

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5995671号  
(P5995671)

(45) 発行日 平成28年9月21日 (2016. 9. 21)

(24) 登録日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/097 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 4 6

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 3 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2012-251480 (P2012-251480)  
 (22) 出願日 平成24年11月15日 (2012. 11. 15)  
 (65) 公開番号 特開2014-98857 (P2014-98857A)  
 (43) 公開日 平成26年5月29日 (2014. 5. 29)  
 審査請求日 平成27年11月16日 (2015. 11. 16)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 見目 敬  
 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

最終頁に続く

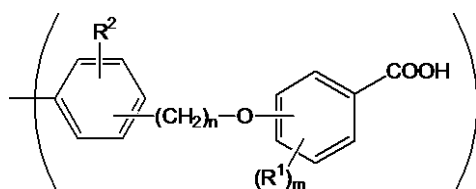
(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及び荷電制御樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、該荷電制御樹脂が、部分構造として下記式(1)で示される構造Aと式(2)で示される構造Bとを有する重合体であることを特徴とするトナー。

【化 1】



式(1)

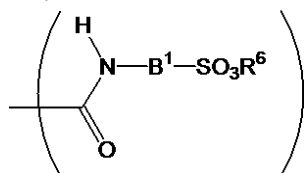
(式(1)において、

R<sup>1</sup> は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、

R<sup>2</sup> は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、

n は、1以上3以下の整数を表し、m は0以上3以下の整数を表し、m が2又は3である場合、R<sup>1</sup> はそれぞれ独立して選択される。)、

## 【化 2】



式 ( 2 )

( 式 ( 2 ) において、

R<sup>6</sup> は、水素原子、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を表し、

10

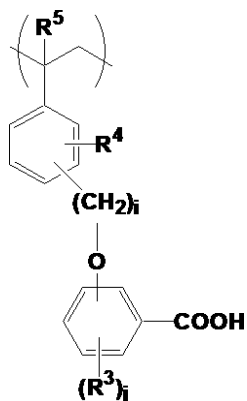
B<sup>1</sup> は、置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 又は 12 のアリール基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基である。

## 【請求項 2】

前記構造 A が、下記式 ( 3 ) で表わされるユニットとして該重合体に含まれ、且つ前記構造 B が、下記式 ( 4 ) で表わされるユニットとして該重合体に含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

20

## 【化 3】



30

式 ( 3 )

( 式 ( 3 ) において、

R<sup>3</sup> は、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、

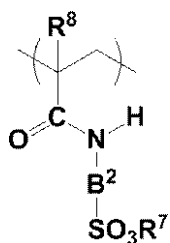
R<sup>4</sup> は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、

R<sup>5</sup> は、水素原子、又は、メチル基を示し、

40

i は、1 以上 3 以下の整数を表し、j は、0 以上 3 以下の整数を表し、j が 2 又は 3 である場合、R<sup>3</sup> はそれぞれ独立して選択される。 )、

## 【化 4】



50

## 式(4)

(式(4)において、

$R^7$  は、水素原子、又は、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、

$R^8$  は、水素原子、又は、メチル基を表し、

$B^2$  は、置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環であり、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6又は12のアリール基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシ基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシ基である。

10

## 【請求項3】

トナー中における上記式(1)の構造Aの含有量を $a$  ( $\mu\text{mol/g}$ )、トナー中における上記式(2)の構造Bの含有量を $b$  ( $\mu\text{mol/g}$ )としたとき、モル比 $a/b$ が、 $0.10 \leq a/b \leq 10.00$ であって、含有量 $b$ が $0.10 \mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真、静電印刷等の画像形成方法において静電荷像を現像するためのトナー、またはトナージェット方式の画像形成方法においてトナー像を形成するためのトナーに関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

トナーの摩擦帯電特性を改良するための検討が盛んに行われている。特に、環境への配慮や、より安定した帯電性の要求、製造コスト等の理由から、近年になって荷電制御機能を有する樹脂(荷電制御樹脂)をトナー原材料として用いるという提案が行われている。例えば、ビニル安息香酸の中和塩をモノマー単位として構成された樹脂を、荷電制御樹脂として含有するトナーが提案されている(特許文献1)。この方法によれば、帯電の立ち上がりが早く、帯電分布がシャープであり、環境安定性及び経時安定性が優れたトナーが得られるとされている。また、ビニル安息香酸モノマーもしくはビニル安息香酸を有する重合体を含有する組成液を用い、懸濁重合法により製造したトナーが提案されている(特許文献2)。この方法によれば、帯電の立ち上がりが早く、帯電性が良好なトナーが得られるとされている。また、スルホン酸基を含有する樹脂を荷電制御樹脂として用いたトナーが提案されている(特許文献3)。この方法によれば、環境変化による帯電量の変化も小さく、帯電特性が安定したトナーが得られるとされている。

30

## 【0003】

しかしながら、このようなトナーでは、接触一成分現像システムなどでプロセススピードを速めた場合において、帯電の立ち上り性が不十分であることが明らかとなった。また、高温高湿下における長期保存前後での帯電量の安定性に改善の余地が見られることが明らかとなった。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開昭63-88565号公報

【特許文献2】特開平11-72955号公報

【特許文献3】特許第2807795号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

50

したがって、本発明の目的は、飽和帯電量および帯電の立ち上がり性が温度や湿度の変化に影響されにくく、高温高湿下における長期保存前後での帯電量が安定し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】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナーにより前記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

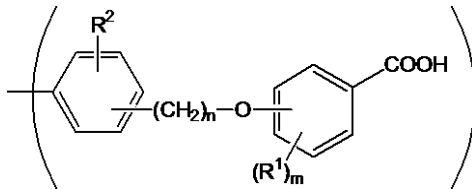
【0007】

即ち、本発明は、結着樹脂、着色剤及び荷電制御樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該荷電制御樹脂が、部分構造として式(1)で示される構造Aと式(2)で示される構造Bとを含む重合体であることを特徴とするトナーである。

10

【0008】

【化1】



式(1)

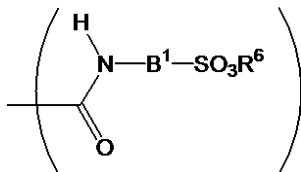
【0009】

(式(1)において、R¹は、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基又は炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、mは0以上3以下の整数を表し、mが2又は3の場合、R¹はそれぞれ独立して選択でき、nは1以上3以下の整数を表す。)、

20

【0010】

【化2】



式(2)

【0011】

(式(2)において、R⁶は、水素原子、又は、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、B¹は、置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6又は12のアリール基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシ基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシ基である。)

30

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、飽和帯電量や帯電の立ち上がり性が温度や湿度の変化に影響されにくく、高温高湿下における長期保存前後での帯電量が安定したトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】トナーを含有する現像剤の摩擦帯電量の測定に用いる装置の構成を示す図である。

50

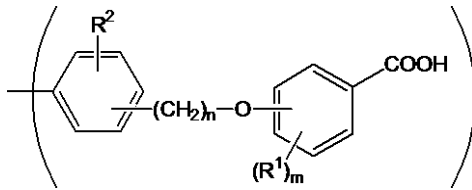
## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

本発明者らは、結着樹脂、着色剤及び荷電制御樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該荷電制御樹脂が、部分構造として下記式(1)

## 【0015】

## 【化3】



式(1)

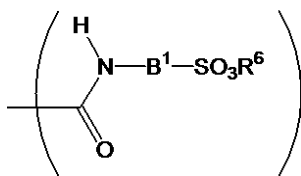
## 【0016】

(式(1)において、 $R^1$ は、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 $R^2$ は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基又は炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 $m$ は0以上3以下の整数を表し、 $m$ が2又は3の場合、 $R^1$ はそれぞれ独立して選択でき、 $n$ は1以上3以下の整数を表す。)

で示される構造Aと、下記式(2)

## 【0017】

## 【化4】



式(2)

## 【0018】

(式(2)において、 $R^6$ は、水素原子、又は、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、 $B^1$ は、置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6又は12のアリール基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

で示される構造Bとを含む重合体であることにより、その飽和帯電量や摩擦頻度に対する帯電の立ち上がり性が温度や湿度の変化に影響されにくく、また、高温高湿下における保存前後での帯電量が安定することを見出し、本発明に至った。

## 【0019】

短い時間で充分な帯電量まで立ち上がる帯電の迅速性、初期から多数枚プリントアウト時にいたるまでの帯電の安定性、及び、高温高湿下での帯電の安定性に関して、優れた効果が発揮されるメカニズムは明確ではないが、本発明者らは、荷電制御機能を有する荷電制御樹脂の持つ帯電性能について、

(A) 電荷の発生及び電荷を蓄積する効果

(B) 電荷の均一化に寄与すると考えている電荷の散逸速度が関与しているものと考えている。

## 【0020】

式(1)で示される安息香酸誘導体構造を有する構造Aと、式(2)で示されるスルホン酸又はスルホン酸エステルを置換基として有する構造Bとを共存させた共重合体とすることで、電荷の発生及び蓄積と共に、電荷の均一化の能力を発揮することが判明した。メ

10

20

30

40

50

カニズムは明確ではないが、式(1)で示される安息香酸誘導体を有する構造Aは、構造Bに過剰に蓄えられた電荷を散逸させ、樹脂内において適度に電荷を均一化することに寄与しているものと考えられる。また、本発明の荷電制御樹脂においては、構造Aと構造Bとが同じ重合体中に存在しているため、構造Aと構造Bが分子レベルで近接して存在している。そのため、電荷の発生と電荷の均一化が瞬時に起こることによって、帯電の立ち上がりを良好にしているものと考えている。

【0021】

また、式(1)で示される安息香酸誘導体構造を有する構造Aには、安息香酸誘導体構造と共に電子伝導に有利なアルキルエーテルを介して芳香環を有している。この安息香酸誘導体からのびる大きな共役系の広がり、電荷の授受速度を向上させ、帯電の立ち上り性能を向上させているものと考えている。また、主鎖と安息香酸誘導体構造との間にアルキルエーテルを介して芳香環を有することで、構造的に柔軟性に富む。これが、式(2)で示されるスルホン酸、スルホン酸エステルを置換基として有する構造Bとの電荷の授受がより有利となる分子配置を取り易くなる効果を生みだしていると考えている。また、式(1)で示される安息香酸誘導体構造を有する構造Aは、水分子に対して影響を受けにくい、特に高温高湿下における長期保存後での帯電性を安定するのに寄与していると考えている。

【0022】

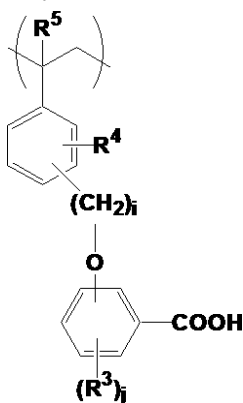
本発明のトナーにおける前記荷電制御樹脂における重合体の主鎖構造は、特に限定されない。例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリエーテル系重合体などが挙げられる。本発明の荷電制御樹脂を製造する上での製造しやすさや、コストメリット等を考慮すれば、ポリエステル系重合体、或いは、ビニル系重合体であることが好ましい。

