

(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

G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)G03G 9/08
G03G 9/083 4 6
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 敏
 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

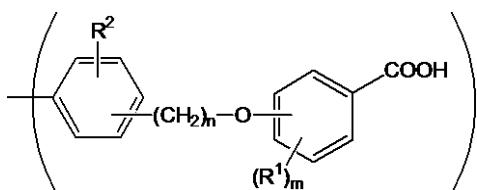
(54) 【発明の名称】トナー

(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】



10

式(1)

(式(1)において、

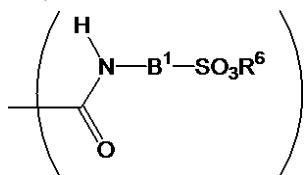
R¹は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、

R²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、R¹はそれぞれ独立して選択される。)、

20

【化2】



式(2)

(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、

10

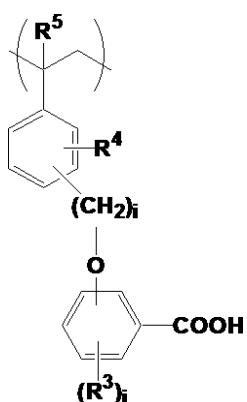
 B^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6又は12のアリール基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基は、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

【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)

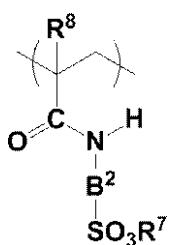
(式(3)において、

 R^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以下のアルコキシル基を表し、 R^4 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^5 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^3 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。)

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($\mu mol/g$)、トナー中における上記式(2)の構造Bの含有量をb($\mu mol/g$)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 $0.10 \mu mol/g$ 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】

トナーの摩擦帶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、より安定した帶電性の要求、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、帶電の立ち上がりが早く、帶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、帶電の立ち上がりが早く、帶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、環境変化による帶電量の変化も小さく、帶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、帶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帶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】

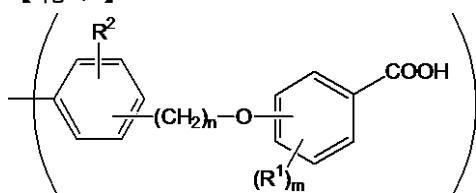
本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナーにより前記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

【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】



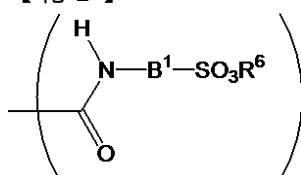
式(1)

【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以下のアルコキシル基を表し、R²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、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。)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。

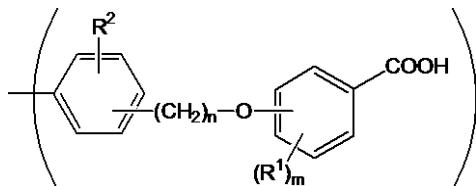
【発明を実施するための形態】

【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】



10

式(1)

【0016】

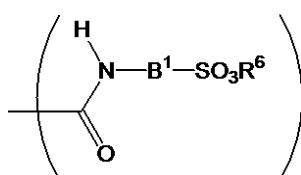
(式(1)において、R¹は、炭素数1以上18以下のアルキル基、又は、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基又は炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、mは0以上3以下の整数を表し、mが2又は3の場合、R¹はそれぞれ独立して選択でき、nは1以上3以下の整数を表す。)

で示される構造Aと、下記式(2)

【0017】

20

【化4】



式(2)

【0018】

(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。)

30

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帶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帶電量が安定することを見出し、本発明に至った。

【0019】

40

短い時間で充分な帶電量まで立ち上がる帶電の迅速性、初期から多数枚プリントアウト時にいたるまでの帶電の安定性、及び、高温高湿下での帶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帶電性能について、

(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】

50

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

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は、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ため、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。

10

【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。

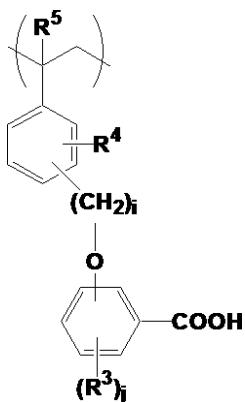
20

【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】



30

式(3)

