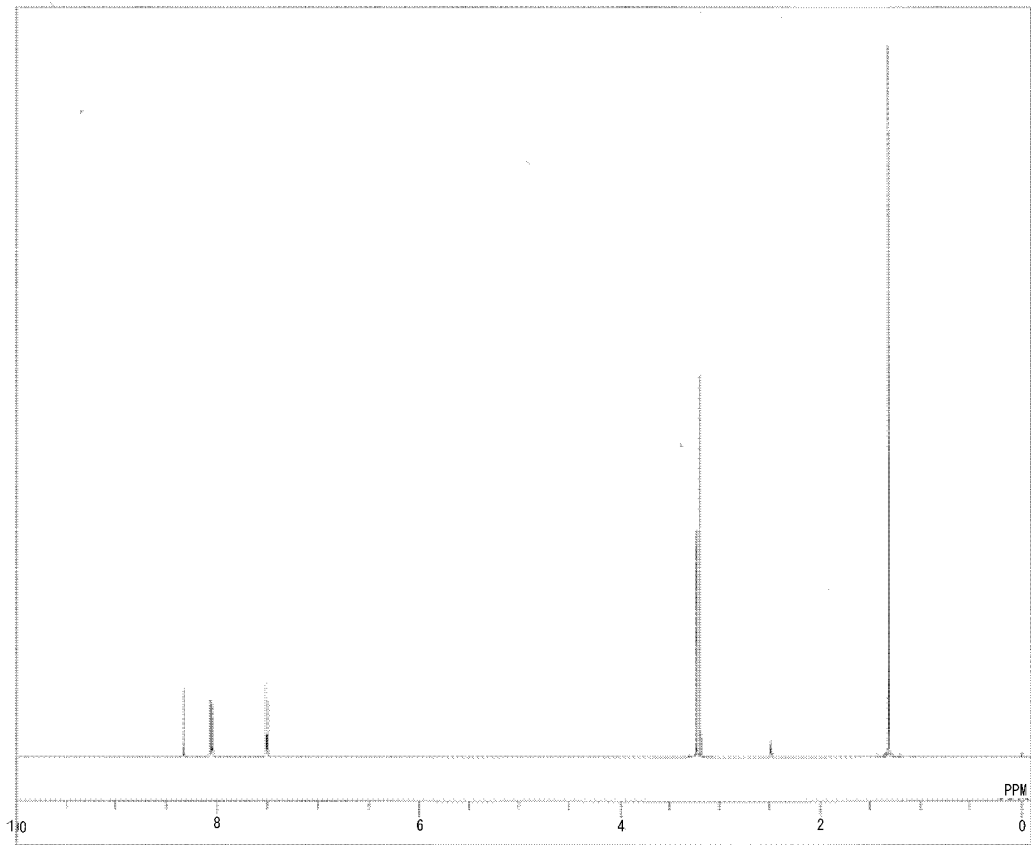
rは、0または1の数であり、Xが炭素原子であるときは1であり、Xが窒素原子であるときは0であり、