【0023】

本発明のトナーにおける荷電制御樹脂として、式(1)で示される構造Aが、式(3)で示されるユニットとして該重合体に存在することが好ましい。また、式(2)で示される構造Bが、式(4)で示されるユニットとして該重合体に存在することが好ましい。

【0024】

【化5】



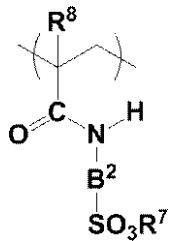
式(3)

【0025】

(式(3)において、 $R^3$ は、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 $R^4$ は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシ基を表し、 $R^5$ は、水素原子またメチル基を示し、 $i$ は、1以上3以下の整数を表し、 $j$ は、0以上3以下の整数を表し、 $j$ が2又は3である場合、 $R^3$ はそれぞれ独立して選択される。)

【0026】

## 【化 6】



式 ( 4 )

## 【 0 0 2 7 】

( 式 ( 4 ) において、 $R^7$  は、水素原子、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を表し、 $R^8$  は、水素原子、又は、メチル基を表し、 $B^2$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 又は 12 のアリール基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシル基である。 )

式 ( 3 ) 及び ( 4 ) で示される構造である場合には、ビニル系樹脂を主成分とするトナー粒子において、本発明の効果がより好適に発揮される。

## 【 0 0 2 8 】

これは、式 ( 3 ) で示される構造 A や式 ( 4 ) で示される構造 B の主鎖がビニル系重合体であることにより、ビニル系樹脂を主成分とするトナー粒子中では、相溶されやすくなる。相溶化により構造 A と構造 B がある程度均等に距離を保った状態で存在し、より最適な分子配置を取ることが可能となり、本発明の効果がより顕著になるものと考えている。

## 【 0 0 2 9 】

また、同様の理由から本発明の荷電制御樹脂を構成するその他の構造が、ビニル系単量体に由来するユニットであることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

また、主鎖をビニル系共重合体とすることにより、該荷電制御樹脂のガラス転移点 (  $T_g$  ) を容易に制御できることから、トナーの定着性を維持しつつ、本発明の効果を発現でき、好ましい態様となる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のトナーにおける前記荷電制御樹脂は、ポリエステル構造を有する重合体とすることも可能である。この場合、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合させて生成されるポリエステル構造を主鎖とし、且つ式 ( 1 ) で示される構造 A と、式 ( 2 ) で示される構造 B を含有させればよい。また、ポリエステル構造を有する樹脂としてビニル単量体で変性されたハイブリッド樹脂を用いることも可能である。

## 【 0 0 3 2 】

ハイブリッド樹脂を用いる場合、ハイブリッド樹脂中のビニル変性比の調整には公知の方法が使用可能である。具体的には使用するポリエステル樹脂成分とビニル単量体成分の仕込み量比を変えることで任意の変性比が調整可能である。ハイブリッド樹脂を用いた場合、式 ( 1 ) で示される安息香酸誘導体構造を有する構造 A と、式 ( 2 ) で示されるスルホン酸、スルホン酸エステルを置換基として有する構造 B はビニル樹脂ユニット、ポリエステル樹脂ユニットのどちらに存在しても良い。また、側鎖や末端に存在していてもよい。

## 【 0 0 3 3 】

前記ポリエステル構造を含有する樹脂を構成する多価アルコール成分としては下記の物が挙げられる。具体的には、例えば二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、ポリオキシプロピレン ( 3 . 3 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、ポリオキシエチレン (

10

20

30

40

50

2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

10

#### 【0034】

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0035】

また多価カルボン酸成分としては、例えばフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6以上12以下のアルキル基で置換されたコハク酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；等が挙げられる。

20

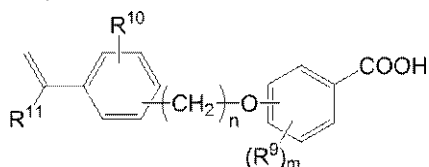
それらの中でも、特に、ビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が好ましく用いることができる。

荷電制御樹脂の製造方法としては特に限定されず、公知の手法により製造することができる。ビニル系樹脂の場合には、例えば、一例として、式(1)で示される構造Aを含有する重合性単量体(式(5))並びに式(2)で示される構造を有する構造Bを含有する重合性単量体(式(6))とを重合開始剤を用いて共重合させればよい。

30

#### 【0036】

##### 【化7】



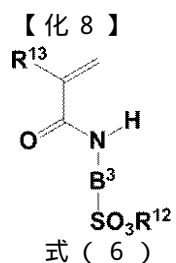
式(5)

40

#### 【0037】

(式(5)において、 $R^9$ は、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 $R^{10}$ は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $m$ は、0以上3以下の整数を表し、 $m$ が2又は3の場合、 $R^9$ はそれぞれ独立して選択でき、 $n$ は、1以上3以下の整数を表す。)

#### 【0038】



【 0 0 3 9 】

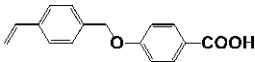
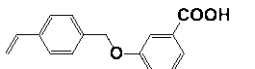
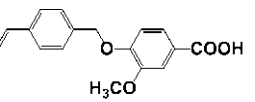
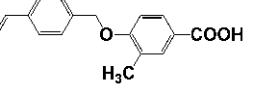
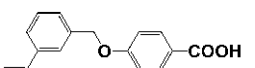
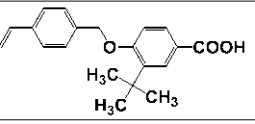
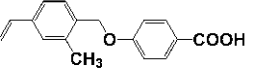
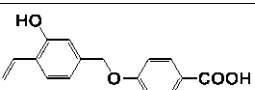
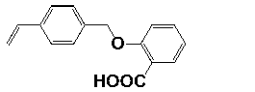
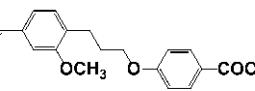
( 式 ( 6 ) において、 $R^{12}$  は、水素原子、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を表し、 $R^{13}$  は、水素原子、又は、メチル基を表し、 $B^3$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 又は 12 のアリール基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基である。 )

10

また、構造 A を有する重合性単量体 ( 式 ( 5 ) ) の具体例としては、以下のものを挙げることができる。ここに示す例は、あくまで一例であり、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

重合性 単量体	構造式	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	m	n
					0~3	1~3
M-1		—	H	H	0	1
M-2		—	H	H	0	1
M-3		3-MeO	H	H	1	1
M-4		3-Me	H	H	1	1
M-5		—	H	H	0	1
M-6		3-tert-Butyl	H	H	1	1
M-7		—	2-Me	H	0	1
M-8		—	3-OH	H	0	1
M-9		—	H	H	0	1
M-10		—	2-MeO	H	0	3

【0041】

表1中、Meはメチル基、MeOはメトキシ基である。

【0042】

構造Bを有する重合性単量体(式(6))の具体例としては、以下のものを挙げることができる。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、3-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、3-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、4-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-5-メチルベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミド-5-メチルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミド-5-メトキシベンゼンスルホン酸、及びそれらの炭素数1以上12以下のアルキルエステルが例示される。スルホン酸構造、メチルエステル又はエチルエステルであることが好ましく、より好ましくは、スルホン酸構造又はスルホン酸メチルエステル構造である。

【0043】

また、荷電制御樹脂の主鎖がビニル系共重合樹脂である場合、用いることができるその

他のビニル系単量体としては、特に制限されないが、具体的には、以下のような化合物を挙げることができる。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、*o*-メチルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル類；前記アクリル酸エステル類のアクリルをメタクリルに変えたメタクリル酸エステル類；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸アミノエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロールの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

#### 【0044】

上記した重合性単量体成分を共重合させる際に用いることのできる重合開始剤としては、過氧化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものを使用できる。使用できる過氧化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドが挙げられる。無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。具体的には、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネートなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1,1-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケタール；ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；その他として*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が例示される。

#### 【0045】

なお、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上同時に用いることもできる。この際使用される重合開始剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対し0.1質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。

#### 【0046】

一方、本発明のトナーにおける荷電制御樹脂がポリエステル樹脂である場合には、種々の公知の製造方法が利用可能である。例えば、

(A) ポリエステル構造に含まれるカルボキシル基や水酸基の反応残基を利用して、有機反応により、式(1)で示される構造を置換基として有する構造A及び式(2)で示される構造を有する構造Bに変換する方法；

(B) 式(1)で示される構造を置換基として有する構造A及び式(2)で示される構造を有する構造Bを有する多価アルコールまたは多価カルボン酸を用いてポリエステルを製作する方法；

(C) 多価アルコールまたは多価カルボン酸に、式(1)で示される構造を置換基として有する構造A及び式(2)で示される構造を有する構造Bを導入させやすい官能基をあら

はじめ導入しておく方法；  
等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、ハイブリッド樹脂である場合には、  
( D ) 式 ( 1 ) で示される構造を置換基として有する構造 A 及び式 ( 2 ) で示される構造を有する構造 B を含有するポリエステル樹脂をビニル単量体によりハイブリッド化する方法；

( E ) ビニル単量体としてアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有するものを用いて重合した後に、そのカルボキシル基を有機反応により、式 ( 1 ) で示される構造 A、或いは、式 ( 2 ) で示される構造 B に変換する方法；

( F ) 式 ( 1 ) で示される構造 A 及び式 ( 2 ) で示される構造 B を有するビニル単量体を用いてポリエステル樹脂をハイブリッド化する方法；  
等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

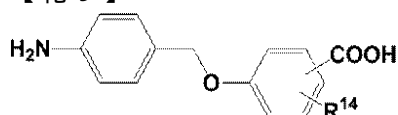
ポリエステル樹脂をビニル単量体によってハイブリッド化する方法としては公知の方法が利用可能であり、( D ) の方法として有効である。具体的には過酸化物系の開始剤によりポリエステルのビニル変性を行う方法、不飽和基を有するポリエステル樹脂をグラフト変性してハイブリッド樹脂を作製する方法等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

または ( E ) の具体的方法としては、式 ( 1 ) で示される構造を有機反応で導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシル基を下記式 ( 7 ) のような安息香酸構造をもつ化合物を用いてアミド化する方法等を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

【 化 9 】



式 ( 7 )

【 0 0 5 1 】

( 式 ( 7 ) において、 $R^{14}$  は、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシル基である。 )

また、式 ( 2 ) で示される構造を導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシル基をアミノメタンスルホン酸やアミノエタンスルホン酸 ( タウリン )、2 - アミノベンゼンスルホン酸のようなスルホン酸基とアミノ基を有する化合物を用いてアミド化し、さらにスルホン酸を公知のエステル化剤でエステル化する方法等を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

( F ) の具体的方法において、式 ( 1 ) で示される安息香酸誘導体構造 A を有するビニル単量体としては、前述の式 ( 5 ) で示される重合性単量体を用いることができる。また、式 ( 2 ) で示されるスルホン酸、スルホン酸エステルを置換基として有する構造 B を有するビニル単量体としては、前述の式 ( 6 ) で示される重合性単量体を用いることができる。