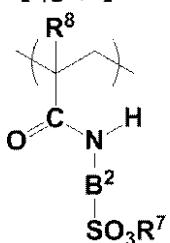
【0025】

(式(3)において、R³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、R⁴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、R⁵は、水素原子またはメチル基を示し、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、R³はそれぞれ独立して選択される。)

40

【0026】

【化6】



式(4)

【0027】

10

(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。

【0028】

20

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。

【0029】

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。

【0030】

30

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。

【0031】

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。

【0032】

40

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。

【0033】

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(

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 - プテンジオール、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、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール、トリペントエリスリトール、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antantriol、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

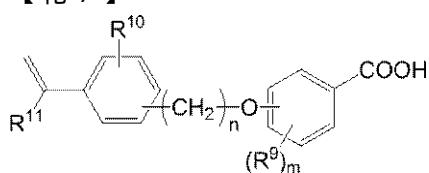
それらの中でも、特に、ビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が好ましく用いることができる。

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を含有する重合性单量体(式(5))並びに式(2)で示される構造を有する構造Bを含有する重合性单量体(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)

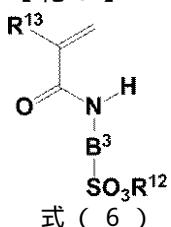
40

【0037】

(式(5)において、R⁹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、R¹⁰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、R¹¹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、R⁹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】

【化 8】



【0039】

(式(6)において、 $\text{R}^{1\sim 2}$ 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、 $\text{R}^{1\sim 3}$ 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のアルケン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルケ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。)

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。

【0040】

【表1】

| 重合性 単量体 | 構造式 | R^9 | R^{10} | R^{11} | 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

10

20

30

40

50

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、*n*-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、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものが使用できる。使用できる過酸化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、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作製する方法；

(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

10

20

30

40

50

かじめ導入しておく方法；
等が挙げられる。

【0047】

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。

【0048】

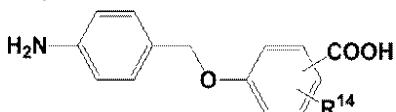
ポリエステル樹脂をビニル単量体によってハイブリッド化する方法としては公知の方法
が利用可能であり、(D)の方法として有効である。具体的には過酸化物系の開始剤によ
りポリエステルのビニル変性を行う方法、不飽和基を有するポリエステル樹脂をグラフト
変性してハイブリッド樹脂を作製する方法等が挙げられる。

【0049】

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。

【0050】

【化9】



式(7)

【0051】

(式(7)において、R¹⁴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。

【0052】

(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。

【0053】

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

【0054】

トナー中の含有量bが0.10 μmol/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、トナーに所望の帶電量を
与えることができるようになる。上記の範囲内であれば、帶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0.10μmol/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0.100μmol/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0.100μmol/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(μmol/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1g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(μmol/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(μmol/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(μmol/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(μmol/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(μmol/g)と構造Bの含有量(μmol/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(μmol/g)は、トナーの元素分析によって、トナー1g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1gあたりの構造Bの含有量(μmol/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（G P C）により算出した重量平均分子量が1000以上200000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100000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、スリープ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。20 上記の範囲の含有量であれば、トナー粒子中の分散性が良好となり、添加効果が十分に得られる。

【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、ポリブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、また、それらの樹脂を任意に結合させたハイブリッド樹脂。中でも以下のものがトナー特性の上で望ましく用いられる。スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂又はスチレン-メタクリル樹脂とポリエステル樹脂とを結合させたハイブリッド樹脂。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(Fe₃O₄)、三二酸化鉄(-Fe₂O₃)、酸化鉄亜鉛(ZnFe₂O₄)、酸化鉄銅(CuFe₂O₄)、酸化鉄ネオジウム(NdFe₂O₃)、酸化鉄バリウム(BaFe₁₂O₁₉)、酸化鉄マグネシウム(MgFe₂O₄)、酸化鉄マンガン(MnFe₂O₄)。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 kA/m (10 kエルステッド)印加での磁気特性は、抗磁力(H_c)が 1.6 kA/m 以上 12 kA/m 以下(20 エルステッド 以上 150 エルステッド 以下)、飽和磁化(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 Violet 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】

40

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。

【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、耐候性、OHT透明性、トナー中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。

10

【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59-6
 1842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処理しトナー粒子を得る方法；などが挙げられる。

20

【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。

30

【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搅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、搅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、搅拌装置として高速搅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