sは、0または1の数であり、Yが炭素原子であるときは1であり、Yが窒素原子であるときは0であり、

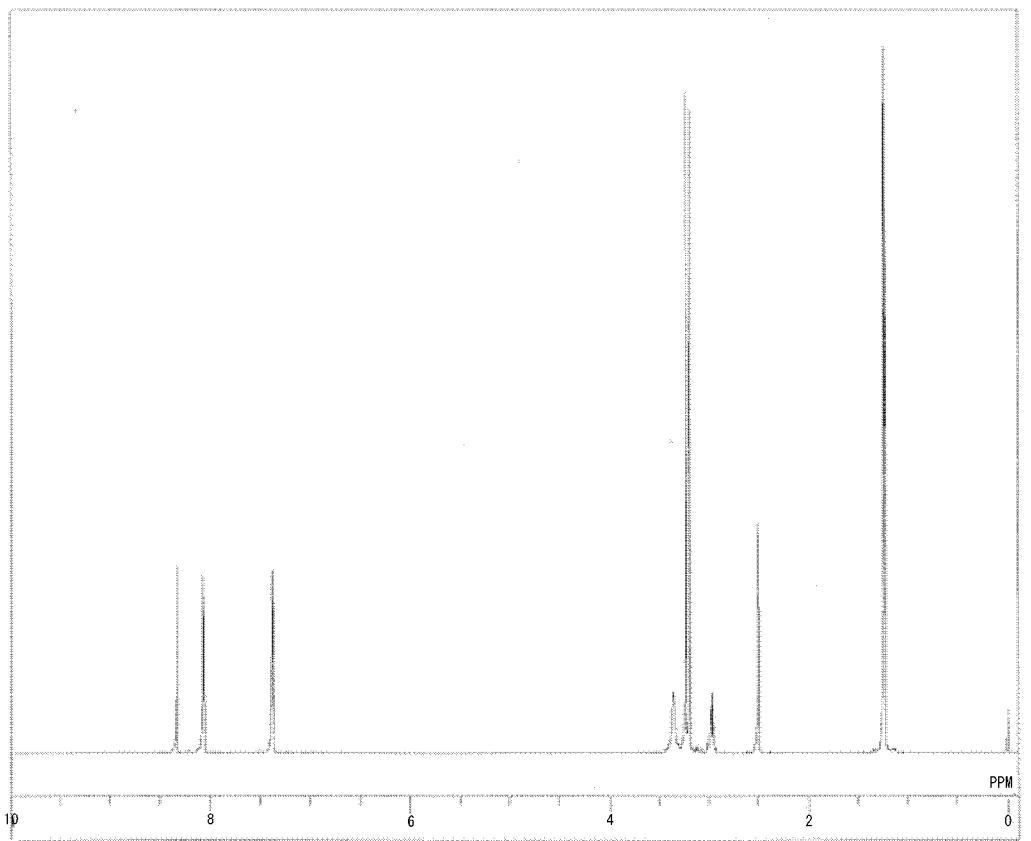
tは、0または1の数であり、Zが炭素原子であるときは1であり、Zが窒素原子であるときは0である。

- [請求項2] 前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 が置換基を有しない炭素原子数1ないし4のアルキル基、置換基を有しない炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、もしくは、置換もしくは無置換のアリール基である請求項1記載の電荷制御剤。
- [請求項3] 前記一般式(1)において、 R^3 が水素原子である請求項1記載の電荷制御剤。
- [請求項4] 前記一般式(1)において、V、W、X、Y及びZの全てが炭素原子である請求項1記載の電荷制御剤。
- [請求項5] 請求項1に記載の電荷制御剤と、着色剤及び結着樹脂を含むことを特徴とするトナー。
- [請求項6] 前記電荷制御剤が結着樹脂100質量部当たり0.1~10質量部の量で結着樹脂中に分散され、前記着色剤が結着樹脂100質量部当たり0.1~20質量部の量で結着樹脂中に分散されている請求項5に記載のトナー。
- [請求項7] 粉碎法または重合法により得られたものである請求項6に記載のトナー。

[圖1]



[圖2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/097(2006.01)i, C07D239/62(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)

G03G9/097, C07D239/62, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-161350 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 June 1998 (19.06.1998), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-179959 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 9-171270 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), claim 1 (Family: none)	1-7

 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
18 October, 2011 (18.10.11)Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i, C07D239/62(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. G03G9/097, C07D239/62, 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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)

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
A	JP 10-161350 A (三菱化学株式会社) 1998.06.19, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-179959 A (大日精化工業株式会社) 2002.06.26, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-171270 A (日本化薬株式会社) 1997.06.30, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-7

☐ 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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>の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</p>
---	---

国際調査を完了した日
 18. 10. 2011

国際調査報告の発送日
 25. 10. 2011

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)	2H	3809
川口 真隆		
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		