【 0 0 5 3 】

また、トナー中における式 ( 1 ) の構造 A の含有量を  $a$  (  $\mu\text{mol} / \text{g}$  )、トナー中における式 ( 2 ) の構造 B の含有量を  $b$  (  $\mu\text{mol} / \text{g}$  ) とした時、モル比  $a / b$  が、 $0.10 \leq a / b \leq 10.00$  であって、トナー中の構造 B の含有量  $b$  が  $0.10 \mu\text{mol} / \text{g}$  以上であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

トナー中の含有量  $b$  が  $0.10 \mu\text{mol} / \text{g}$  以上であれば、トナー中に十分な電荷の発生並びに電荷を蓄積する部分が存在することになる。その結果、トナーに所望の帯電量を与えることができるようになる。上記の範囲内であれば、帯電の均一化がより速やかに起

10

20

30

40

50

こるようになる。

【0055】

トナー粒子中の構造 A の含有量 a と構造 B の含有量 b のモル比  $a/b$  を 0.10 以上 10.00 以下にし、トナー中の含有量 b が  $0.10 \mu\text{mol/g}$  以上に制御する方法としては、例えば以下の方法で制御することができる。

【0056】

ビニル系樹脂の場合、荷電制御樹脂の製造時に構造 A の含有量 a と構造 B の含有量 b が上記範囲になるよう、式 (1) で示される構造 A を含有する重合性単量体 (式 (5)) 並びに式 (2) で示される構造を有する構造 B を含有する重合性単量体 (式 (6)) の仕込み量を制御した上で上述の方法で重合を行う。得られた荷電制御樹脂中の構造 A の含有量 a と構造 B の含有量 b がモル比  $a/b$  を 0.10 以上 10.00 以下になっていることを確認した上で、更にトナー中への荷電制御樹脂の添加量をトナー中の含有量 b が  $0.10 \mu\text{mol/g}$  以上になるよう添加することで達成することができる。

10

【0057】

また、ポリエステル系樹脂の場合も荷電制御樹脂の製造時に構造 A の含有量 a と構造 B の含有量 b が上記範囲になるよう製造した上で、更にトナー中への荷電制御樹脂の添加量をトナー中の含有量 b が  $0.100 \mu\text{mol/g}$  以上になるよう添加することで達成することができる。

【0058】

本発明においては、重合体中の構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) は、以下の様にして算出する。重合体 B の元素分析によって、重合体 B の 1 g 中に存在する構造 B に由来する硫黄元素量を算出し、該硫黄元素量を 32.06 (硫黄元素の原子量) で割ることにより、重合体 B 1 g あたりの構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) を算出する。

20

【0059】

本発明においては、重合体中の構造 A の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) は、以下の 2 つの手法により算出することができる。主鎖がビニル系樹脂の場合、重合体を後述の方法により滴定することにより、重合体の酸価を定量し、重合体が有する構造 A と構造 B に由来する酸基の量を算出する。前述の構造 B の含有量から算出される酸価を引き算することで重合体が有する構造 A に由来する酸基の量を算出し、これを基に重合体中の構造 A の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) を算出する。

30

【0060】

また、主鎖がポリエステル樹脂の場合、重合体を後述の方法により、NMR 測定することで、重合体中の構造 A の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) を算出する。

【0061】

そして、トナー中の構造 A と構造 B のモル比  $a/b$  は、前述の方法により算出した構造 A の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) と構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) とのモル比  $a/b$  より求めることができる。

【0062】

また、トナー中の構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) は、トナーの元素分析によって、トナー 1 g 中に存在する構造 B に由来する硫黄元素量を算出し、該硫黄元素量を 32.06 (硫黄元素の原子量) で除することにより、トナー 1 g あたりの構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) を算出する。

40

【0063】

本発明のトナーにおける荷電制御樹脂の重量平均分子量の調整方法としては公知の方法が使用可能である。

【0064】

ビニル系樹脂においては、ビニル系単量体とラジカル開始剤量の仕込み比、重合温度等により任意に調整可能である。

【0065】

また、ポリエステル系樹脂においては酸成分とアルコール成分の仕込み比や重合時間に

50

より任意に調整可能である。またハイブリッド樹脂においてはポリエステル成分の分子量調整に加えてビニル変性ユニットの分子量の調整も可能となる。具体的には、ビニル変性の反応工程においてラジカル開始剤量や重合温度等により任意に調整可能である。本発明でポリエステル樹脂のハイブリッド化に用いることのできるビニル単量体としては、前述したビニル系単量体を用いることができる。

#### 【0066】

前記荷電制御樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により算出した重量平均分子量が1000以上20000以下であることが好ましい。より好ましい範囲としては、重量平均分子量が2000以上10000以下である。本発明のトナーにおける荷電制御樹脂の分子量が上記の範囲内にある場合には、スリーブやキャリアといった部材に対する汚染が良好に抑制される。

10

#### 【0067】

また帯電特性や定着性の観点から、前記荷電制御樹脂の分子量分布は狭いことが好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより算出される重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比（ $M_w / M_n$ ）が1.0以上6.0以下であることが好ましい。より好ましくは1.0以上4.0以下である。

#### 【0068】

本発明のトナーにおいて、前記荷電制御樹脂は、結着樹脂として用いられる樹脂とは別に添加されることが好ましい。前記荷電制御樹脂の含有量は特に制限されないが、結着樹脂100質量部に対し、0.05質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。上記の範囲の含有量であれば、トナー粒子中での分散性が良好となり、添加効果が十分に得られる。

20

#### 【0069】

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

30

#### 【0070】

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

40

#### 【0071】

本発明のトナーは、磁性トナーとして用いることも可能であり、その場合には、以下に挙げられる磁性体が用いられる。マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、または他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niの如き金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Ca、Mn、Se、Tiのような金属との合金、およびこれらの混合物。四三酸化鉄（ $Fe_3O_4$ ）、三酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）、酸化鉄亜鉛（ $ZnFe_2O_4$ ）、酸化鉄銅（ $CuFe_2O_4$ ）、酸化鉄ネオジウム（ $NdFe_2O_3$ ）、酸化鉄バリウム（ $BaFe_{12}O_{19}$ ）、酸化鉄マグネシウム（ $MgFe_2O_4$ ）、酸化鉄マンガン（ $MnFe_2O_4$ ）。上述した磁性

50

材料を単独で或いは２種類以上を組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は - 三二酸化鉄の微粉末である。

【００７２】

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

10

【００７３】

結着樹脂  $100$  質量部に対して、磁性体  $10.0$  質量部以上  $200$  質量部以下、好ましくは  $20.0$  質量部以上  $150$  質量部以下使用するのが良い。

【００７４】

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

【００７５】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、*C. I. Pigment Yellow* 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193、199; *C. I. solvent Yellow* 33、56、79、82、93、112、162、163; *C. I. disperse Yellow* 42、64、201、211が挙げられる。

20

【００７６】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、*C. I. Pigment Red* 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、*C. I. Pigment Bio Red* 19が挙げられる。

30

【００７７】

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が用いられる。具体的には、*C. I. Pigment Blue* 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が挙げられる。

【００７８】

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

40

【００７９】

着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明において、着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、OHT透明性、トナー中への分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、結着樹脂  $100$  質量部に対し  $1$  質量部以上  $20$  質量部以下であることが好ましい

本発明のトナーは、離型剤を含有しても良い。離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き

50

脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの、ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

#### 【0080】

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

#### 【0081】

トナーの製造方法としては特に限定されず公知の製法が用いられる。具体的には、  
(A) 特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接、トナー粒子を製造する方法；  
(B) マイクロカプセル製法のような界面重合法でトナー粒子を製造する方法；  
(C) コアセルベーション法によりトナーを製造する方法；  
(D) 特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法によりトナー粒子を得る方法；  
(E) 単分散を特徴とする分散重合法によりトナー粒子を製造する方法；  
(F) 非水溶性有機溶媒に必要な樹脂類を溶解させた後、水中でトナー化するポリマー溶解（溶融）懸濁法；  
(G) 乳化分散法によりトナー粒子を得る方法；  
(H) 加圧ニーダーやエクストルーダー、或いはメディア分散機等を用いてトナー成分を混練、均一に分散せしめた後、冷却し、混練物を機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒径に微粉碎し、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめてトナー粒子を製造する粉碎法；  
(I) 粉碎法で得られたトナーを溶媒中で加熱等により球形化处理しトナー粒子を得る方法；などが挙げられる。

#### 【0082】

その中で特に、本発明の効果がより顕著に表れるのは、懸濁重合法によりトナー粒子を製造した場合である。具体的には、重合性単量体及び荷電制御樹脂を含有する重合性単量体組成物を水系媒体に加え、該水系媒体中で該重合性単量体組成物を造粒して該重合性単量体組成物の粒子を形成し、該粒子に含まれる該重合性単量体を重合してトナー粒子を得る製造方法である。その理由としては、水系媒体中で重合性単量体組成物を造粒させる工程（造粒工程）において、前記荷電制御樹脂を効果的にトナー粒子表面近傍に局在させることが可能であるからである。

#### 【0083】

懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法において以下に詳細に説明する。まず、結着樹脂を構成する重合性単量体中に着色剤を攪拌機等によって均一に溶解混合または分散させる。特に着色剤が顔料である場合には、分散機により処理し顔料分散ペーストとすることが好ましい。これを重合性単量体、前記荷電制御樹脂及び重合開始剤、更にワックスや必要に応じた他の添加剤とともに、攪拌機等によって均一に溶解または分散させ、重合性単量体組成物を作製する。こうして得られた重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒体（好ましくは水系媒体）中に添加し、攪拌装置として高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用してトナー粒子径まで微分散させる（造粒工程）。そして、造粒工程において微分散された重合性単量体組成物に含まれる重合性単量体を光や

熱により重合反応させ（重合工程）、トナー粒子を得ることができる。尚、重合開始剤は、造粒工程の後に添加しても良い。

【 0 0 8 4 】

有機媒体に顔料を分散させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、有機媒体中に必要に応じて樹脂、顔料分散剤を溶かし込み、攪拌しながら顔料粉末を徐々に加え十分に溶媒になじませる。さらにボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミル等の分散機により機械的剪断力を加えることで顔料を安定に微分散、すなわち均一な微粒子状に分散することができる。

【 0 0 8 5 】

懸濁重合法において好適に用いることができる重合性単量体としては、前記荷電制御樹脂において用いることができるビニル系単量体を同様に用いることができる。

10

【 0 0 8 6 】

前記の製造方法において用いることのできる分散媒体としては、結着樹脂、有機媒体、重合性単量体および前記荷電制御樹脂などの分散媒体に対する溶解性から決められるものであるが、水系の分散媒体が好ましい。水系の分散媒体として使用できるものは、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類が挙げられ、その他にも水溶性のものとして、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；エチルエーテル、エチレングリコール等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類等から選ばれるが、水またはアルコール類であることが特に好ましい。またこれらの溶媒を2種類以上混合して用いることもできる。分散媒体に対する液状混合物又は重合性単量体組成物の濃度は、分散媒体に対して1質量%以上80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上65質量%以下である。