40

50

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。

【0084】

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、搅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。

【0085】

懸濁重合法において好適に用いることができる重合性单量体としては、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单量体を同様に用いることができる。10

【0086】

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、重合性单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、t e r t - ブチルアルコール、s e c - 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单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

【0087】

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单量体組成物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

【0088】

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

【0089】

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、重合性单量体100質量部に対し0質量部以上15.0質量部以下である。

【0090】

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帶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。

【0091】

50

20

30

40

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（D₁）が4nm以上500nm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、キャッシング防止剤、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、ボア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マイショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル溶液調製は、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也可能である。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/min

オーブン温度：40.0

試料注入量：0.10mL

【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】

10

20

30

40

50

<樹脂の酸価の測定方法>

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 トールビーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記 0.100 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。

【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

滴定モード：プランク滴定

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 / dmL

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 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 のトールビーカーに精秤し、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：

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】

<樹脂の水酸基価の測定方法>

10

20

30

40

50

水酸基価とは、試料1g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。

【0106】

特級無水酢酸25.0gをメスフラスコ100mLに入れ、ピリジンを加えて全量を100mLにし、十分に振り混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。

【0107】

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AT-510)を用いて求めることができる。1.00mol/L塩酸100mLを250mLトールビーカーに取り、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1.00mol/L塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

10

【0108】

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

20

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

滴定モード：プランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：80mL

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：30dE

30

終点判断微分値：50dE/dmL

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：4mV

データ採取滴定量：0.5mL

【0109】

本試験：

粉碎した測定サンプル2.00gを200mL丸底フラスコに精秤し、これに前記のアセチル化試薬5.00mL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。

40

【0110】

フラスコの口に小さな漏斗をのせ、97のグリセリン浴中にフラスコ底部1cm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、丸い穴を開い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。

【0111】

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1.00mL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10分間加熱する。放冷後、エチルアルコール5.00mLで漏斗およびフラスコの壁を洗う。

50

【0112】

得られたサンプルを 250 mL のトールビーカーに移し、トルエン / エタノール (3 : 1) の混合溶液 100 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。

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 ABC 型、AQF-100、G A-100 の一体型 株式会社ダイアインツルメンツ製) に導入し、重合体を燃焼ガス化し、そのガスを吸収液 (H_2O_2 、30 ppm 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 ICS 2000、カラム：ION PAC AS17、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 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 (μmol) 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 1 g 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单量体の構造分析>

構造 A 及び構造 B を有する重合体及び重合性单量体の構造は、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 AVATAR 360 FT-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 μm のアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製) を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製) を用いる。尚、測定は実効測定チャン
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、BIN 間隔を対数粒径に、粒径 BIN を 256 粒径 BIN 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「アーチャーチューブのフラッシュ」機能により、ア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 Tetra 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】

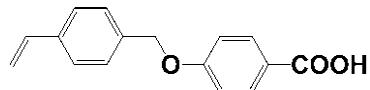
<化合物 5 A の合成例>

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】

10

【化10】



(化合物 5 A)

【0122】

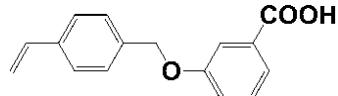
20

<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)

30

【0124】

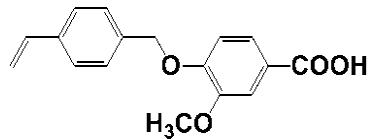
<化合物 5 C の合成例 >

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。

40

【0125】

【化12】



(化合物 5 C)

【0126】

50

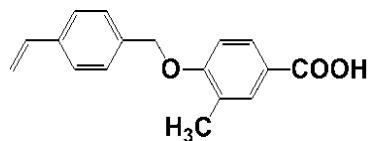
<化合物 5 D の合成例 >

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

. 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。

【0127】

【化13】



(化合物 5 D)

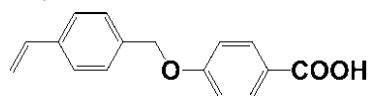
【0128】

<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 (AGC セイケミカル社製、商品名「CMS-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。

【0129】

【化14】

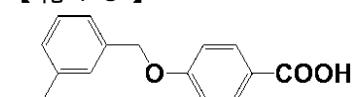


(化合物 5 E)