20

【 0 0 8 7 】

水系の分散媒体を使用する場合に用いることのできる分散安定化剤としては、公知のものが使用可能である。具体例には、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、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、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。分散安定化剤の濃度は液状混合物又は重合性単量体組成物100質量部に対して0.2質量部以上20.0質量部以下が好ましい。

30

【 0 0 8 8 】

懸濁重合法を用いた本発明のトナーに用いる重合開始剤としては、前記荷電制御樹脂の製造時において用いることができる重合開始剤を同様に用いることができる。

40

【 0 0 8 9 】

また、懸濁重合法によりトナーを製造する場合、公知の架橋剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対し0質量部以上15.0質量部以下である。

【 0 0 9 0 】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粉体を有することが好ましい。無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粉体はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在する。

【 0 0 9 1 】

50

本発明における無機微粉体は、一次粒子の個数平均粒径 ( $D_1$ ) が  $4\text{ nm}$  以上  $500\text{ nm}$  以下であることが好ましい。

【0092】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粉体またはその複合酸化物などが使用できる。複合酸化物としては、例えば、シリカアルミニウム微粉体やチタン酸ストロンチウム微粉体等が挙げられる。これら無機微粉体は、表面を疎水化処理して用いることが好ましい。

【0093】

さらに、本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機および／または無機微粒子を現像性向上剤として少量用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0094】

トナー粒子  $100$  質量部に対して無機微粉体や添加剤の添加量は、トナー粒子  $100$  質量部に対して、 $0.010$  質量部以上  $8.0$  質量部以下が好ましく、より好ましくは  $0.10$  質量部以上  $4.0$  質量部以下である。

【0095】

以下に、各物性の測定方法を示す。

【0096】

<樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布の測定方法>

本発明で用いられる樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって、ポリスチレン換算で算出される。酸基を有する樹脂の分子量を測定する場合は、カラム溶出速度が酸基の量にも依存してしまうため、予め酸基をキャッピングした試料を用意する必要がある。キャッピングにはメチルエステル化が好ましく、市販のメチルエステル化剤が使用できる。具体的には、トリメチルシリルジアゾメタンで処理する方法が挙げられる。

【0097】

GPC による分子量の測定は、以下の様にして行う。上記樹脂を THF (テトラヒドロフラン) に加え、室温で  $24$  時間静置した溶液を、ポア径が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  の耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル溶液調製は、樹脂の濃度が  $0.8$  質量% になるように THF の量を調整する。なお、樹脂が THF に溶解しにくい場合には、DMF などの塩基性溶媒を用いることも可能である。

装置: HLC 8120 GPC (検出器: RI) (東ソー社製)

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

溶離液: テトラヒドロフラン (THF)

流速:  $1.0\text{ mL/min}$

オープン温度:  $40.0$

試料注入量:  $0.10\text{ mL}$

【0098】

試料の分子量の算出にあたっては、以下に列挙する標準ポリスチレン樹脂カラムを用いて作成した分子量校正曲線を使用する。具体的には、東ソ - 社製の商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」である。

【0099】

## &lt; 樹脂の酸価の測定方法 &gt;

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。本発明における酸価は、JIS K 0070 - 1992 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

## 【0100】

0.1 モル/L の水酸化カリウムエチルアルコール溶液（キシダ化学社製）を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置（京都電子工業株式会社製 電位差滴定測定装置 AT - 510）を用いて求めることができる。0.100 モル/L の塩酸 100 mL を 250 mL トールピーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記 0.100 モル/L の塩酸は、JIS K 8001 - 1998 に準じて作成されたものを用いる。

10

## 【0101】

下記に酸価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置 AT - 510（京都電子工業株式会社製）

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型（京都電子工業株式会社製）

滴定装置用制御ソフトウェア：AT - WIN

滴定解析ソフト：Tview

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは下記のように行う。

滴定パラメーター

20

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：20 mL

滴定前の待ち時間：30 秒

滴定方向：自動

制御パラメーター

終点判断電位：30 dE

終点判断微分値：50 dE / d mL

終点検出範囲の設定：設定しない

制御速度モード：標準

30

ゲイン：1

データ採取電位：4 mV

データ採取滴定量：0.1 mL

## 【0102】

本試験；

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

## 【0103】

空試験；

40

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

## 【0104】

得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

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

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

## 【0105】

## &lt; 樹脂の水酸基価の測定方法 &gt;

50

水酸基価とは、試料 1 g をアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数である。本発明における水酸基価は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

【 0 1 0 6 】

特級無水酢酸 2 5 . 0 g をメスフラスコ 1 0 0 m L に入れ、ピリジンを加えて全量を 1 0 0 m L にし、十分に振りまぜてアセチル化試薬を得る。得られたアセチル化試薬は、湿気、炭酸ガス等に触れないように、褐色びんにて保存する。

【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

下記に水酸基価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置 A T - 5 1 0 （京都電子工業株式会社製）

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型（京都電子工業株式会社製）

滴定装置用制御ソフトウェア：A T - W I N

滴定解析ソフト：T v i e w

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは下記のように行う。

滴定パラメーター

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：8 0 m L

滴定前の待ち時間：3 0 秒

滴定方向：自動

制御パラメーター

終点判断電位：3 0 d E

終点判断微分値：5 0 d E / d m L

終点検出範囲の設定：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

データ採取電位：4 m V

データ採取滴定量：0 . 5 m L

【 0 1 0 9 】

本試験；

粉碎した測定サンプル 2 . 0 0 g を 2 0 0 m L 丸底フラスコに精秤し、これに前記のアセチル化試薬 5 . 0 0 m L を、ホールピペットを用いて正確に加える。この際、試料がアセチル化試薬に溶解しにくいときは、特級トルエンを少量加えて溶解する。

【 0 1 1 0 】

フラスコの口に小さな漏斗をのせ、9 7 のグリセリン浴中にフラスコ底部 1 c m を浸して加熱する。このときフラスコの首の温度が浴の熱を受けて上昇するのを防ぐため、丸い穴をあけた厚紙をフラスコの首の付根にかぶせることが好ましい。

【 0 1 1 1 】

1 時間後、グリセリン浴からフラスコを取り出して放冷する。放冷後、漏斗から水 1 . 0 0 m L を加えて振り動かして無水酢酸を加水分解する。さらに完全に加水分解するため、再びフラスコをグリセリン浴中で 1 0 分間加熱する。放冷後、エチルアルコール 5 . 0 0 m L で漏斗およびフラスコの壁を洗う。

## 【0112】

得られたサンプルを250mLのトルビーカーに移し、トルエン/エタノール(3:1)の混合溶液100mLを加え、1時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

空試験；

試料を用いない以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

得られた結果を下記式に代入して、水酸基価を算出する。

$$A = [ \{ (B - C) \times 28.05 \times f \} / S ] + D$$

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

10

## 【0113】

<重合体中の構造Bの含有量の測定方法>

重合体中の式(2)で示される構造Bの含有量( $\mu\text{mol/g}$ )の算出は、重合体中に含まれる硫黄元素量(ppm)を測定し、その硫黄元素量から算出することができる。具体的には、重合体を自動試料燃焼装置(装置名：イオンクロマトグラフ用前処理装置AQF-100型(装置仕様：オートポートコントローラーABC型、AQF-100、GA-100の一体型 株式会社ダイアインスツルメンツ製)に導入し、重合体を燃焼ガス化し、そのガスを吸収液( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、30ppmの水溶液)に吸収させる。次に、イオンクロマトグラフィー(装置名：イオンクロマトグラフICS2000、カラム：IONPACAS17、日本ダイオネクス株式会社製)により、吸収液中に含まれる $\text{SO}_4$ 量を測定することで重合体中に含まれる硫黄元素量(ppm)を算出する。得られた重合体中の硫黄元素量(ppm)より、重合体中の式(2)で示される構造Bの含有量( $\mu\text{mol}$ )を算出する。尚、構造Bの構造特定は、後述するNMRを用いた解析により行うことができる。

20

## 【0114】

<トナー中の構造Bの含有量の測定方法>

構造Bのトナー1g当たりの含有量( $\mu\text{mol/g}$ )は、トナー中に含まれる硫黄元素量(ppm)を測定し、その硫黄元素量から算出することができる。測定は上述の<重合体中の構造Bの含有量の測定方法>において、測定対象を重合体からトナーに変更した以外は同様で行うことができる。

30

## 【0115】

<重合体並びに重合性単量体の構造分析>

構造A及び構造Bを有する重合体及び重合性単量体の構造は、核磁気共鳴装置( $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR)並びにFT-IRスペクトルを用いて決定し、重合体中の式(1)で示される構造Aの含有量( $\mu\text{mol/g}$ )を算出することができる。以下に本発明に用いる装置について記す。

(i)  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR

日本電子製FT-NMR JNM-EX400(使用溶媒 重クロロホルム)

40

(ii) FT-IRスペクトル

Nicolet社製 AVATAR360FT-IR

## 【0116】

<トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 $\mu\text{m}$ のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャン

50

ネル数 2 万 5 千チャンネルで行う。

【0117】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が 1 質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

【0118】

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。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 10.0 μm」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを 1600 μA に、ゲインを 2 に、電解液を ISOTON II に設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを 256 粒径ピンに、粒径範囲を 2 μm から 60 μm までに設定する。

10

具体的な測定法は以下の通りである。

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

20

（2）ガラス製の 100 mL 平底ビーカーに前記電解水溶液 30 mL を入れる。この中に分散剤として「コンタミノン N」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる pH 7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の 10 質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で 3 質量倍に希釈した希釈液を 0.3 mL 加える。

（3）発振周波数 50 kHz の発振器 2 個を、位相を 180 度ずらした状態で内蔵し、電気的出力 120 W の超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に 3.3 L のイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノン N を 2 mL 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。

30

（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 10 mg を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに 60 秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が 10 以上 40 以下となる様に適宜調節する。

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

（7）測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径（D4）および個数平均粒径（D1）を算出する。尚、前記専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値（算術平均）」画面の「平均径」が重量平均粒径（D4）であり、前記専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値（算術平均）」画面の「平均径」が個数平均粒径（D1）である。

40

【実施例】

【0119】

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

式（5）で示される重合性単量体の製造例を以下に示す。

【0120】

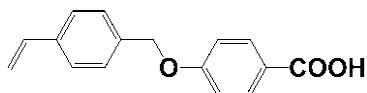
<化合物 5 A の合成例>

50

p - ヒドロキシ安息香酸 100.0 g をメタノール 710 mL に溶解させた。この溶解液に炭酸カリウム 147.8 g を加えて 67 に加熱した。4 - (クロロメチル) スチレン 113.8 g を p - ヒドロキシ安息香酸が入った溶解液に滴下し、67 にて 12 時間反応させた。得られた反応液を冷却してから、濾過し、濾液中のメタノールを減圧留去して析出物を得た。析出物を pH = 2 の水に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、水洗してから、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下、酢酸エチルを留去することにより析出物を得た。この析出物をメタノールに溶解させ水に滴下し、再沈殿、ろ過回収することで析出物を得た。この再沈殿操作を 2 回行い、得られた析出物を 80 にて 48 時間乾燥させることで、下記構造を有する化合物 5 A を 63.5 g 得た。

【0121】

【化10】



(化合物 5 A)

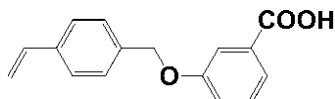
【0122】

< 化合物 5 B の合成例 >

3 - ヒドロキシ安息香酸 281.9 g をメタノール 2 L に溶解させ、炭酸カリウム 414.4 g を加えて 60 に加熱した。この溶解液に 4 - (クロロメチル) スチレン 353.4 g を加えて、還流下、3 時間反応させた。得られた反応液を冷却し、メタノールを減圧留去し、残渣を得た。得られた残渣を pH = 3 の水に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、有機層を飽和食塩水に水洗してから、減圧下、酢酸エチルを留去後、酢酸エチル中で再結晶を行った。得られた析出物を 60 にて 24 時間乾燥させることで、下記構造を有する化合物 5 B を 261.1 g 得た。

【0123】

【化11】



(化合物 5 B)

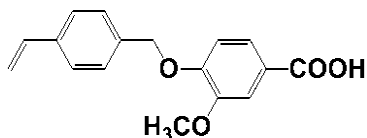
【0124】

< 化合物 5 C の合成例 >

3 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ安息香酸 168.2 g をメタノール 1000 mL に溶解させた。この溶解液に炭酸カリウム 207.3 g を加えて 60 に加熱した。4 - (クロロメチル) スチレン 176.7 g を 3 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ安息香酸が入った溶解液に滴下し、還流下、4 時間反応させた。得られた反応液を冷却し、メタノールを減圧留去し、残渣を得た。得られた残渣を pH = 3 の水に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、有機層を飽和食塩水に水洗してから、減圧下、酢酸エチルを留去後、酢酸エチル中で再結晶を行った。得られた析出物を 60 にて 24 時間乾燥させることで、下記構造を有する化合物 5 C を 115.0 g 得た。

【0125】

【化12】



(化合物 5 C)

【0126】

< 化合物 5 D の合成例 >

3 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ安息香酸を 3 - ヒドロキシ - 3 - メチル安息香酸 152

10

20

30

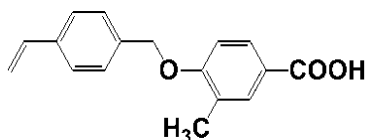
40

50

． 1 g に変更すること以外は、化合物 A - 3 と同じ方法で、下記構造を有する化合物 5 D を得た。

【 0 1 2 7 】

【 化 1 3 】



( 化合物 5 D )

【 0 1 2 8 】

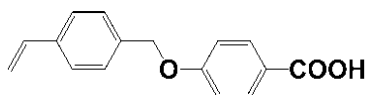
10

< 化合物 5 E の合成例 >

4 - ( クロロメチル ) スチレンを 3 - ( クロロメチル ) メチルスチレンと 4 - ( クロロメチル ) スチレンの混合物 ( A G C セイケミカル社製、商品名「 C M S - P 」) に変更すること以外は、化合物 5 A の合成と同じ方法で、下記構造を有する化合物 5 E を得た。

【 0 1 2 9 】

【 化 1 4 】



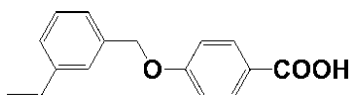
( 化合物 5 E )

20

及び

【 0 1 3 0 】

【 化 1 5 】



の混合物

【 0 1 3 1 】

< 化合物 5 F >

比較例に用いる重合性単量体として、下記構造を有する 4 - ビニル安息香酸 ( 化合物 5 F ) を用いた。

30

【 0 1 3 2 】

【 化 1 6 】



( 化合物 5 F )

【 0 1 3 3 】

< 化合物 5 G >

比較例に用いる重合性単量体として、下記構造を有する 4 - ビニル安息香酸ナトリウム ( 化合物 5 G ) を用いた。

40

【 0 1 3 4 】

【 化 1 7 】



( 化合物 5 G )

【 0 1 3 5 】

次に、式 ( 6 ) で示される重合性単量体の製造例を以下に示す。

【 0 1 3 6 】

< 化合物 6 A >

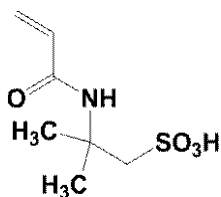
構造 B を有する重合性単量体として、下記構造を有する 2 - アクリルアミド - 2 - メチ

50

ルプロパンスルホン酸（化合物 6 A）を用いた。

【 0 1 3 7 】

【 化 1 8 】



（化合物 6 A）

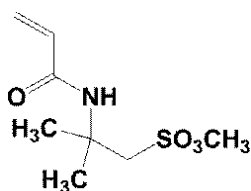
【 0 1 3 8 】

< 化合物 6 B の合成例 >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器に、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 1 5 0 0 g、トリメチルオルトフォルメート 2 0 6 0 g、p - ベンゾキノン 1 . 5 0 g を仕込み、8 0 °C で 5 時間反応させた。反応混合物を冷却し、減圧濃縮を行った。析出した結晶をろ過後、水 5 L に加え、分散洗浄後、ろ過し、水 2 . 5 L で 2 回洗浄を行った。得られた結晶を 3 0 °C で順風乾燥させた後、ヘキサン 4 L で分散洗浄し、ろ過した。得られた結晶を 3 0 °C で減圧乾燥させて、下記構造で示される 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸メチル（化合物 6 B）を 1 0 6 3 g 得た。

【 0 1 3 9 】

【 化 1 9 】



（化合物 6 B）

【 0 1 4 0 】

< 化合物 6 C の合成例 >

攪拌機、温度計、窒素導入管を付した反応容器に、2 - アミノ - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸 7 8 8 g、トリエチルアミン 6 4 2 g、テトラヒドロフラン 4 L を仕込み、5 °C 以下でメタクリル酸クロライド 3 5 2 g を 1 5 分かけて滴下した。5 °C 以下に保持したまま 6 時間攪拌させた。5 °C 以下に保持しながら反応混合物に濃塩酸 8 0 0 m L、水 1 2 . 8 L を注加して分液し、有機層を 2 % 塩酸 6 . 4 L で洗浄してから、水 6 . 4 L で 3 回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮し、結晶を得た。得られた結晶を攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器に仕込み、トリメチルオルトフォルメート 1 6 8 0 g、p - ベンゾキノン 1 . 5 0 g を仕込み、8 0 °C で 1 0 時間反応させた。反応混合物を冷却し、減圧濃縮を行った。析出した結晶をろ過後、水 5 L に加え、分散洗浄後、ろ過し、水 2 . 5 L で 2 回洗浄を行った。得られた結晶を 3 0 °C で順風乾燥させた後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル 5 k g、移動相ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1）にて精製し、下記構造 6 C で示される 2 - アクリルアミド - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸メチル（化合物 6 C）を 3 8 3 g 得た。

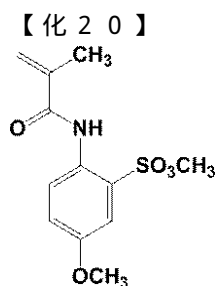
【 0 1 4 1 】

10

20

30

40



(化合物 6 C)

【 0 1 4 2】

10

< 重合体 1 の製造例 >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にトルエン 60.00 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

【 0 1 4 3】

次に、以下の重合性単量体及び溶媒を混合し、重合性単量体混合液を調製した。

【 0 1 4 4】

モノマー組成、混合比

・化合物 5 A	6.0 部	
・化合物 6 A	6.0 部	
・スチレン	88.0 部	20
・トルエン	60.0 部	

この重合性単量体混合液に、トルエン 60.0 部と重合開始剤として *tert*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート(日本油脂株式会社製、商品名パーブチル I) 6.6 部の混合溶液を滴下した。110 で 5 時間攪拌し、室温まで冷却した。得られた重合体含有組成物をメタノール 1400 部、アセトン 10 部の混合溶液に、攪拌下、10 分間で滴下し、樹脂組成物を沈殿・晶析させた。得られた樹脂組成物をろ過し、メタノール 200 部で 2 回洗浄した。得られた樹脂粉末を減圧下、90 で乾燥し、重合体 1 を得た。得られた重合体 1 について、NMR 測定、酸価測定、硫黄量測定、GPC 測定することで重合体中の重合体中の構造 A 及び構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) 及び分子量を確認した。重合体 1 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

30

【 0 1 4 5】

< 重合体 2 乃至 11 の製造例 >

モノマー組成、混合比、重合開始剤の *t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの部数を、表 2 に記載の通りに変更すること以外は重合体 1 の製造例と同様の方法で、重合体 2 乃至 11 及びを得た。重合体 2 乃至 11 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

【 0 1 4 6】

< 重合体 12 の製造例 >

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、プロピレングリコール 95.0 部、テレフタル酸 103.8 部、トリメリット酸 5 部、アジピン酸 14.0 部、無水マレイン酸 24.0 部および縮合触媒としてテトラステアリルチタネート 2.0 部を入れ、230 で窒素気流下にて生成する水を留去しながら 6 時間反応させた。次いで 5 乃至 20 mmHg の減圧下で 8 時間反応させ、不飽和ポリエステル樹脂 1 を得た。この不飽和ポリエステル樹脂 1 の物性は、酸価 34.0 mg KOH/g、水酸基価 8.5 mg KOH/g、 $M_n$  は 2700、 $M_w$  は 5100 であった。

40

【 0 1 4 7】

一方、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、トルエン 200 部、前記不飽和ポリエステル樹脂 1 を 100 部仕込み窒素気流下 50 で攪拌した。

・化合物 5 A	8.0 部	
・化合物 6 A	8.0 部	50

- ・ スチレン 40 . 0 部
- ・ トルエン 50 . 0 部

上記単量体の混合液に、さらに重合開始剤として *t* - ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート (75%炭化水素系溶媒希釈品) を 4 . 0 部混合し、前記反応容器に 30 分間かけて滴下した。110 で 5 時間攪拌し、室温まで冷却する。得られる重合体含有組成物をメタノール 2800 部、アセトン 20 部の混合溶液に、攪拌下、10 分間で滴下し、樹脂組成物を沈殿・晶析させる。得られる樹脂組成物をろ過し、メタノール 300 部で 2 回洗浄する。得られる樹脂粉末を減圧下、60 で 10 時間乾燥し、重合体 12 を得た。

#### 【0148】

10

得られた重合体 12 について、NMR 測定、酸価測定、硫黄量測定、GPC 測定することで重合体中の重合体中の構造 A 及び構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) 及び分子量を確認した。重合体 12 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