及び

【0130】

【化15】



の混合物

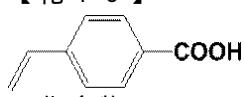
【0131】

<化合物 5 F >

比較例に用いる重合性单量体として、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。

【0132】

【化16】



(化合物 5 F)

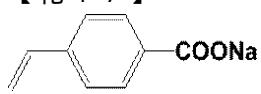
【0133】

<化合物 5 G >

比較例に用いる重合性单量体として、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。

【0134】

【化17】



(化合物 5 G)

【0135】

次に、式(6)で示される重合性单量体の製造例を以下に示す。

【0136】

<化合物 6 A >

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

10

20

30

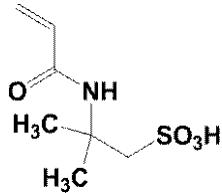
40

50

ルプロパンスルホン酸（化合物6A）を用いた。

【0137】

【化18】



(化合物6A)

【0138】

10

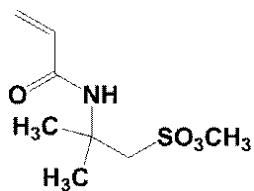
<化合物6Bの合成例>

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1500g、トリメチルオルトフォルメート2060g、p-ベンゾキノン1.50gを仕込み、80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5Lに加え、分散洗浄後、ろ過し、水2.5Lで2回洗浄を行った。得られた結晶を30で順風乾燥させた後、ヘキサン4Lで分散洗浄し、ろ過した。得られた結晶を30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6B）を1063gを得た。

【0139】

20

【化19】



(化合物6B)

【0140】

<化合物6C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788g、トリエチルアミン642g、テトラヒドロフラン4Lを仕込み、5

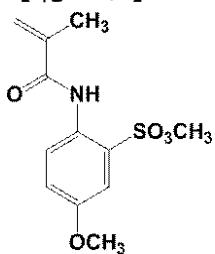
30

以下でメタクリル酸クロライド352gを15分かけて滴下した。5以下に保持したまま6時間攪拌させた。5以下に保持しながら反応混合物に濃塩酸800mL、水12.8Lを注加して分液し、有機層を2%塩酸6.4Lで洗浄してから、水6.4L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1680g、p-ベンゾキノン1.50gを仕込み、80で10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5Lに加え、分散洗浄後、ろ過し、水2.5Lで2回洗浄を行った。得られた結晶を30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5kg、移動相ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1）にて精製し、下記構造6C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6C）を383g得た。

40

【0141】

【化 2 0】



(化合物 6 C)

【0 1 4 2】

<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、以下の重合性单量体及び溶媒を混合し、重合性单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 | 8 8 . 0 部 | 20 |
| ・トルエン | 6 0 . 0 部 | |

この重合性单量体混合液に、トルエン 60.0 部と重合開始剤として *t* - ブチルパーオキシソプロピルモノカルボネート（日本油脂株式会社製、商品名パープチル 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 (μmol/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。

【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* - ブチルパーオキシソプロピルモノカルボネートの部数を、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、Mn は 2700、Mw は 5100 であった。

【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(μmol/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ット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20mmHg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34.5mgKOH/g、水酸基価7.8mgKOH/g、Mnは2400、Mwは4300であった。

20

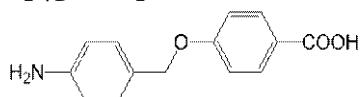
【0150】

30

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、1mol/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、1mol/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(μmol/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。

【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 *t e r t - プチルパ - 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、商品名パープチル I) 6 . 6 部の混合溶液を滴下した。110 度で 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、10 分間で滴下し、樹脂組成物を沈殿・晶析させた。得られた樹脂粉末を減圧下、90 度で乾燥し、比較用重合体 14 を得た。得られた比較用重合体 14 について、NMR 測定、酸価測定、GPC 測定することで重合体中の構造 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 14 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。
10

【0154】

< 比較例用重合体 15 の製造例 >

モノマー組成、混合比、重合開始剤の *t - プチルパ - オキシイソプロピルモノカルボネート* 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 14 の製造例と同様の方法で、比較例用重合体 15 を得た。比較例用重合体 15 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

【0155】

< 比較例用重合体 16 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 6 0 . 0 0 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