#### 【0149】

< 重合体 13 の製造例 >

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、プロピレングリコール 100 . 0 部、テレフタル酸 103 . 8 部、無水トリメリット酸 5 . 0 部、アジピン酸 8 . 0 部および縮合触媒としてテトラステアリルチタネート 2 . 0 部を入れ、230 で窒素気流下に生成する水を留去しながら 5 時間反応させた。次いで 5 乃至 20 mmHg の減圧下で 8 時間反応させ、ポリエステル樹脂 2 を得た。このポリエステル樹脂 2 の物性は、酸価 34 . 5 mg KOH/g、水酸基価 7 . 8 mg KOH/g、Mn は 2400、Mw は 4300 であった。

20

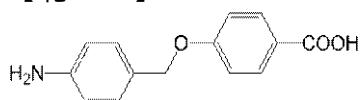
#### 【0150】

次に冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、ポリエステル樹脂 3 を 100 部、2 - アミノ - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸を 7 部入れ、ピリジン 380 部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 135 部を加え、120 で 6 時間加熱する。反応終了後、エタノール 500 部に再沈殿して回収した。次に、1 mol/L 塩酸 200 部を用いて 2 回洗浄を行い、更に水 200 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥することでポリエステル樹脂 3 を得た。次に冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、ポリエステル樹脂 3 を 100 部、下記式 (8) で表わされる化合物を 10 部入れ、ピリジン 380 部を加えて攪拌してから、亜リン酸トリフェニル 135 部を加え、120 で 6 時間加熱する。反応終了後、エタノール 500 部に再沈殿して回収する。次に、1 mol/L 塩酸 200 部を用いて 2 回洗浄を行い、更に水 200 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで重合体 13 を得た。得られた重合体 13 について、NMR 測定、酸価測定、硫黄量測定、GPC 測定することで重合体中の重合体中の構造 A 及び構造 B の含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) 及び分子量を確認した。重合体 13 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

30

#### 【0151】

#### 【化 21】



40

式 (8)

#### 【0152】

< 比較例用重合体 14 の製造例 >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にトルエン 60 . 00 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

#### 【0153】

次に、以下の重合性単量体及び溶媒を混合し、重合性単量体混合液を調製した。

モノマー組成、混合比

50

- ・化合物 5 F 6 . 0 部
- ・スチレン 9 4 . 0 部
- ・トルエン 6 0 . 0 部

この重合性単量体混合液に、トルエン 6 0 . 0 部と重合開始剤として *tert*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート（日本油脂株式会社製、商品名パーブチル I）6 . 6 部の混合溶液を滴下した。1 1 0 で 5 時間攪拌し、室温まで冷却した。得られた重合体含有組成物をメタノール 1 4 0 0 部、アセトン 1 0 部の混合溶液に、攪拌下、1 0 分間で滴下し、樹脂組成物を沈殿・晶析させた。得られた樹脂組成物をろ過し、メタノール 2 0 0 部で 2 回洗浄した。得られた樹脂粉末を減圧下、9 0 で乾燥し、比較用重合体 1 4 を得た。得られた比較用重合体 1 4 について、NMR 測定、酸価測定、GPC 測定することによって重合体中の構造 A の含有量（ $\mu\text{mol/g}$ ）及び分子量を確認した。比較例用重合体 1 4 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

10

#### 【 0 1 5 4 】

< 比較例用重合体 1 5 の製造例 >

モノマー組成、混合比、重合開始剤の *t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの部数を、表 2 に記載の通りに変更すること以外は重合体 1 4 の製造例と同様の方法で、比較例用重合体 1 5 を得た。比較例用重合体 1 5 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

#### 【 0 1 5 5 】

< 比較例用重合体 1 6 の製造例 >

20

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にトルエン 6 0 . 0 0 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

#### 【 0 1 5 6 】

次に、以下の重合性単量体及び溶媒を混合し、重合性単量体混合液を調製した。

モノマー組成、混合比

- ・化合物 6 A 6 . 0 部
- ・スチレン 9 4 . 0 部
- ・トルエン 6 0 . 0 部

この重合性単量体混合液に、トルエン 6 0 . 0 部と重合開始剤として *tert*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート（日本油脂株式会社製、商品名パーブチル I）6 . 6 部の混合溶液を滴下した。6 0 で 8 時間攪拌し、室温まで冷却した。得られた重合体含有組成物をメタノール 1 4 0 0 部、アセトン 1 0 部の混合溶液に、攪拌下、1 0 分間で滴下し、樹脂組成物を沈殿・晶析させた。得られた樹脂組成物をろ過し、メタノール 2 0 0 部で 2 回洗浄する。得られる樹脂粉末を減圧下、9 0 で乾燥し、比較例用重合体 1 6 を得た。

30

#### 【 0 1 5 7 】

得られた比較例用重合体 1 6 について、NMR 測定、酸価測定、硫黄量測定、GPC 測定することによって重合体中の構造 B の含有量（ $\mu\text{mol/g}$ ）及び分子量を確認した。比較例用重合体 1 6 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

#### 【 0 1 5 8 】

40

【表 2】

重合体	式(5)で示される 重合性単量体		式(6)で示される 重合性単量体		ビニル系 重合性単量体1		ビニル系 重合性重合体2		ト-ブチルパーオキシ イソプロピル モノカーボネート
	構造	添加量(部)	構造	添加量(部)	構造	添加量(部)	構造	添加量(部)	添加量(部)
重合体1	5A	6.0	6A	6.0	スチレン	88.0			6.6
重合体2	5A	2.0	6B	15.0	スチレン	75.0	アクリル酸ブチル	8.0	6.6
重合体3	5A	1.0	6B	15.0	スチレン	84.0			6.6
重合体4	5A	24.0	6A	2.0	スチレン	74.0			6.6
重合体5	5A	30.0	6A	2.0	スチレン	68.0			6.6
重合体6	5B	6.0	6A	6.0	スチレン	88.0			2.2
重合体7	5C	6.0	6A	6.0	スチレン	78.0	2-エチルヘキシルア クリレート	10.0	6.6
重合体8	5D	6.0	6A	6.0	スチレン	88.0			11.0
重合体9	5E	6.0	6C	6.0	スチレン	88.0			8.8
重合体10	5A	4.0	6A	8.0	スチレン	73.0	アクリル酸ブチル	15.0	6.6
重合体11	5A	2.0	6A	2.0	スチレン	81.0	2-エチルヘキシルア クリレート	15.0	6.6
比較例用 重合体14	5F	6.0			スチレン	94.0			6.6
比較例用 重合体15	5G	6.0			スチレン	94.0			6.6
比較例用 重合体16			6A	6.0	スチレン	94.0			6.6

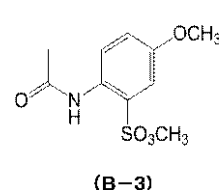
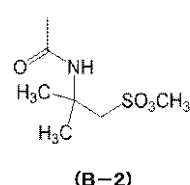
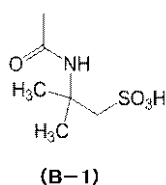
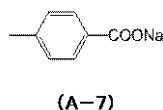
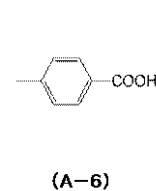
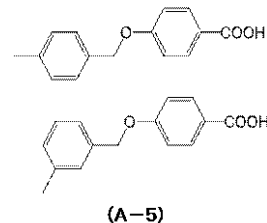
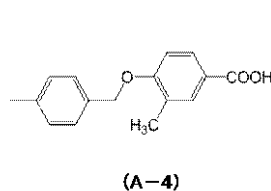
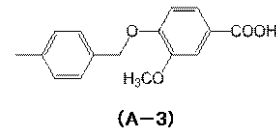
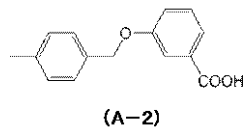
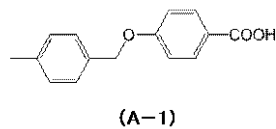
【 0 1 5 9 】

10

20

【表 3】

重合体	重合体	重合体中の構造A		重合体中の構造B			分子量		主鎖
	酸価 (mgKOH/g)	構造	含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	構造	硫黄量 (wt%)	含有量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	Mw	Mw/Mn	
重合体1	29.5	下記式(A-1)	238.8	下記式(B-1)	0.920	286.9	51500	2.3	ビニル
重合体2	4.4	下記式(A-1)	78.4	下記式(B-2)	2.180	679.9	47500	2.4	ビニル
重合体3	2.2	下記式(A-1)	39.2	下記式(B-2)	2.157	672.7	48200	2.4	ビニル
重合体4	58.4	下記式(A-1)	944.0	下記式(B-1)	0.310	96.7	52500	2.3	ビニル
重合体5	71.5	下記式(A-1)	1180.3	下記式(B-1)	0.301	93.9	48500	2.4	ビニル
重合体6	29.4	下記式(A-2)	235.7	下記式(B-1)	0.924	288.2	98500	2.6	ビニル
重合体7	28.1	下記式(A-3)	210.1	下記式(B-1)	0.932	290.7	49600	2.3	ビニル
重合体8	28.8	下記式(A-4)	223.2	下記式(B-1)	0.930	290.0	21100	2.4	ビニル
重合体9	13.2	下記式(A-5)	235.2	下記式(B-3)	0.680	212.1	31200	2.1	ビニル
重合体10	30.5	下記式(A-1)	155.2	下記式(B-1)	1.245	388.3	49300	2.4	ビニル
重合体11	9.8	下記式(A-1)	78.6	下記式(B-1)	0.308	96.1	54100	2.2	ビニル
重合体12	58.5	下記式(A-1)	215.5	下記式(B-1)	0.649	202.4	7200	2.4	ポリエステル
重合体13	34.7	下記式(A-1)	250.0	下記式(B-3)	0.990	308.7	4800	2.5	ポリエステル
比較例用 重合体14	22.7	下記式(A-6)	404.5	—	—	—	47500	2.4	ビニル
比較例用 重合体15	0	下記式(A-7)	352.8	—	—	—	46500	2.4	ビニル
比較例用 重合体16	16.2	—	—	下記式(B-1)	0.926	288.8	12000	2.4	ビニル



## 【0160】

&lt;実施例1&gt;

トナーの製造例：

(顔料分散ペースト1の作製)

・スチレン 80.0部  
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 14.0部  
 上記材料を容器中でよくブレミックスしてから、それを20以下に保ったままビーズミルで5時間分散し、顔料分散ペースト1を作製した。

## 【0161】

(トナー粒子の作製)

イオン交換水1150部に0.1モル/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液390部を投入し、60に加温してから、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて、11000rpmにて攪拌した。これに1.0モル/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液を58部添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散媒体1を得た。

- ・顔料分散ペースト 1 38.0部
- ・スチレン 34.0部
- ・n-ブチルアクリレート 15.0部
- ・パラフィンワックス(HNP-7:日本精蠟製) 8.00部
- ・飽和ポリエステル樹脂 4 5.00部
- (テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA共重合体、酸価11mg KOH/g、Mw:15500)
- ・重合体 1 1.00部

これらを60に加温し、熔融、分散して単量体混合物とした。さらに、60に保持しながら、重合開始剤として、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5.00部加えて溶解し、重合性単量体組成物1を調製した。

#### 【0162】

上記分散媒体2に、上記重合性単量体組成物1を投入した。60で、窒素雰囲気とし、クレアミックスを用いて10000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ60で5時間反応させてから、80で5時間攪拌し、重合を終了した。室温まで冷却させてから、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥することによりトナー粒子を得た。さらに得られたトナー粒子に対して、2 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を選別するように分級を行い、トナー粒子1を調製した。

#### 【0163】

上記トナー粒子1を100部に対して、BET200 $\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1.00部をヘンシェルミキサーにより外添してトナー1を得た。得られたトナーの物性を表4に示す。また、以下のようにトナーの評価を行った。トナー評価結果を表5及び表6に示す。

#### 【0164】

<トナーの飽和帯電量の評価>

下記のように二成分現像剤を作製した。

#### 【0165】

(キャリアの作製)

以下のように個数平均粒径0.25 $\mu\text{m}$ のマグネタイト粉と、個数平均粒径0.60 $\mu\text{m}$ のヘマタイト粉の親油化処理を行う。具体的には、4.0質量%のシラン系カップリング剤(3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン)を混合し、容器内で、100以上で高速混合攪拌を行った。

- ・フェノール 10.0部
- ・ホルムアルデヒド溶液 6.0部
- (ホルムアルデヒド40%、メタノール10%、水50%)・親油化処理したマグネタイト 63.0部
- ・親油化処理したヘマタイト 21.0部

上記材料と、28%アンモニア水5部、水10部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら30分間で85まで昇温・保持し、3時間重合反応させて硬化させた。その後、30まで冷却し、更に水を添加し、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾する。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)、60で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

#### 【0166】

コート樹脂として、メチルメタクリレートとパーフルオロアルキル基( $m=7$ )を有するメチルメタクリレートの共重合体(共重合比8:1 重量平均分子量45,000)を用いた。該コート樹脂100部に、粒径290nmのメラミン粒子を6部、比抵抗 $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ で粒径30nmのカーボン粒子を2部加え、超音波分散機で30分間分散させた。更に、コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5部となるようにメチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒コート溶液を作製した(溶液濃度10質量%)。

## 【 0 1 6 7 】

このコート溶液を、剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却、解砕した。その後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径  $33 \mu\text{m}$ 、真比重  $3.53 \text{ g/cm}^3$ 、見かけ比重  $1.84 \text{ g/cm}^3$ 、磁化の強さ  $42 \text{ Am}^2/\text{kg}$  のキャリアを得た。

## 【 0 1 6 8 】

トナー 1 と、得られたキャリアとを、トナー濃度 6.0 質量%になるよう混合し、二成分現像剤とした。得られた二成分現像剤を 50.0 g 計りとり、23、60% Rh の環境下で 2 日間放置した。その後、50 ml のポリ容器に入れ、振とう器 (YS-LD: (株)ヤヨイ製) で、1 秒間に 2 往復のスピードで 4 分間振とうを行い、図 1 の装置を用いて帯電量を測定した。これを飽和帯電量とした。

10

## 【 0 1 6 9 】

< 帯電の立ち上がり性の評価 >

前述の 23、60% Rh の環境下で 2 日間放置した二成分現像剤を 50.0 g 計りとり、50 ml のポリ容器に入れた。これを振とう器 (YS-LD: (株)ヤヨイ製) で、1 秒間に 2 往復のスピードで 90 秒間振とうを行い、図 1 の装置を用いて帯電量を測定した。180 回振とう時の飽和帯電量に対する帯電の立ち上がり (%) を下記式により算出した。

帯電の立ち上がり性 (%) =

20

$\{ 90 \text{ 秒間振とう時の帯電量 (mC/kg)} / \text{飽和帯電量 (mC/kg)} \} \times 100$

以下の基準で評価する。

A ランク: 90% 以上

B ランク: 80% 以上 90% 未満

C ランク: 70% 以上 80% 未満

D ランク: 70% 未満

## 【 0 1 7 0 】

< 高温高湿環境下での放置特性の評価 >

前述の 23、60% Rh の環境下で 2 日間放置した二成分現像剤を各々 50.0 g 計りとり、これを 40 / 90% Rh の環境下で 1 日間放置及び 30 日放置した。その後、各々を 23、60% Rh の環境下で 2 日間放置した。その後、50 ml のポリ容器に入れた。これを振とう器 (YS-LD: (株)ヤヨイ製) で、1 秒間に 2 往復のスピードで 90 秒間振とうを行い、図 1 の装置を用いて帯電量を測定した。30 日放置後の摩擦帯電量を 1 日放置後の摩擦帯電量で除することを行い、以下の基準で評価した。

30

高温高湿下での放置特性 (%) =

$[ \{ 30 \text{ 日放置後の摩擦帯電量 (mC/kg)} - 1 \text{ 日放置後の摩擦帯電量 (mC/kg)} \} / 1 \text{ 日放置後の摩擦帯電量 (mC/kg)} ] \times 100$

A ランク: 5% 未満

B ランク: 5% 以上 10% 未満

C ランク: 10% 以上 15% 未満

D ランク: 15% 以上

40

## 【 0 1 7 1 】

< 画像出力試験 >

キヤノン製プリンター LBP7200C を用いて、各環境下にて画像評価を行った。なお、LBP7200C は、中間転写ユニット部にクリーニング部材を有さず、感光体ユニット部のクリーニング部材で一次及び二次転写残トナーを回収するシステムである。トナー 1 を 70 g 充填したものを上記プリンターのシアンステーションに装着し、その他にはダミーカートリッジを装着し、画像出力試験を実施した。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。

50

## 【 0 1 7 2 】

画像評価は、15 / 10 % R h ( 低温低湿環境、以下 L L 環境と略すことがある )、32.5 / 90 % R h ( 高温高湿環境、以下 H H 環境と略すことがある ) の各環境下で行った。各環境下において、印字率が 1 % の画像を出力する動作を繰り返し、出力枚数が 200 枚に到達する毎に各環境下で 1 週間放置した。その後、上記の様に 200 枚出力する工程を繰り返し、最終的には 4600 枚の画像出力を行い、以下の方法で評価を行った。

## 【 0 1 7 3 】

## ( 1 ) かぶりの評価

上記の画像出力試験において、1 週間放置後、毎回、白地部分を有する画像を 1 枚ずつ出力した。その後、すべての白地部分を有する画像について、白地部分を有する画像の白地部分の白色度 ( 反射率  $D_s$  ( % ) ) と転写紙の白色度 ( 平均反射率  $D_r$  ( % ) ) の差から、かぶり濃度 ( % ) (  $= D_r$  ( % ) -  $D_s$  ( % ) ) を算出した。なお、白色度は、「 R E F L E C T M E T E R M O D E L T C - 6 D S 」 ( 東京電色社製 ) により測定した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。かぶりは、評価毎において、最悪であったものについて、以下のランク付けを行った。

A : かぶり濃度が 0.3 % 未満である。

B : かぶり濃度が 0.3 % 以上 0.8 % 未満である。

C : かぶり濃度が 0.8 % 以上 1.3 % 未満である。

D : かぶり濃度が 1.3 % 以上である。

## 【 0 1 7 4 】

## ( 2 ) 画像濃度安定性

画像濃度は、カラー反射濃度計 ( X - R I T E 404 A m a n u f a c t u r e d b y X - R i t e C o . ) で測定した。上記の画像出力試験において、1 週間放置後に、毎回、ベタ画像を 1 枚ずつ出力し、各画像の濃度を測定した。得られた画像濃度の内、濃度が最大のものと最小のものとの差を求め以下の評価基準に基づいて示した。

A : 画像濃度差が 0.1 以下である。

B : 画像濃度差が 0.1 より大きく、0.3 以下である。

C : 画像濃度差が 0.3 より大きく、0.5 以下である。

D : 画像濃度差が 0.5 より大きい。

## 【 0 1 7 5 】

## ( 3 ) 細線再現性 ( 画質 )

画質の観点から、細線再現性の評価を行った。上記画像出力において、4600 枚の画像出力後、線幅 3 ピクセルの格子模様が A4 用紙全面に印刷された画像 ( 印字面積比率 4 % ) を印刷し、細線再現性を評価した。3 ピクセルの線幅は理論上 127  $\mu$  m である。画像の線幅をマイクロスコプ V K - 8500 ( キーエンス製 ) で測定する。無作為に 5 点選んで線幅を測定し、最小値と最大値を除いた 3 点の平均値を  $d$  (  $\mu$  m ) としたとき、細線再現性指数として下記の  $L$  を定義する。

$$L (\mu m) = | 127 - d |$$

$L$  は理論上の線幅 127  $\mu$  m と、出力された画像上の線幅  $d$  との差を定義したものである。 $d$  は 127 より大きくなる場合と、小さくなる場合とがあるため、差の絶対値として定義している。 $L$  が小さいほど優れた細線再現性を示す。

## 【 0 1 7 6 】

## ( 評価基準 )

A :  $L$  が 0  $\mu$  m 以上 5  $\mu$  m 未満。

B :  $L$  が 5  $\mu$  m 以上 15  $\mu$  m 未満。

C :  $L$  が 15  $\mu$  m 以上 30  $\mu$  m 未満。

D :  $L$  が 30  $\mu$  m 以上。

## 【 0 1 7 7 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

10

20

30

40

50

実施例 1 において用いる重合体 1 の部数を 0 . 5 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 2 を得た。

【 0 1 7 8 】

< 実施例 3 >

実施例 1 において用いる重合体 1 の部数を 4 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 3 を得た。

【 0 1 7 9 】

< 実施例 4 >

実施例 1 において用いる重合体 1 の部数を 0 . 1 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 4 を得た。

【 0 1 8 0 】

< 実施例 5 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 2 の重合体 2 に変更し、部数を 1 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 5 を得た。

【 0 1 8 1 】

< 実施例 6 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 3 の重合体 3 に変更し、部数を 1 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 6 を得た。

【 0 1 8 2 】

< 実施例 7 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 4 の重合体 4 に変更し、部数を 1 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 7 を得た。

【 0 1 8 3 】

< 実施例 8 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 5 の重合体 5 に変更し、部数を 1 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 8 を得た。

【 0 1 8 4 】

< 実施例 9 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 6 の重合体 6 に変更し、部数を 1 . 0 0 部とすることを除いて、実施例 1 と同様に製造し、トナー 9 を得た。

【 0 1 8 5 】

< 実施例 1 0 >

( 顔料分散ペースト 2 の作製 )

- ・ スチレン 8 0 . 0 部
- ・ カーボンブラック 1 4 . 0 部

上記材料を容器中でよくブレミックスしてから、それを 2 0 以下に保ったままビーズミルで 4 時間分散し、顔料分散ペースト 2 を作製した。

【 0 1 8 6 】

( トナー粒子の作製 )