【0156】

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 *t e r t - プチルパ - 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、商品名パープチル I) 6 . 6 部の混合溶液を滴下した。60 度で 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、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 2 0 0 部で 2 回洗浄する。得られる樹脂粉末を減圧下、90 度で乾燥し、比較例用重合体 16 を得た。
30

【0157】

得られた比較例用重合体 16 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 16 の組成比並びに分子量について表 3 に示す。

【0158】

10

20

30

40

【表2】

| 重合体 | 式(5)で示される 重合性单量体 | | 式(6)で示される 重合性单量体 | | ビニル系 重合性单量体1 | | ビニル系 重合性重合体2 | | t-ブチルバーオキシ 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 |

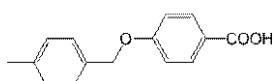
【0159】

10

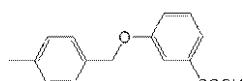
20

【表3】

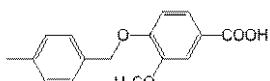
| 重合体 | 重合体 | 重合体中の構造A | | 重合体中の構造B | | | 分子量 | | 主鎖 |
|-----------|-----------------|----------|-----------------|----------|--------------|-----------------|-------|-------|--------|
| | 酸価 (mgKOH/g) | 構造 | 含有量 (μmol/g) | 構造 | 硫黄量 (wt%) | 含有量 (μmol/g) | Mw | Mw/Mn | |
| 重合体1 | 29.5 | 下記式(A-1) | 238.8 | 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 |



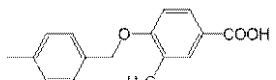
(A-1)



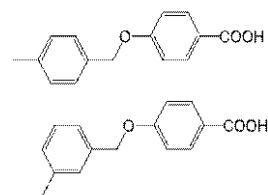
(A-2)



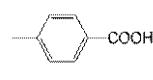
(A-3)



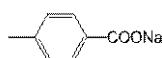
(A-4)



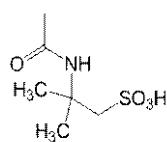
(A-5)



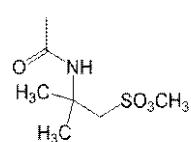
(A-6)



(A-7)



(B-1)



(B-2)



(B-3)

【0160】

<実施例1>

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プ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-Na₃PO₄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・テクニック社製)を用いて、11000rpmにて搅拌した。これに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液を58部添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む分散媒体1を得た。

10

20

30

40

50

| | |
|--------------------------------------------------------|-------|
| ・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11mgKOH/g、Mw:15500) | |
| ・重合体1 | 1.00部 |

これらを60℃に加温し、溶融、分散して单量体混合物とした。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、重合性单量体組成物1を調製した。

【0162】

上記分散媒体2に、上記重合性单量体組成物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、单量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ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Ca₃(PO₄)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、2μm以上、10μm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、BET200m²/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0.25μmのマグネタイト粉と、個数平均粒径0.60μm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1×10⁻²cm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%)。

10

20

30

40

50

【0167】

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、解碎した。その後、200メッシュの篩で分級して個数平均粒子径33μm、真比重3.53g/cm³、見かけ比重1.84g/cm³、磁化の強さ42Am²/kgのキャリアを得た。

【0168】

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50.0g計りとり、23、60%Rhの環境下で2日間放置した。その後、50ml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

【0169】

<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50.0g計りとり、50ml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

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

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

【0170】

<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50.0g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、50ml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(%) =

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

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

40

Dランク：15%以上

【0171】

<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70g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

【0172】

画像評価は、15 / 10%RH（低温低湿環境、以下LL環境と略すことがある）、32.5 / 90%RH（高温高湿環境、以下HH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、上記の様にして200枚出力する工程を繰り返し、最終的には4600枚の画像出力をを行い、以下の方法で評価を行った。

【0173】**(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Ds（%））と転写紙の白色度（平均反射率Dr（%））の差から、かぶり濃度（%）（=Dr（%）-Ds（%））を算出した。なお、白色度は、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（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。

【0174】**(2) 画像濃度安定性**

画像濃度は、カラー反射濃度計（X-RITE 404A manufactured by X-Rite Co.）で測定した。上記の画像出力試験において、1週間放置前後に、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。

【0175】**(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127μmである。画像の線幅をマイクロスコープVK-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（μm）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127μm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。