イオン交換水 1 2 0 0 部に 0 . 1 モル / リットル -  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 3 5 0 部を投入し、6 0 に加温してから、クレアミックス ( エム・テクニク社製 ) を用いて 1 1 , 0 0 0 r p m にて攪拌した。これに 1 . 0 モル / リットル -  $\text{CaCl}_2$  水溶液 5 2 部を添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を含む分散媒体 2 を得た。

- ・ 顔料分散ペースト 2 3 8 . 0 部
- ・ スチレン 3 0 . 0 部
- ・ n - ブチルアクリレート 1 7 . 0 部
- ・ エステルワックス 1 0 . 0 部

( 主成分  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、融点 6 8 . 6 )

- ・ 飽和ポリエステル樹脂 5 5 . 0 0 部

( テレフタル酸 - プロピレンオキシド変性ビスフェノール A 共重合体、酸価 1 1 m g K

10

20

30

40

50

OH / g、Mw 14800)

・重合体7 1.00部

これらを60 に加温し、溶解・分散して単量体混合物とする。さらに60 に保持しながら、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5.00部を加えて溶解し、重合性単量体組成物2を調製した。

【0187】

上記分散媒体2に、上記重合性単量体組成物2を投入した。60 で、窒素雰囲気とし、クレアミックスを用いて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物2を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ60 で5時間反応させてから、80 で5時間攪拌し、重合を終了する。室温まで冷却させてから、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過・水洗・乾燥し、さらに、トナーの製造例1と同様にして、分級を行いトナー粒子10を得、トナー粒子10に疎水性シリカ微粉体を外添することで、トナー10を得た。

【0188】

<実施例11>

実施例1において用いる着色剤のC.I.ピグメントブルー15:3を、キナクリドン(C.I. Pigment Violet 19)、部数を14.0部に、重合体1を製造例8で得られる重合体8に変更し、部数を1.000部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー11を得た。

【0189】

<実施例12>

実施例1において用いる重合体1を製造例9の重合体9に変更し、部数を1.00部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー12を得た。

【0190】

<実施例13>

実施例1において用いる重合体1を製造例10の重合体10に変更し、部数を1.00部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー13を得た。

【0191】

<実施例14>

実施例1において用いる重合体1を製造例11の重合体11に変更し、部数を1.00部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー14を得た。

【0192】

<実施例15>

実施例1において用いる重合体1を製造例12の重合体12に変更し、部数を1.00部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー15を得た。

【0193】

<実施例16>

実施例1において用いる重合体1を製造例13の重合体13に変更し、部数を1.00部とすることを除いて、実施例1と同様にして製造し、トナー16を得た。

【0194】

<実施例17>

飽和ポリエステル樹脂6の作製:

・ビスフェノールA・プロピレンオキサイド2.2モル付加物	1200.0部
・ビスフェノールA・エチレンオキサイド2.2モル付加物	475.0部
・テレフタル酸	250.0部
・無水トリメリット酸	190.0部
・フマル酸	290.0部
・酸化ジブチル錫	0.1部

をガラス製の4リットルの4ツ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けマントルヒーター内に置く。窒素雰囲気下で、220 で5時間反

10

20

30

40

50

応させ、ポリエステル樹脂 5 を得た。

- |                              |        |
|------------------------------|--------|
| ・飽和ポリエステル樹脂 6                | 89.5 部 |
| ・C.I.ピグメントブルー 15 : 3         | 5.50 部 |
| ・パラフィンワックス (HNP - 7 : 日本精蠟製) | 5.00 部 |
| ・重合体 1                       | 1.00 部 |

上記トナー材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行ってから、二軸式押出機で熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粒径約 1 ~ 2 mm 程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して、トナー粒子 17 を得た。さらに、トナーの製造例 1 と同様にして、トナー粒子 17 に疎水性シリカ微粉体を外添することで、トナー 17 を得た。

10

#### 【0195】

##### < 実施例 18 >

実施例 17 において用いる重合体 1 を製造例 5 の重合体 5 に変更し、部数を 1.00 部とすることを除いて、実施例 17 と同様にして製造し、トナー 18 を得た。

#### 【0196】

##### < 比較例 1 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 14 の比較例用重合体 14 に変更し、部数を 1.00 部とすることを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、比較例用トナー 19 を得た。

#### 【0197】

20

##### < 比較例 2 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 15 の比較例用重合体 15 に変更し、部数を 1.00 部とすることを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、比較例用トナー 20 を得た。

#### 【0198】

##### < 比較例 3 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 16 の比較例用重合体 16 に変更し、部数を 1.00 部とすることを除いて、実施例 1 と同様にして製造し、比較例用トナー 21 を得た。

#### 【0199】

30

【表 4】

	トナー	重合体	トナー中の 構造Bの含有量b ( $\mu\text{mol/g}$ )	トナー中の 構造Aと構造Bのモル比 a/b	トナー粒径 (D4) ( $\mu\text{m}$ )	トナー 製造方法
実施例1	トナー1	重合体1	2.87	0.83	6.8	懸濁重合
実施例2	トナー2	重合体1	1.43	0.83	6.7	懸濁重合
実施例3	トナー3	重合体1	11.01	0.83	6.7	懸濁重合
実施例4	トナー4	重合体1	0.28	0.83	6.8	懸濁重合
実施例5	トナー5	重合体2	6.71	0.12	6.7	懸濁重合
実施例6	トナー6	重合体3	6.71	0.06	6.8	懸濁重合
実施例7	トナー7	重合体4	0.97	9.76	6.6	懸濁重合
実施例8	トナー8	重合体5	0.94	12.57	6.7	懸濁重合
実施例9	トナー9	重合体6	2.81	0.82	6.8	懸濁重合
実施例10	トナー10	重合体7	2.84	0.72	6.7	懸濁重合
実施例11	トナー11	重合体8	2.90	0.77	6.8	懸濁重合
実施例12	トナー12	重合体9	2.09	1.11	6.9	懸濁重合
実施例13	トナー13	重合体10	3.84	0.40	6.5	懸濁重合
実施例14	トナー14	重合体11	13.32	0.82	6.7	懸濁重合
実施例15	トナー15	重合体12	2.00	1.06	6.8	懸濁重合
実施例16	トナー16	重合体13	3.06	0.81	6.7	懸濁重合
実施例17	トナー17	重合体1	2.87	0.83	6.6	粉碎法
実施例18	トナー18	重合体5	0.94	12.57	6.7	粉碎法
比較例1	トナー19	比較例用 重合体14	—	—	6.8	懸濁重合
比較例2	トナー20	比較例用 重合体15	—	—	6.7	懸濁重合
比較例3	トナー21	比較例用 重合体16	2.87	0	6.7	懸濁重合

【 0 2 0 0 】

10

20

30

【表 5】

	トナー	飽和帯電量 (mC/kg)	帯電の立ち上がり特性		高温高湿下での放置特性	
			立ち上がり(%)	ランク	放置特性(%)	ランク
実施例1	トナー1	102	92	A	3	A
実施例2	トナー2	76	90	A	2	A
実施例3	トナー3	125	91	A	4	A
実施例4	トナー4	65	90	A	4	A
実施例5	トナー5	110	84	B	6	B
実施例6	トナー6	108	78	C	9	B
実施例7	トナー7	86	85	B	3	A
実施例8	トナー8	84	82	B	3	A
実施例9	トナー9	100	90	A	4	A
実施例10	トナー10	104	92	A	3	A
実施例11	トナー11	98	91	A	4	A
実施例12	トナー12	100	90	A	3	A
実施例13	トナー13	110	90	A	4	A
実施例14	トナー14	135	87	B	4	A
実施例15	トナー15	95	84	B	5	B
実施例16	トナー16	90	82	B	6	B
実施例17	トナー17	98	87	B	6	B
実施例18	トナー18	94	78	C	9	B
比較例1	トナー19	70	65	D	13	C
比較例2	トナー20	74	63	D	12	C
比較例3	トナー21	72	61	D	17	D

【 0 2 0 1 】

10

20

30

【表 6】

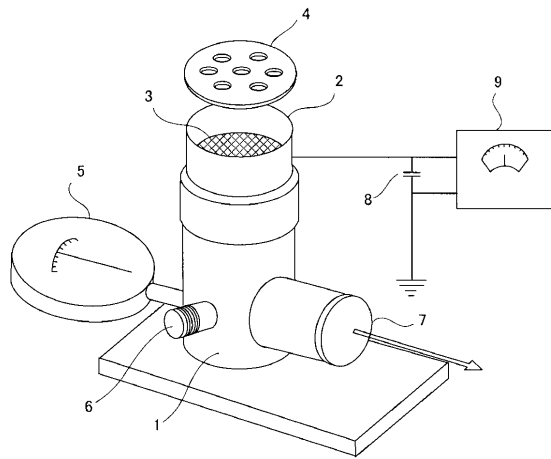
	トナー	かぶり濃度		画像濃度差		細線再現性	
		かぶり濃度 (%)	ランク	濃度差 (%)	ランク	L (μm)	ランク
実施例1	トナー1	0.1	A	0.1	A	2	A
実施例2	トナー2	0.2	A	0.1	A	3	A
実施例3	トナー3	0.2	A	0.1	A	2	A
実施例4	トナー4	0.3	B	0.2	B	4	A
実施例5	トナー5	0.6	B	0.2	B	4	A
実施例6	トナー6	0.7	B	0.3	B	5	B
実施例7	トナー7	0.2	A	0.2	B	3	A
実施例8	トナー8	0.7	B	0.3	B	4	A
実施例9	トナー9	0.2	A	0.2	B	4	A
実施例10	トナー10	0.1	A	0.1	A	2	A
実施例11	トナー11	0.2	A	0.1	A	3	A
実施例12	トナー12	0.1	A	0.1	A	3	A
実施例13	トナー13	0.1	A	0.1	A	2	A
実施例14	トナー14	0.2	A	0.2	B	4	A
実施例15	トナー15	0.3	B	0.2	B	7	B
実施例16	トナー16	0.6	B	0.3	B	10	B
実施例17	トナー17	0.3	B	0.1	A	8	B
実施例18	トナー18	1.1	C	0.3	B	12	B
比較例1	トナー19	1.5	D	1.0	D	28	D
比較例2	トナー20	1.7	D	1.2	D	30	D
比較例3	トナー21	1.4	D	0.8	D	27	C

【符号の説明】

【0202】

- 1 吸引機
- 2 測定容器
- 3 スクリーン
- 4 フタ
- 5 真空計
- 6 風量調節弁
- 7 吸引口
- 8 コンデンサー
- 9 電位計

【図 1】



---

フロントページの続き

- (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 桂 大侍  
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 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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2011-154351(JP,A)  
特開2011-128611(JP,A)  
国際公開第2012/157713(WO,A1)  
特開2013-68948(JP,A)  
特開2014-98839(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00 - 9/16  
CAplus/REGISTRY(STN)