【0176】**(評価基準)**

- A：Lが0μm以上5μm未満。
- B：Lが5μm以上15μm未満。
- C：Lが15μm以上30μm未満。
- D：Lが30μm以上。

【0177】

<実施例2>

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 と同様にして製造し、トナー 2 を得た。

【0178】

< 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 と同様にして製造し、トナー 3 を得た。

【0179】

< 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 と同様にして製造し、トナー 4 を得た。 10

【0180】

< 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 と同様にして製造し、トナー 5 を得た。

【0181】

< 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 と同様にして製造し、トナー 6 を得た。

【0182】

< 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 と同様にして製造し、トナー 7 を得た。 20

【0183】

< 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 と同様にして製造し、トナー 8 を得た。

【0184】

< 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 と同様にして製造し、トナー 9 を得た。 30

【0185】

< 実施例 10 >

(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プ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。

【0186】

(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 - N a ₃ P O 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・テクニック社製）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 - C a C l ₂ 水溶液 5 2 部を添加し、C a ₃ (P O ₄) ₂ を含む分散媒体 2 を得た。 40

- ・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 C ₁ ₉ H ₃ ₉ C O O C ₂ ₀ H ₄ ₁ 、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 - プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 共重合体、酸価 1 1 m g K 50

O H / g、M w 1 4 8 0 0)

・重合体 7

1 . 0 0 部

これらを 6 0 に加温し、溶解・分散して单量体混合物とする。さらに 6 0 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 . 0 0 部を加えて溶解し、重合性单量体組成物 2 を調製した。

【 0 1 8 7 】

上記分散媒体 2 に、上記重合性单量体組成物 2 を投入した。6 0 で、窒素雰囲気とし、クレアミックスを用いて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分間攪拌し、重合性单量体組成物 2 を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 6 0 で 5 時間反応させてから、8 0 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 C a 3 (P O 4)₂ 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 1 0 を得、トナー粒子 1 0 に疎水性シリカ微粉体を外添することで、トナー 1 0 を得た。

【 0 1 8 8 】

< 実施例 1 1 >

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 1 5 : 3 を、キナクリドン (C . I . P i g m e n t V i o l e t 1 9) 、部数を 1 4 . 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 . 0 0 0 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 1 1 を得た。

【 0 1 8 9 】

< 実施例 1 2 >

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 . 0 0 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 1 2 を得た。

【 0 1 9 0 】

< 実施例 1 3 >

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

【 0 1 9 1 】

< 実施例 1 4 >

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

【 0 1 9 2 】

< 実施例 1 5 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 1 2 の重合体 1 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 と同様にして製造し、トナー 1 5 を得た。

【 0 1 9 3 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 において用いる重合体 1 を製造例 1 3 の重合体 1 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 と同様にして製造し、トナー 1 6 を得た。

【 0 1 9 4 】

< 実施例 1 7 >

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 | 1 2 0 0 . 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 | 4 7 5 . 0 部 |
| ・ テレフタル酸 | 2 5 0 . 0 部 |
| ・ 無水トリメリット酸 | 1 9 0 . 0 部 |
| ・ フマル酸 | 2 9 0 . 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 ツロフラスコに入れ、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、2 2 0 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、二軸式押出機で溶融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm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。

20

【0197】

<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) (μm) | 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 |

【0200】

10

20

30

【表5】

| | トナー | 飽和帶電量 (mC/kg) | 帶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】

【0 2 0 2】

- 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

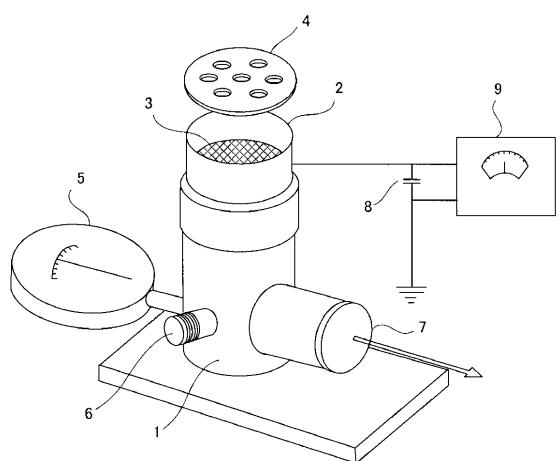
10

20

30

40

【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)

G 03 G 9 / 00 - 9 / 16
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)